

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**OPTIMIZACIÓN DE TECNOLOGÍAS
FOTOCATALÍTICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA
APLICADAS AL TRATAMIENTO DE RESIDUOS
LÍQUIDOS DE LABORATORIO**

ERICK DANILO TELLO RENDÓN

Las Palmas de Gran Canaria, Febrero de 2000

Título de la tesis:

***OPTIMIZACIÓN DE TECNOLOGÍAS FOTOCATALÍTICAS
DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADAS AL
TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS DE
LABORATORIO***

Thesis title:

***OPTIMIZATION AND APPLICATION OF
PHOTOCATALYTIC TECHNOLOGIES FOR TREATMENT
OF LIQUID HAZARDOUS LABORATORY WASTES***

“OPTIMIZATION AND APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC TECHNOLOGIES FOR THE TREATMENT OF LIQUID HAZARDOUS LABORATORY WASTES”

PhD. Erick Danilo Tello Rendón

February 2001

The generation of Hazardous wastes by the named “little producers” is a serious issue, not only for the amount of wastes they may produce but for the high potential pollution agent they could be. Besides, their different nature increases the price and makes more difficult its management. The Universities and Middle Educational Institutions, Research laboratories, little Industries, etc., can be grouped like “waste little producers”.

In this PhD Thesis are shown the results obtained after the application of conventional and advanced oxidation techniques for the treatment of liquid hazardous wastes originated by university educational laboratories.

Firstly the treatment was applied to wastes obtained from laboratory practices for the determination of Ammonium and Nitrite in Sea water. This wastes were treated using conventional and advanced oxidation techniques applying sunlight and artificial light UV. This methods diminished the Total Organic Carbon (TOC) between 70% and 80%, with better experiments results achieved by the Photo Fenton, for this chapter.

Sometimes this treatments do not reach the total mineralization of the sample (TOC reduction), then the high percentages of the TOC reduction not always means the complete detoxification of the wastes. So, it is necessary to apply Ecotoxicity tests like Inhibition test (*Phaeodactylum tricorutum*) and Bio-Luminescence test (*Vibrio fischeri*) to wastes before and after the oxidation treatments, in order to analyze the efficiency of the method, and also to prevent that the sample will be more toxic than the original waste.

In this project it has also been studied the degradation of Phenol in high and low concentrations using PhotoFenton and Photocatalysis with TiO_2 . With PhotoFenton achieved the best results obtained with this compound. For the Photocatalysis it was studied the effect of substrate-catalyst interaction and its influence in the degradation of the compound and it is also proposed a way to re-use the catalyst (TiO_2) with this techniques.

Finally the waste treatments used and conclusions obtained have an educational value as it teaches to the student a way to manage laboratory wastes, promotes research and development treatments *in situ* and promote a way to reduce expenses avoiding External Authorized Managers.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de esta tesis es la búsqueda de metodologías para la destrucción de residuos líquidos peligrosos, provenientes de laboratorios docentes universitarios, utilizando técnicas de oxidación convencional y fotocatalíticas.

Índice

OBJETIVO GENERAL	1
Capítulo 1: “LOS RESIDUOS PELIGROSOS, SU GESTIÓN Y TRATAMIENTOS”	
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. SOBRE LA GENERACIÓN DE RESIDUOS Y SUS EFECTOS	2
1.2. CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESIDUOS PELIGROSOS	4
1.3. QUE SON LOS RESIDUOS PELIGROSOS	4
1.4. LA LEGISLACION Y LOS RESIDUOS	
1.4.1. Legislación Europea en materia de residuos	5
1.4.2. Consideración Europea del Residuo Peligroso	8
1.4.3. RP y la Legislación Española	9
1.4.3.1. <u>Características de los Residuos Peligrosos</u>	11
1.4.3.2. <u>Productores de Residuos Peligrosos</u>	14
1.4.3.3. <u>El Gestor de Residuos y la legislación</u>	15
1.4.3.4. <u>Instrumentos económicos en la gestión de residuos peligrosos</u>	16
1.5. LOS PEQUEÑOS PRODUCTORES DE RESIDUOS PELIGROSOS	17
1.5.1. La problemática de los Pequeños Productores de RP	18
1.5.2. La Universidad como pequeño productor de residuos	19
1.5.2.1. <u>Los residuos peligrosos en la universidad</u>	20
1.6. TECNICAS DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS	22

1.6.1. Propiedades ideales de las técnicas de destrucción	26
1.6.2. Técnicas de oxidación para el tratamiento de residuos Peligrosos	26
1.6.2.1. <u>Oxidación con peróxido de hidrógeno (H₂O₂)</u>	27
1.6.2.2. <u>Oxidación con KMnO₄</u>	29
1.6.2.3. <u>Oxidación con Cloro</u>	31
1.6.2.4. <u>Oxidación con Ozono</u>	32
1.7. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAO)	34
1.7.1. Fotocatálisis Heterogénea	37
1.7.1.1. <u>Fotocatálisis y TiO₂</u>	39
1.7.2. Fotocatálisis y otros semiconductores	43
1.7.3. Fotocatálisis homogénea	45
1.7.3.1. <u>La reacción de Fenton</u>	48
1.7.3.2. <u>Proceso de Fenton fotoasistido o reacción de fotoFenton</u>	49
1.7.3.3. <u>Ventajas y desventajas de fotoFenton</u>	53
1.7.4. Otros fotométodos de oxidación avanzada	54
1.7.4.1. <u>H₂O₂ y UV</u>	54
1.7.4.2. <u>Ozono y UV</u>	55

Capítulo 2: “TÉCNICAS, MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES”

2. INTRODUCCION	58
2.1. TÉCNICAS DE ANALISIS	
2.1.1. Técnicas para la medida del Carbono Orgánico Total (COT)	59
2.1.1.1. <u>Medida del Carbono Total (CT)</u>	59
2.1.1.2. <u>Medida del Carbono Inorgánico (CI)</u>	59
2.1.1.3. <u>Medida del Carbono Orgánico Total (COT)</u>	60
2.1.1.4. <u>Medida del Carbono Orgánico no purgable (NPOC)</u>	60

2.1.2. Técnicas espectrofotométricas	61
2.1.2.1. <u>Instrumentos para espectroscopía</u>	63
2.1.2.2. <u>Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo</u>	64
2.1.2.3. <u>Espectrómetros con Transformada de Fourier (FTIR)</u>	65
2.1.3. Técnicas cromatográficas	68
2.1.4. Técnicas de Toxicología	71
2.2. REACTIVOS Y EQUIPOS	73
2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	76
2.3.1. Metodología	79
2.3.1.1. <u>Residuos y disoluciones en estudio</u>	80
2.3.1.2. <u>Calibración de la lámpara UV</u>	80
2.3.1.3. <u>Equipo de degradación fotocatalítica (TiO₂, fotoFenton) y técnicas de medición</u>	82

Capítulo 3: “TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA DETERMINACION DE AMONIO EN AGUA DE MAR”

3. INTRODUCCION	90
3.1. EL NH ₄ ⁺ COMO PARAMETRO QUÍMICO	90
3.2. ORIGEN Y DESCRIPCIÓN DE LOS RESIDUOS	
3.2.1. Métodos para la medición del amonio	92
3.2.2. Características químicas de la muestra	93
3.2.3. Descripción de los compuestos principales	
3.2.3.1. <u>Fenol</u>	94
3.2.3.2. <u>Nitroprusiato de Sodio</u>	95
3.2.3.3. <u>Citrato de Sodio</u>	95
3.3. TRATAMIENTO CON TÉCNICAS DE OXIDACION CONVENCIONAL	96
3.3.1. Tratamiento con KMnO ₄	
3.3.1.1. <u>Origen del KMnO₄ a utilizar</u>	97

3.3.1.2.	<u>Uso de los residuos de KMnO_4</u>	98
3.3.1.3.	<u>Efecto del KMnO_4 sobre los COV</u>	100
3.3.1.4.	<u>Adsorción de compuestos orgánicos en el MnO_2</u>	102
3.3.1.5.	<u>Uso de KMnO_4 sólido</u>	103
3.4.	TRATAMIENTO CON PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAO)	106
3.4.1.	Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2	
3.4.1.1.	<u>Blancos</u>	107
3.4.1.2.	<u>Efecto del pH y la concentración de TiO_2</u>	110
3.4.1.3.	<u>Efecto de la fotocatalisis con TiO_2 sobre los compuestos no-volátiles</u>	111
3.4.1.4.	<u>Efecto del KMnO_4 en la fotodegradabilidad de los compuestos no-volátiles de los residuos de amonio</u>	113
3.4.1.5.	<u>Efecto de la dilución en el pretratamiento con KMnO_4</u>	116
3.4.2.	Método de H_2O_2 / UV	117
3.4.3.	Método de fotoFenton	118
3.4.3.1.	<u>Efecto de la concentración del H_2O_2 y del Fe^{+2}</u>	119
3.5.	DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE LOS COMPONENTES INDIVIDUALES	123
3.5.1.	Degradación del nitroprusiato de sodio	125
3.5.2.	Aplicación del KMnO_4 al fenol y nitroprusiato de sodio	126
3.6.	FOTOCATÁLISIS Y FOTOFENTON SOLARES	127
3.7.	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE OXALATO EN EL TRATAMIENTO CON FOTOFENTON	128
3.8.	CONCLUSIONES	131

Capítulo 4: “TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA DETERMINACION DE NITRITOS EN AGUA DE MAR”

4. INTRODUCCION	134
4.1. SOBRE LOS NITRATOS Y NITRITOS	135
4.2. ORIGEN Y DESCRIPCION DE LOS RESIDUOS	138
4.2.1. Descripción de los reactivos principales en la mezcla de Residuos	
4.2.1.1. <u>N-(1-Naftil)-etilendiamina dihidrocloruro</u>	140
4.2.1.2. <u>Sulfanilamida</u>	141
4.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAO)	
4.3.1. Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	142
4.3.1.1. <u>Blancos</u>	142
4.3.1.2. <u>Puesta a punto de la fotocatalisis y TiO₂ con los residuos de nitritos</u>	144
4.3.2. Fotocatálisis homogénea – reacción de fotoFenton-	147
4.3.2.1. <u>Blancos</u>	147
4.3.2.2. <u>Puesta a punto de la reacción de fotoFenton</u>	148
4.3.2.3. <u>Otras variables para fotoFenton</u>	154
4.3.3. Uso de luz Solar para la reacción de fotoFenton	156
4.4. APLICACIÓN DE KMnO ₄ A LOS RESIDUOS DE NITRITOS	158
4.4.1. Uso del KMnO ₄ como tratamiento (pre o post) y su efecto en la fotodegradabilidad de los residuos de nitritos	160
4.5. DEGRADABILIDAD DE LOS COMPUESTOS INDIVIDUALES	
4.5.1. Tratamiento con Fotocatálisis y TiO ₂	163
4.5.2. Tratamiento con fotoFenton	164
4.5.3. Tratamiento con KMnO ₄	164
4.5.4. Pretratamiento con KMnO ₄ y fotoFenton	165
4.6. ANÁLISIS CON ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	166
4.7. CONCLUSIONES	169

Capítulo 5: “ANÁLISIS DE LA TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO”

5. INTRODUCCION	172
5.1. SOBRE LA TOXICOLOGIA	173
5.1.1. Toxicología ambiental	174
5.1.2. Ecotoxicología	175
5.1.3. Fundamentos y métodos para medición de la ecotoxicidad	176
5.2. BIOENSAYOS APLICADOS A LOS RESIDUOS DE LABORATORIO	
5.2.1. Bioensayo de inhibición con algas	179
5.2.2. Bioensayo de luminiscencia con bacterias	182
5.3. ANÁLISIS DE TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS DE AMONIO	
5.3.1. Bioensayo de inhibición	185
5.3.2. Bioensayo de luminiscencia	188
5.4. ANÁLISIS DE TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS DE NITRITOS	
5.4.1. Bioensayo de inhibición	192
5.4.2. Bioensayo de luminiscencia	195
5.5. CONCLUSIONES	199

Capítulo 6: “ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE FENOL EN ALTAS CONCENTRACIONES MEDIANTE LA REACCION DE FOTOFENTON”

6. INTRODUCCION	202
6.1. EL FENOL COMO MATERIA PRIMA Y DESECHO	202
6.2. POLIMEROS FENOLICOS - TANINOS -	204
6.3. TRATAMIENTO DEL FENOL CON FOTOFENTON	207
6.3.1. Los procesos avanzados de oxidación y el fenol	208

6.3.2. Degradación de fenol en altas concentraciones por fotoFenton	210
6.3.2.1. <u>Estudio FTIR de la degradación de la disolución fenol-5</u>	212
6.3.2.2. <u>Estudio del precipitado que se forma en la disolución de fenol-5</u>	214
6.3.3. Degradación de fenol en bajas concentraciones por FotoFenton	216
6.4. ACCION INTERMEDIOS DE REACCION DEL FENOL	222
6.4.1. Tratamiento de disoluciones de catecol con fotoFenton	222
6.4.2. Tratamiento de disoluciones de hidroquinona con FotoFenton	225
6.5. CONCLUSIONES	226

Capítulo 7: “TRATAMIENTO FOTOCATALITICO DE FENOL Y PROPILENGLICOL EN ALTAS CONCENTRACIONES MEDIANTE TiO₂/UV. REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR”

7. INTRODUCCION	230
7.1. FOTOCATALISIS DEL FENOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES	231
7.1.1. Fotocatálisis de fenol a 180 ppm de C	231
7.1.2. Fotocatálisis de fenol a 800 ppm de COT	234
7.2. LAVADO DEL CATALIZADOR PARA SU REUTILIZACION	240
7.3. ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR	245
7.3.1. Efecto del lavado del TiO ₂ en la degradación del fenol	248
7.3.2. Efecto de los radicales •OH dentro del proceso fotocatalítico	250
7.4. ESTUDIO DE LA DEGRADACION FOTOCATALITICA DEL 1,2-PROPILENGLICOL CON TiO ₂ Y LA REUTILIZACION DEL CATALIZADOR	259

7.4.1. Usos del propilenglicol	259
7.4.2. Tratamiento del 1,2- propilenglicol con fotocátalisis y TiO ₂	260
7.5. CONCLUSIONES	266

Capítulo 8: “ASPECTOS PEDAGÓGICOS DE LA APLICACIÓN DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO) A LA DESTRUCCIÓN DE RESIDUOS”

8. INTRODUCCION	270
8.1. SOBRE LOS RESIDUOS	271
8.2. EL EXPERIMENTO FOTOCATALÍTICO	272
8.2.1. Efecto de la fuente de radiación	274
8.2.2. Efecto de la adición de H ₂ O ₂	275
8.3. DEGRADACIÓN O MINERALIZACIÓN	277
8.4. CONCLUSIONES	278

SUMARIO DE CONCLUSIONES	280
--------------------------------	-----

BIBLIOGRAFIA	286
---------------------	-----

TABLAS

Tabla 1.1. Relación de directivas para la regulación comunitaria de la gestión de residuos	7
Tabla 1.2. Lista de algunos residuos considerados como peligrosos por la Unión Europea	9
Tabla 1.3. Lista de las condiciones para definir un residuo peligroso	13
Tabla 1.4. Sanciones según la ley en infracciones en el manejo de RP	17
Tabla 1.5. Actuaciones básicas en gestión de residuos de laboratorios universitarios o docentes	21
Tabla 1.6. Tratamientos físicos, químicos y biológicos más utilizados en la destrucción de residuos peligrosos	25

Tabla 1.7. Referencias de algunos grupos de compuestos ensayados con fotocátalisis	41
Tabla 1.8. Valores de BV, BC y eV de algunos semiconductores	44
Tabla 1.9. Algunos compuestos orgánicos ensayados con fotoFenton	50
Tabla 2.1. Tipos de espectroscopía	62
Tabla 2.2. Variables de las técnicas espectroscópicas	63
Tabla 2.3. Regiones del espectro infrarrojo	65
Tabla 2.4. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna	68
Tabla 2.5. Variables de la cromatografía	69
Tabla 2.6. Residuos de laboratorio utilizados y tratados	73
Tabla 2.7. Reactivos de laboratorio utilizados	73
Tabla 2.8. Material de laboratorio utilizado	74
Tabla 2.9. Equipo para realizar experimentos de fotocátalisis	75
Tabla 2.10. Equipos de laboratorio y de analítica	75
Tabla 3.1. Medida del carbono total, inorgánico y orgánico, de la disolución de MnO ₂ + muestra pretratada. (t = 4 hr de agitación)	103
Tabla 3.2. Resultados del COT para diferentes cantidades de KMnO ₄ a 20 ml de residuos de amonio	104
Tabla 3.3. Resumen de los blancos realizados a los residuos de amonio	107
Tabla 3.4. Reducción del COT (1 - [COT/COT ₀]) por fotocátalisis sobre los residuos de amonio, a diferentes valores de pH y concentraciones de TiO ₂	111
Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas de los Nitritos	135
Tabla 4.2. Resumen de los blancos realizados a los residuos de nitritos	144
Tabla 4.3. Resultados del COT para diferentes valores de pH	145
Tabla 4.4. Resultados de COT a diferentes valores de TiO ₂	146
Tabla 4.5. Resultados del COT para diferentes valores de pH	151
Tabla 4.6. Resultados del COT para diferentes valores de H ₂ O ₂	151

Tabla 4.7. Resultados del COT para diferentes valores de Fe^{+2}	152
Tabla 4.8. Resultados de las pruebas de fotoFenton con luz solar	156
Tabla 4.9. Resultados obtenidos aplicando KMnO_4 , fotocátalisis con TiO_2 y/o fotoFenton a los residuos de nitritos	160
Tabla 4.10. Tratamiento de los compuestos individuales, sulfanilamida y N-(1-naftil)-etilendiamina con fotocátalisis, fotoFenton y permanganato de potasio	164
Tabla 4.11. Resultados del pretratamiento KMnO_4 a los compuestos individuales y la posterior aplicación de fotoFenton	165
Tabla 4.12. Resumen de algunos trabajos de investigación que utilizan la técnica FTIR	167
Tabla 5.1. Descripción de Bioensayos que utilizan bacterias	177
Tabla 5.2. Descripción de Bioensayos que utilizan algas	178
Tabla 5.3. Descripción de distintos Bioensayos que utilizan Invertebrados	178
Tabla 5.4. Bioensayo de inhibición de los residuos de amonio sin tratar	186
Tabla 5.5. Bioensayo de inhibición de los residuos de amonio con KMnO_4	186
Tabla 5.6. Bioensayo de inhibición de los residuos de amonio utilizando KMnO_4 y fotoFenton	186
Tabla 5.7. Bioensayo de los residuos de amonio sin tratamiento	189
Tabla 5.8. Bioensayo de los residuos de amonio con KMnO_4 (relación 1:4)	189
Tabla 5.9. Bioensayo de los residuos de amonio pretratados con fotoFenton	189
Tabla 5.10. Bioensayo de los residuos pretratados con fotoFenton y oxalato	190
Tabla 5.11. Bioensayo de inhibición de los residuos de nitritos	193

Tabla 5.12. Bioensayo de inhibición de los residuos de nitritos con fotoFenton	193
Tabla 5.13. Valores de RLU de los residuos de nitritos, antes y después de los tratamientos aplicados	196
Tabla 6.1. Residuos fenólicos producidos en diferentes procesos industriales	203
Tabla 6.2. Proceso de fotoFenton seguido para la disolución fenol-1a	218
Tabla 6.3. Resultados de la reacción de fotoFenton aplicado a fenol-1b	220
Tabla 7.1. Fotocatálisis de fenol a 180 ppm de COT, uso 1 y reusos del TiO ₂	233
Tabla 7.2. Fotocatálisis de fenol a 800 ppm de COT(-uso 1-TiO ₂)	234
Tabla 7.3. Porcentaje de reducción del COT de una disolución de fenol a 800 ppm utilizando distintas concentraciones de catalizador	235
Tabla 7.4. Resultados del reuso del TiO ₂ en la disolución degradada de fenol	238
Tabla 7.5. Medida del COT y concentración de fenol de disoluciones de fenol, tratadas con fotocatálisis y TiO ₂	241
Tabla 7.6. Valores de las regiones espectrales de compuestos que contienen moléculas C=O	247
Tabla 7.7. Comparación de las vibraciones del fenol, a diferentes longitudes de onda, obtenidas cuando interacciona con la superficie del TiO ₂ (fig. 7.4)	258
Tabla 8.1. Medidas del COT para la muestra de p-nitrofenol antes y después de la fotocatálisis solar con TiO ₂	278

GRAFICAS

Gráfica 2.1. Irradiancia relativa vrs. Longitud de onda de la lámpara comercial HPA 8068, de 800W UV-A, ENCO, España	81
Gráfica 3.1. % de reducción del COT a diferentes relaciones volumen / volumen (ml residuos de amonio : ml residuos de KMnO_4)	99
Gráfica 3.2. Purga de una muestra de residuos de amonio durante 167 horas	112
Gráfica 3.3. Efecto de la concentración de H_2O_2 en la reducción del COT, de la muestra purgada-pretratada mediante fotoFenton	120
Gráfica 3.4. Efecto de la concentración de Fe^{+2} en la reducción del COT, de la muestra purgada-pretratada mediante fotoFenton	121
Gráfica 3.5. Efecto de los fotométrodos sobre las muestras purgada y purgada-pretratada de residuos de amonio	122
Gráfica 3.6. Fotocatálisis con TiO_2 de soluciones de 1,000 ppm de C de fenol, citrato y nitroprusiato de sodio	124
Gráfica 3.7. Aplicación de fotocatálisis, fotoFenton y UV/ H_2O_2 a una disolución de 1.000 ppm de nitroprusiato de sodio	125
Gráfica 3.8. Tratamiento de la muestra tratada de residuos de amonio con fotoFenton y fotoFenton con oxalato	130
Gráfica 4.1. Comparación de los métodos de Fotocatálisis con TiO_2 y fotoFenton en la reducción del COT de los residuos de nitritos	153
Gráfica 4.2. Porcentaje de reducción del COT obtenidos, para las distintas combinaciones de fotoFenton utilizadas en los residuos de nitritos	155

Gráfica 4.3. Comparación de los resultados obtenidos en la reducción del COT de los residuos de nitritos utilizando fotoFenton UV-lámpara y UV-Solar	157
Gráfica 4.4. % de reducción del COT a diferentes (v/v) Residuos de nitritos : KMnO_4 (cada pH es el resultante de la mezcla	159
Gráfica 4.5. Reducción del COT obtenido con fotocátalisis y fotoFenton con KMnO_4	161
Gráfica 4.6. ppm de COT después del pretratamiento con KMnO_4 , fotoFenton con oxalato y tratamiento final con KMnO_4	162
Gráfica 5.1. Cálculo del EC_{50} para cada una de las muestras de los residuos de amonio	187
Gráfica 5.2. Resumen de los bioensayos de luminiscencia realizados a los residuos de amonio antes y después de los tratamientos aplicados	191
Gráfica 5.3. Cálculo del EC_{50} para cada una de las muestras de los residuos de nitritos	194
Gráfica 5.4. Cálculo del EC_{50} de los residuos de nitritos antes y después de los tratamientos aplicados	197
Gráfica 6.1. Reducción del COT de la disolución de fenol-5 con fotoFenton	211
Gráfica 6.2. Porcentaje de COT en las disoluciones fenol-1a y fenol-1b	221
Gráfica 6.3. Porcentaje de reducción del COT de diferentes concentraciones de catecol (0,1, 0,5 y 1,0 g/l) e hidroquinona (1,0 g/l), al aplicar fotoFenton	223
Gráfica 7.1. Fotocatálisis de fenol a 180 ppm de COT, reuso del TiO_2	233
Gráfica 7.2. Reutilización del TiO_2 en fotocátalisis de fenol (800 ppm de COT)	236

Gráfica 7.3. Fotocatálisis con TiO_2 -marrón de la disolución de fenol-a	238
Gráfica 7.4. Fotocatálisis con TiO_2 de una disolución de 1,0 g/l de fenol, efecto del lavado del catalizador	244
Gráfica 7.5. Fotocatálisis de disoluciones de fenol de 0,1 g/l y 1,0 g/l utilizando 0,2 g/l de TiO_2	252
Gráfica 7.6. Fotocatálisis de disoluciones de fenol de 0,1 g/l y 1,0 g/l utilizando TiO_2 (0,2 g/l) y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,2 g/l)	253
Gráfica 7.7. Fotocatálisis de disoluciones de fenol 0,1 g/l y 1,0 g/l utilizando 0,2 g/l de H_2O_2 y 0,2 g/l de TiO_2	253
Gráfica 7.8. Concentración del ácido maleico, producido en los procesos fotocatalíticos descritos en las Gráficas 7.5, 7.6 y 7.7	254
Gráfica 7.9. Fotocatálisis con TiO_2 del propilenglicol (1 g/l) – efecto de la reutilización del catalizador -	261
Gráfica 7.10. Fotocatálisis con TiO_2 (0,2 g/l), $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,2 g/l cada uno), $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (0,2 g/l cada uno) de disoluciones de 1,2-propilenglicol de 0,1 g/l y 1,0 g/l	264
Gráfica 8.1. Recta de calibrado de la absorbancia UV-Visible del p-nitrofenol	272
Gráfica 8.2. Efecto de las condiciones experimentales en la eliminación del p-nitrofenol	274
Gráfica 8.3. Fotocatálisis con TiO_2 del p-nitrofenol utilizando distintas fuentes de luz	275
Gráfica 8.4. Efecto del H_2O_2 en la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol	276
FIGURAS	
Figura 1.1. Diagrama del proceso de clasificación de un residuo como peligroso	12
Figura 1.2. Métodos generales de tratamiento de residuos peligrosos	23

Figura 1.3. Intercambio electrónico en la superficie del catalizador	38
Figura 1.4. Mecanismo de la "catálisis fotogenerada"	46
Figura 1.5. Mecanismo de la "fotólisis catalizada"	46
Figura 2.1. Analizador de Carbono Orgánico Total, TOC-5000A, Shimadzu	61
Figura 2.2. Interferómetro de Michelson de fuente monocromática	66
Figura 2.3. Equipos de fotocatalisis utilizados	
Figura 2.3.A. Equipo de fotocatalisis con luz UV de lámpara de Xenón	77
Figura 2.3.B. Equipo de fotocatalisis con luz solar	78
Figura 2.4. Esquema celda para análisis muestras líquidas (CIRCLE = Standard Cylindrical Internal Reflectance Cell Liquid Analysis)	84
Figura 2.5. Vista extendida de una celda desmontable de infrarrojo	84
Figura 2.6. Dosificador de solvente 9010, Varian	85
Figura 2.7. Sistema de bombeo de alta presión para paso de fase móvil por columna cromatográfica	86
Figura 3.1. Molécula del fenol	94
Figura 3.2. Molécula del nitroprusiato de sodio	95
Figura 3.3. Molécula del citrato de sodio	96
Figura 4.1. Molécula de la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro	140
Figura 4.2. Molécula de la Sulfanilamida	141
Figura 4.3. Espectros obtenidos de la degradación mediante fotoFenton de los residuos de la determinación de nitritos en agua de mar. t = 0, 120 y 180 min	168
Figura 6.1. Estructuras de algunos taninos	206
Figura 6.2. Espectro Infrarrojo de la degradación de la disolución de fenol-5, comparado con los espectros del catecol y la hidroquinona	213

Figura 6.3. Espectro de los sólidos de la disolución de fenol-5, comparado con el espectro del ácido tánico, y los sólidos obtenidos del catecol y pirogalol	215
Figura 6.4. Espectro Infrarrojo de la disolución de catecol a 2,5 g/l	224
Figura 6.5. Mecanismo de la degradación del fenol en altas concentraciones con fotoFenton	226
Figura 7.1. Espectros del TiO ₂ del proceso de degradación del fenol a 1,0 g/l	246
Figura 7.2. Espectros de la superficie del TiO ₂ en experimentos con ácido fórmico y fenol	249
Figura 7.3. Espectro de la superficie del TiO ₂ en la degradación de fenol (1,0 g/l) con los sistemas TiO ₂ , TiO ₂ -S ₂ O ₈ ²⁻ y TiO ₂ -H ₂ O ₂	256
Figura 7.4. Espectro IR de la superficie del TiO ₂ impregnado con fenol (1,0 g/l)	257
Figura 7.5. Molécula del propilenglicol	259
Figura 7.6. Espectros de reflectancia (Unidades Kubelka-Munk) de la disolución de propilenglicol a diferentes tiempos de reacción	262
Figura 7.7. Espectros IR de la superficie del TiO ₂ en la fotocatalisis del propilenglicol – efecto del lavado del catalizador -	263
Figura 7.8. Espectro IR del TiO ₂ después de la fotocatalisis del 1,2-propilenglicol	265

DIAGRAMAS

Diagrama 2.1. Procedimiento experimental para los tratamientos fotocatalíticos realizados a distintas muestras	79
Diagrama 2.2. Diagrama de flujo del equipo Shimadzu TOC-5000A	83
Diagrama 2.3. Procedimiento de medición de la toxicidad	86
Diagrama 3.1. Efecto del aire (burbujeo) sobre los COV de los residuos de amonio	100

Diagrama 3.2. Efecto del KMnO_4 sobre los COV de los residuos de Amonio	101
Diagrama 3.3. Fotocatálisis, $\text{pH}=3$ y $\text{TiO}_2 = 6 \text{ g/l}$, a la muestra purgada de residuos de amonio	113
Diagrama 3.4. Efecto del KMnO_4 , sobre los compuestos no-volátiles de la muestra purgada de residuos de amonio	114
Diagrama 3.5. Fotocatálisis, de la muestra purgada-pretratada con KMnO_4 , de residuos de amonio	115
Diagrama 3.6. Tratamiento para la oxidación de los residuos de amonio	129
Diagrama 5.1. Relación de la toxicología	173
Diagrama 5.2. Diagrama de flujo del bioensayo de inhibición con algas	180
Diagrama 5.3. Bioensayo de luminiscencia utilizando el Microtox [®]	184
Diagrama 6.1. Degradación de disolución de fenol-1a , filtrando y renovando reactivos de fotoFenton	217
Diagrama 6.2. Procedimiento fotoFenton aplicado a la disolución de fenol-1b .	219
Diagrama 7.1. Reutilización del catalizador en disoluciones de 200 ppm de COT a partir de fenol	232
Diagrama 7.2. Reutilización del catalizador en la disolución final sin TiO_2 de la disolución de 800 ppm de COT a partir de fenol	237
Diagrama 7.3. Proceso de degradación de disoluciones de fenol y lavado del catalizador	242

LOS RESIDUOS PELIGROSOS, SU GESTIÓN Y TRATAMIENTOS

1. INTRODUCCIÓN.

Dentro del amplio espectro de temas relacionados con la salud y la protección del Medio Ambiente los residuos ocupan un lugar principal. El problema de los residuos surge desde los tiempos en los que los seres humanos comenzaron a congregarse en poblados y aldeas. La acumulación de residuos llegó a ser una consecuencia de esta nueva forma de vida, de forma que la falta de planes para su gestión en épocas pasadas y aún actuales, ha dado y sigue dando lugar a muchos problemas sociales, tales como la reducción de la calidad de vida de la población y enfermedades que en muchos casos degeneraron en epidemias virulentas.

La contaminación del aire y del agua ha sido atribuida también a la gestión inapropiada de los residuos, y aunque la Naturaleza tiene capacidad de diluir, extender, degradar, absorber o de otra forma reducir el impacto de los residuos no deseados en la atmósfera, en las vías fluviales y en la tierra, se han generado importantes desequilibrios ecológicos allí donde se ha excedido la capacidad de asimilación natural de esta.

El desarrollo de la tecnología por parte del hombre le proporciona grandes beneficios, pero también surgen los problemas asociados a la evacuación de los residuos resultantes [1].

1.1. SOBRE LA GENERACIÓN DE RESIDUOS Y SUS EFECTOS.

Se entiende como **Generación de residuos** a “las actividades en las que los materiales son identificados como sin ningún valor adicional, y son vertidos o son recogidos para la evacuación” [1].

Hasta hace poco tiempo las políticas gubernamentales no prestaban especial atención a los residuos y apenas se tomaban medidas respecto a éstos. Muchas veces la norma era desprenderse del residuo y confiar en la aparente inagotabilidad de las posibilidades naturales de recuperación.

En el caso de las industrias, a medida que fueron desarrollándose fueron produciéndose casos de exposición a sustancias tóxicas fuera del ámbito laboral y a través de distintas vías medioambientales. Inicialmente fueron compuestos inorgánicos como el plomo y el mercurio, y luego los productos orgánicos sintéticos. Pese a que el progreso tecnológico ha proporcionado nuevos productos que han mejorado la calidad de vida de la población, es característico de este tipo de progreso el avanzar a mayor velocidad que la de nuestro propio conocimiento sobre sus consecuencias y lo que éstas significan, produciéndose errores más por ignorancia que por negligencia [2].

Los residuos peligrosos pueden producirse por diversas causas, a continuación se mencionan algunas de las más comunes en el ámbito industrial:

1. Por la caducidad de productos, que son rechazados sin proceder a analizar si conservan o no intactas sus propiedades originales.
2. Materiales o productos que se han deteriorado accidentalmente (vertidos).
3. Sustancias que han perdido parte de sus características requeridas.
4. Residuos procedentes de procesos habituales de laboratorio.
5. Productos en desuso, que no son utilizados ahora porque resultan inadecuados [3].

Distintos sectores sociales, tanto públicos como privados demandan actividades tendentes a minimizar los perjuicios medio ambientales de los procesos productivos e industriales. Así el tratamiento de los residuos es un

tema trascendental dentro de la gestión ambiental. Es por ello que el establecimiento de leyes y sistemas de regulación son necesarios para todos los tipos de residuos que se generen, de lo que se deduce que la gestión de los residuos se convierte en una parte integrante en el desarrollo y la economía de los países.

1.2. CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESIDUOS PELIGROSOS.

El problema de los residuos peligrosos se ha agravado considerablemente en los últimos años, como se mencionó antes, debido al gran crecimiento que ha experimentado la industria y en particular la industria química. El tema es conflictivo, no sólo por propia complejidad técnica sino también por los aspectos económicos del mismo, ya que todas las medidas que se tomen en dicho campo afectan, de una parte a las actividades económicas de quienes los producen y de otra a los intereses públicos. En ocasiones hay una notable discrepancia entre los requerimientos legales y los medios técnicos disponibles para enfrentarse a ellos, por lo que será necesario desarrollar nuevos tratamientos y métodos de operación en los próximos años. En este sentido es interesante indicar que la solución que se tome depende en gran medida de las circunstancias particulares de cada país, por ejemplo, las estructuras constitucionales, la situación legal, densidad de población, condiciones climáticas, geológicas, etc. [4].

1.3. QUÉ SON LOS RESIDUOS PELIGROSOS.

El concepto de **residuo tóxico y peligroso**, viene siendo utilizado desde los años 70 en EEUU, donde aparecieron iniciativas legales para su regulación. A estos residuos se les llamaba “residuos industriales especiales o residuos químicos”.

La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de Norte América (EPA), tardó casi cuatro años en promulgar las primeras regulaciones que definieron los residuos tóxicos tras la aprobación de la primera ley nacional sobre el tema. En ella se definían los residuos peligrosos como *residuos o combinación de residuos que presentan un determinado peligro ya sea actual o potencial para la salud humana o para otros organismos vivos, debido a alguno de los cuatro motivos genéricos siguientes:*

- a. No degradabilidad y persistencia en el lugar de vertido,*
- b. Posibilidad de efectos nocivos por efecto acumulativo,*
- c. Posibilidad de sufrir transformaciones biológicas con agravamiento de sus efectos,*
- d. Contenido elevado en componentes letales.*

Debe destacarse que los principales problemas de los residuos peligrosos van asociados a su naturaleza tóxica a largo plazo, y a la incapacidad del medio ambiente para asimilarlos completamente [1, 8].

1.4. LA LEGISLACIÓN Y LOS RESIDUOS.

1.4.1. Legislación Europea en materia de residuos.

El origen del ordenamiento jurídico europeo comunitario se encuentra en los tratados y protocolos concluidos por el acuerdo de todos los Estados miembros.

El primer programa de acción comunitaria sobre el medio ambiente se aprueba en 1973, no obstante, se ha de recurrir al artículo 235 del tratado de la Unión Europea, establecido para los casos de imprevisión, para crear el derecho derivado en esa materia y cuyos actos han de ser aprobados por

unanimidad. La modificación más importante a los tratados se produce con la aprobación del Acta Única Europea, que hace referencia expresa al medio ambiente y dicta la toma de decisiones por mayoría cualificada, en determinados casos.

La Directiva 75/442 del Consejo Europeo de 15 de julio de 1975, fue la primera dictada por la Unión Europea relativa a la gestión de los residuos, donde se consideraba que:

“una disparidad entre las disposiciones ya aplicables o en período de preparación en los diferentes Estados miembros en lo relativo a los residuos puede crear unas condiciones de competencia desiguales y tener, por consiguiente, una incidencia directa en el funcionamiento del mercado común; además que convendrá proceder en este ámbito a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros, así como también que cualquier regulación en materia de gestión de residuos debe tener como objetivo esencial la protección de la salud del hombre y del medio ambiente contra los efectos perjudiciales causados por la recogida, el transporte, el tratamiento, el almacenamiento y el depósito de los residuos” [5].

En la anterior Directiva también se da, a nivel europeo, la primera definición de **residuo** que se entendía como *“cualquier sustancia u objeto del cual se desprenda su poseedor o tenga la obligación de desprenderse en virtud de las disposiciones nacionales en vigor”*. A partir de esta primera Directiva comunitaria, se han realizado muchas más en materia de residuos.

En la Tabla 1.1, se observan algunas de las principales normativas de regulación comunitaria sobre residuos y su gestión.

Tabla 1.1. *Relación de directivas para la regulación comunitaria de la gestión de residuos*

75/442	Relativa a la gestión de los residuos en general
76/431	Relativa a crear un Comité en materia de gestión de residuos
78/319	Relativa a la gestión de los residuos tóxicos y peligrosos
75/439	Relativa a la gestión de aceites usados
76/403	Gestión de policlorobifenilos y policloroterfenilos
78/176	Residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio
86/278	Protección del medio ambiente (suelos y lodos de depuradora)
84/631	Control del traslado fronterizo de residuos tóxicos y peligrosos
82/279	Que modifica la Directiva 84/631
91/157	18/03/91, sobre pilas y acumuladores con sustancias peligrosas
93/86	Adaptación del progreso técnico de la normativa 91/157
91/156	Directiva sobre la gestión y clasificación de los residuos
91/689	12/12/91, relativa a los residuos peligrosos (RP)
91/692	23/12/91, sobre la aplicación de directivas de medio ambiente
94/31	Del 27/06/1994, que modifica la Directiva 91/689 de RP
94/904	Lista de los residuos peligrosos según la normativa 91/689
94/67	Sobre la incineración de residuos peligrosos
96/59	Relativa a la regulación para la UE de los PCB y PCT
1999/31	Directiva relativa al vertido de residuos

Fuente: Ref. 6, 7, 8.

Las anteriores directivas se refieren a los apartados más importantes sobre los residuos peligrosos dentro de la Unión Europea. Se citan éstas porque son relativas al tema de este trabajo de investigación.

1.4.2. Consideración Europea del Residuo Peligroso.

La Directiva 91/156 del 18/03/1991 de la Unión Europea, modificó a la 75/442, basándose en *“que para hacer más eficaz la gestión de los residuos en la Comunidad, es necesario disponer de una terminología común y de una definición de residuos para alcanzar un alto nivel en la protección del medio ambiente”*, por lo que clasifica a los residuos en dos únicas modalidades: *“residuos en general y residuos peligrosos”* [9].

En la normativa 78/319 sobre residuos tóxicos y peligrosos que elaboró la Unión Europea, se define al **“residuo tóxico o peligroso** como *cualquier residuo contenido o contaminado por sustancias o materiales de tal naturaleza que, en ciertas cantidades y concentraciones, constituyen un riesgo para la salud o el medio ambiente”*, esta definición se modificó en la Directiva 91/689 y lo cambia por el término **“residuo peligroso” (RP)**.

La anterior Directiva presenta en su anexo III, un listado de residuos peligrosos (de naturaleza química principalmente) elaborado con la información proporcionada por cada uno de los países miembros; dicho listado es revisado y actualizado periódicamente, con el objetivo de poseer un mismo criterio comunitario acerca de los RP, sus tratamientos y/o destinos [6, 10].

En la siguiente tabla se puede apreciar un pequeño listado de algunos de los compuestos considerados como RP:

Tabla 1.2. *Lista de algunos residuos considerados como peligrosos por la Unión Europea.*

Arsénico y sus compuestos	Selenio y sus compuestos
Cadmio y sus compuestos	Carbonilos de metales
Berilio y sus compuestos	Mercurio y sus compuestos
Compuestos ácidos y/o básicos utilizados en el tratamiento y acabado superficial de metales	Plomo y sus compuestos
Fenol y sus compuestos	Compuestos de cromo hexavalente
Isocianatos	Antimonio y sus compuestos
Disolventes clorados	Cianuros orgánicos e inorgánicos
Biocidas y compuestos fitofarmacéuticos	Otros compuestos organohalogenados (excluidos compuestos poliméricos inertes).
Compuestos farmacéuticos	Disolventes orgánicos
Éteres	Materiales alquitranados de refino y residuos alquitranados de destilación
Polvo y fibras de asbestos	Materiales Químicos de laboratorio no identificables y/o nuevos compuestos de efecto ambiental desconocido
Teluro y sus compuestos	Compuestos de cobre solubles
Hidrocarburos policíclicos aromáticos cancerígenos	Peróxidos, cloratos y percloratos

Fuente: Ref. 6, 10.

1.4.3. RP y la Legislación Española.

La Legislación Española posee en su estructura Leyes (Generales y Básicas), Reales Decretos y otras figuras legales, en las que se establecen

acciones para la prevención, producción y manejo de residuos. España, como el resto de países comunitarios, debe ir adaptando sus legislaciones, normativas y actuaciones a las disposiciones de la Unión Europea, cumpliendo así con los principios de utilizar un mismo lenguaje y facilitar la movilidad entre los mismos países que la integran.

En el año de 1986, se publicó en España la Ley 20/1986 del 14 de Mayo **Ley General Básica de RTP**, aprobada con el Real Decreto 833/1998 del 20 de Julio; en esta Ley se consideraba como **Residuos Tóxicos y Peligrosos** a *“aquellos materiales sólidos, pastosos, líquidos, así como los gaseosos contenidos en recipientes que, siendo resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor destine al abandono y contengan en su composición, una serie de sustancias contenidas en esta ley, en cantidades o concentraciones tales que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente”* [12].

Debido a la publicación de la Directiva 91/156 del 18/03/1991, España comenzó a prepararse para el cambio de su legislación y la adaptación a la estructura solicitada por la anterior normativa, por lo que el 17 de Febrero de 1995, fue aprobado en Consejo de Ministros, el *“Plan Nacional de Residuos Peligrosos”* realizado por el Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. Con vigencia hasta el año 2000, este plan incorpora las prioridades y criterios establecidos por la Unión Europea, en particular lo contenido en la Directiva 91/689, relativa a los RP en la que se establece la obligatoriedad, por parte de las autoridades competentes en España, de formular planes de gestión para estos residuos basándose en la lista de los residuos peligrosos publicada por la Unión Europea.

Los objetivos del anterior plan en España, son los de conseguir una reducción progresiva del volumen de residuos peligrosos en el mismo lugar en que son generados, y de permitir un correcto tratamiento a aquellos otros

residuos cuyo origen y tipología hace, hoy por hoy, inviable su eliminación en el mismo lugar de su producción. El gobierno español se compromete a financiar proyectos, aportar recursos presupuestarios, potenciar las actuaciones de las comunidades autónomas y transponer la normativa comunitaria a la legislación básica, siendo importante en todo esto la participación social [11].

El 22/04/1998, se publicó la Ley 10/1998 de 21 de Abril, aprobada por el real decreto 952/1997, en la que se cambia el concepto de Residuo Tóxico y Peligroso a **Residuo Peligroso**, definiéndose como *“aquellos que figuren en la lista de residuos aprobada en el Real Decreto 952/1997, así como los recipientes y envases que los hayan contenido. Los que hayan sido calificados como peligrosos por la normativa comunitaria y los que pueda aprobar el gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en convenios internacionales de los que España sea parte”* [9]. Con esta nueva Ley en vigencia, se está en sintonía con las normativas 91/689 y 94/904 y el cumplimiento y actualización del listado de los residuos peligrosos, en España y en la Unión Europea.

1.4.3.1. Características de los Residuos Peligrosos.

La actual ley 10/1998 de 21 de Abril sustituye a la ley 20/1986 de 14 de Mayo, sin embargo la ley vigente no hace cambios importantes a la anterior ley. En lo referente a la generación de residuos, contempla la fase previa de su generación, regula las actividades de los productores, importadores y adquirientes intracomunitarios. En general lo establecido en esta ley se entiende sin perjuicio de lo establecido en la ley anterior, por lo que algunos lineamientos, que son de carácter medioambiental, no los modifica y los sigue utilizando [9].

Para la identificación de un residuo peligroso, la legislación española [12] proporciona diferentes métodos de caracterización aprobados por la Directiva Europea 84/449. En la Figura 1.1 se presenta un diagrama que se puede aplicar para la identificación de los RP [13]:

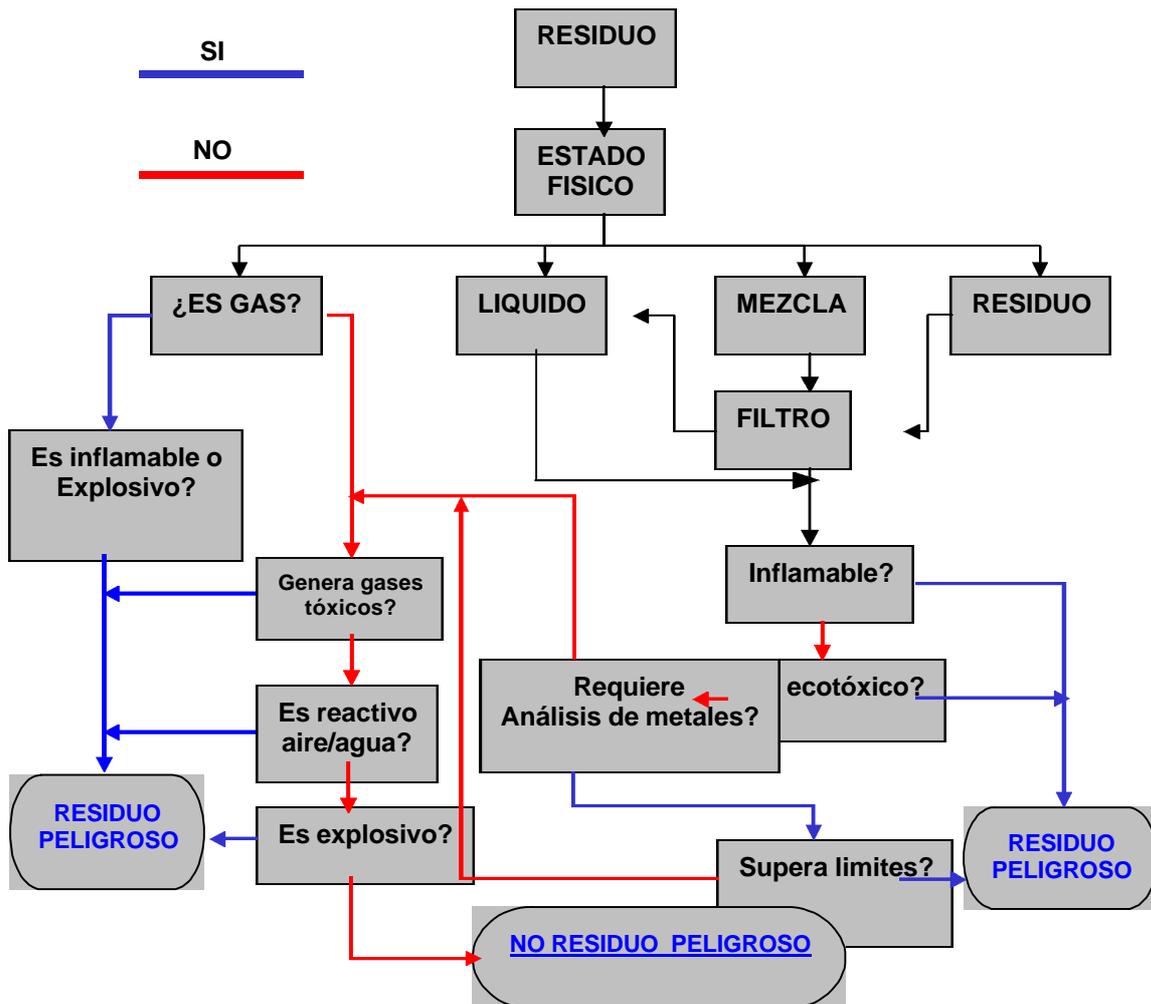


Figura 1.1. Diagrama del proceso de clasificación de un residuo como peligroso.

En la siguiente tabla se detallan las condiciones que caracterizan a los RP presentadas en el anterior diagrama:

Tabla 1.3. Lista de las condiciones para definir un residuo peligroso.

CONDICIÓN	CARACTERÍSTICA
Explosivo	Explota bajo el efecto de una llama o es sensible a golpes o fricción.
Inflamables	<ul style="list-style-type: none"> - Fácilmente Inflamables: sólidos, líquidos o gaseosos al entrar en contacto con agua, aire o con una leve fuente de ignición. - Inflamables: con un punto de destello > a 21°C y < a 55°C - Altamente Inflamables: con un punto de destello < a 0 °C y ebullición < a 35°C - Comburentes: en contacto con los inflamables generan una reacción exotérmica.
Tóxicos	<ul style="list-style-type: none"> - Tóxicos: provocan riesgos graves, agudos o crónicos - Muy Tóxicos: además de lo anterior, pueden generar la muerte.
Corrosivos	Provocan una acción destructiva sobre los seres vivos.
Irritantes	Sustancias no corrosivas que provocan una reacción inflamatoria.
Nocivos	Sustancias que pueden entamar riesgos de gravedad limitada.
Cancerígenos	Sustancias que pueden provocar cáncer o aumentar su frecuencia.
Teratógenos	Sustancias que pueden provocar lesiones en el feto durante su desarrollo intrauterino.
Mutagénicos	Provocan alteraciones genéticas a nivel celular.
Ecotóxicos	Que presentan riesgos inmediatos para el medio ambiente, este efecto se determina por realización de bioensayos.

Fuente: [3,12]

1.4.3.2. Productores de Residuos Peligrosos.

De los anteriores párrafos se deriva la clasificación de los productores de RP, que se basa en la cantidad de residuos que estos generan o importan.

Por lo que así tendríamos a los:

- **Grandes Productores** de RP, los que producen o importan cantidades superiores a los 10.000 kilogramos al año.

- **Pequeños Productores** de RP, los que producen o importan menos de 10.000 kilogramos al año o bien, y en atención al riesgo que para la salud humana, los recursos naturales y el medio ambiente represente el residuo peligroso producido, se podrá denegar o autorizar su funcionamiento por parte del organismo de gobierno responsable, aunque estos productores no alcancen o superen la cuantía señalada [12].

Los Grandes y Pequeños Productores de RP deben cumplir, según la Ley 10/1998 de 21 de Abril, con las siguientes obligaciones comunes:

- a) Separar adecuadamente y no mezclar los residuos peligrosos, evitando particularmente aquellas mezclas que supongan un aumento de su peligrosidad o dificulten su gestión.
- b) Envasar y etiquetar los recipientes que contengan residuos peligrosos en la forma que reglamentariamente se determine.
- c) Llevar un registro de los residuos peligrosos producidos o importados y destino de los mismos.

- d) Suministrar a las empresas autorizadas para llevar a cabo la gestión de residuos la información necesaria para su adecuado tratamiento y eliminación.
- e) Presentar un informe anual a la Administración Pública competente en el que se deberán especificar, como mínimo, cantidad de residuos peligrosos producidos o importados, naturaleza de los mismos y destino final.
- f) Informar inmediatamente a la Administración Pública competente en caso de desaparición, pérdida o escape de residuos peligrosos [9].

1.4.3.3. El Gestor de Residuos y la legislación.

Existen muchos casos, en que los productores de residuos carecen de sistemas o mecanismos para la eliminación de sus propios residuos generados, por lo que deben recurrir a la gestión de éstos mediante un tercero. En estos casos la legislación Española [9, 12] define la figura del **Gestor de Residuos** como:

- a) Las personas físicas o jurídicas que, no siendo productores realicen actividades de gestión de residuos peligrosos.
- b) Los productores respecto a sus propios residuos, cuando realicen actividades de gestión de los mismos.
- c) Los productores cuando realicen operaciones de gestión con residuos procedentes de otros productores o gestores.
- d) Las personas o entidades que realicen actividades de recogida y almacenamiento de residuos peligrosos deberán llevar un registro documental.
- e) Las personas o entidades que realicen actividades de recogida, almacenamiento, valorización o eliminación de residuos peligrosos deberán establecer medidas de seguridad, autoprotección y plan de

emergencia interior para prevención de riesgos, alarma, evacuación y socorro.

Como se dijo anteriormente, de no poseer las facilidades de eliminación o gestión propia, los productores pueden, por medio de esta figura, “gestionar y eliminar” residuos que no pueden ser tratados por ellos mismos. Recurrir a un Gestor Autorizado conlleva un coste económico considerable, pero muchas veces es la única alternativa que se tiene [14, 15].

1.4.3.4. Instrumentos económicos en la gestión de residuos peligrosos.

Con la propia gestión de los residuos generados o la contratación de un gestor autorizado, deben tenerse en cuenta las infracciones que advierte la ley al no cumplir con una adecuada gestión de los RP, los tres tipos de infracciones son:

1. **Infracciones muy graves:** Se considera infracción grave el ejercicio de una actividad descrita en la ley sin previa autorización, así como el abandono, vertido o eliminación incontrolada de residuos peligrosos, ocultar información o alterar datos para la obtención de permisos ante entidades administrativas, adquirir productos prohibidos entre países de la Unión Europea, no realizar operaciones de limpieza y recuperación cuando un suelo haya sido declarado como contaminado, mezclar residuos peligrosos entre sí, etc.
2. **Infracciones graves:** la diferencia con las muy graves es que estas infracciones sancionan también la falta de fianza o garantía, salida o entrada de residuos a países comunitarios sin la respectiva autorización, la obstrucción de la actividad inspectora y la falta de etiquetado correcto.

3. **Infracciones leves:** pueden ser entregar con retraso la información requerida por las autoridades, los descuidos u omisiones de colaboración con la Administración, diferencias entre lo enviado y lo consignado y no tener al día los registros de entrada de operaciones y autoinspección.

Las sanciones aplicables al incurrir en las anteriores faltas, son:

Tabla 1.4. Sanciones según la ley en infracciones en el manejo de RP.

SANCIÓN	MULTA	CLAUSURA	REVOCACION
INFRACCIÓN			
LEVE	Hasta 1.000.000 de ptas.	Clausura temporal o parcial	Apercibimiento
GRAVE	1.000.001 hasta 50.000.000 ptas.	Inhabilitación temporal	Por un tiempo hasta de 1 año
MUY GRAVE	50.000.001 hasta 200.000.000 ptas.	Temporal o definitiva, total o parcial	No inferior a 1 año ni superior a 1

Fuente: [9]

1.5. LOS PEQUEÑOS PRODUCTORES DE RESIDUOS PELIGROSOS.

Como ya se mencionó antes, los llamados **Pequeños Productores de RP** son aquellos que no llegan a producir la cantidad de 10.000 Kg/año. Suelen encontrarse en esta categoría:

- Industrias de servicios, como las de limpieza en seco, los establecimientos de mantenimiento de automóviles o los laboratorios fotográficos.

- Los hogares también desechan residuos peligrosos, debido a una amplia gama de productos domésticos, que al ser descartados, adquieren la categoría de residuos tóxicos. Los pesticidas, los productos relacionados con la pintura, la limpieza, los productos químicos de uso doméstico y para los automóviles, contienen por lo general sustancias peligrosas. Varias investigaciones indican, que los residuos peligrosos de origen doméstico representan colectivamente una cantidad considerable, quizás similar a la cantidad acumulada procedente de los pequeños generadores.
- Los centros de investigación e instituciones educativas [2].

1.5.1. La problemática de los Pequeños Productores de RP.

La gestión de RP de pequeños productores, es especialmente complicada debido a distintos factores:

- La utilización de múltiples tratamientos para los RP que se generan en volúmenes bajos, hace que el tratamiento de éstos resulte costoso para los propios productores.
- Algunos tratamientos no ofrecen una eliminación completa de los residuos, específicamente en lo referente a la toxicidad de los mismos, por lo que no se pueden verter ya que no han perdido su carácter de peligrosidad (esto se generaliza también para cualquier productor).
- Cuando los residuos no pueden ser gestionados o eliminados por los propios productores, la legislación les obliga a disponer de instalaciones adecuadas para su almacenamiento y posterior gestión externa.
- La contratación de los servicios de un gestor autorizado de residuos implica un alto coste económico [14, 16].

1.5.2. La Universidad como pequeño productor de residuos.

Dentro de los “pequeños productores de residuos” se encuentran centros de investigación e instituciones educativas. En esta categoría se encuentran las universidades ya que producen pequeñas cantidades de casi cualquier residuo [16]. Por eso deben crearse programas de gestión de residuos en las universidades, que determinen los volúmenes y tipos de residuos producidos, así como los sistemas de recogida y almacenamiento más adecuados, acatando las consideraciones legales implicadas y reduciendo al mínimo posible el impacto de los residuos sobre la salud humana y el medio. A continuación se mencionan algunas de las categorías de los residuos que se generan en las universidades:

- a. **Residuos asimilables a urbanos**, tales como papel, cartón, vidrio y materia orgánica (restos de comida, de vegetales, etc.).
- b. **Residuos radiactivos**, producidos principalmente en laboratorios de investigación y cuya gestión está claramente especificado por ley.
- c. **Residuos peligrosos (RP)**, que son los que recoge la Ley 10/1998 [9] y que se producen tanto en los laboratorios de investigación como en los de docencia.

Respecto a la problemática que enfrentan las universidades en la gestión de los residuos, puede decirse que:

- a. La generación es relativamente escasa pero de una gran variabilidad, tanto temporal como en composición, lo que significa para las instituciones una dificultad en el establecimiento de un protocolo de gestión de los residuos (segregación, almacenaje, transporte, etc.).

- b. La falta de concienciación de buena parte de la comunidad universitaria - alumnos, profesores y personal de administración y servicios (PAS) - en el manejo y correcta gestión de los residuos.
- c. Alto coste económico de la gestión, ya que se debe implantar una infraestructura que incluya almacén o búnker, material y equipo de laboratorio y almacenamiento, educación, planes de minimización, etc.
- d. En el caso particular de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (U.L.P.G.C.), el bajo desarrollo industrial de la Comunidad Autónoma, y por tanto la escasez de gestores autorizados, la fragmentación del territorio, lejanía del continente y por tanto del punto de tratamiento, hace que la gestión de sus RP sea especialmente costosa [14, 17, 18].

1.5.2.1. Los residuos peligrosos en la universidad.

Como se ha dicho anteriormente, los residuos peligrosos en las universidades provienen principalmente de los laboratorios de investigación y docencia de los distintos departamentos. Son de naturaleza muy variada, pudiendo ser reactivos caducados, productos de reacciones de experimentos de investigación y docencia, patrones, disoluciones, muestras y materiales contaminados, etc. La producción variable y las características docentes de estos laboratorios, condicionan las estrategias de gestión, que son diferentes a las que se aplicarían en los laboratorios del sector industrial y de servicios privados [14].

Es necesario que se lleve a cabo una gestión interna de los residuos peligrosos, con el objetivo de la formación y sensibilización en temas ambientales de los alumnos, buscando la reducción del impacto ambiental provocado por el vertido en la red urbana de los residuos. Además la correcta gestión de los residuos en el laboratorio constituye un aspecto fundamental en la aplicación de las buenas prácticas de laboratorio. Un programa de gestión

de residuos que abarque todos los residuos generados en el mismo, sean peligrosos o no peligrosos, debe incluir los siguientes aspectos:

Tabla 1.5. *Actuaciones básicas en gestión de residuos de laboratorios universitarios o docentes.*

CARACTERIZACIÓN, SELECCIÓN Y CLASIFICACIÓN	Todos los residuos deben estar clasificados e identificados en función de su peligrosidad. Deben etiquetarse para su adecuada manipulación.
INVENTARIO	Debe confeccionarse una relación de residuos generados y actualizarla.
MINIMIZACIÓN / REDUCCIÓN	Deben valorarse la recuperación, reciclaje, reutilización de productos químicos de laboratorio y el tratamiento adecuado en el propio laboratorio con el fin de reducir al máximo la generación de residuos. Pueden diseñarse experimentos de docencia o investigación para estos efectos (gestión o destrucción segura).
ALMACENAMIENTO	Debe disponerse de espacio adecuado para el almacenamiento, con las condiciones adecuadas y recipientes especiales.
MEDIDAS DE SEGURIDAD	Planes específicos en casos de emergencia.
NIVEL DE RECURSOS NECESARIOS	Evaluar el coste de la gestión de estos residuos interna y externamente.
RESPONSABLE	Debe supervisar y comprobar la aplicación de las normas de gestión.
FORMACIÓN E INFORMACIÓN	Todos los involucrados deben estar al tanto del programa a aplicar y participar activamente con responsabilidad.

Fuente: [3]

En el año 1993 se presenta el primer “Informe de Residuos Tóxicos y Peligrosos” de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, en el que se agruparon por Centros y Departamentos los residuos que se generan en los diferentes laboratorios. La universidad cuenta con un plazo de cuatro años (a partir del 5 de Junio de 1997) para elaborar y remitir a la Comunidad Autónoma Canaria, un estudio de minimización de los residuos de laboratorio [17, 18]. Como consecuencia de esta exigencia y desde el punto de vista de la investigación, mediante la búsqueda de metodologías de gestión o tratamientos de eliminación *in situ* de los residuos generados, se abre una línea de especial interés para productores de RP alejados de los puntos de tratamiento, la cual busca la reducción de los altos costos y los trámites burocráticos de gestión de estos residuos (almacenamiento, transporte, aduana, etc.).

1.6. TECNICAS DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS.

Como se sugirió en la Tabla 1.5, uno de los primeros pasos en la gestión de RP es el de estudiar la posibilidad de reducir el volumen de los residuos que se generan o intentar reutilizar los ya generados en el mismo proceso o en otro como materia prima, bien directamente o después de un tratamiento previo.

En cualquier caso, aunque las medidas tomadas sean las más adecuadas, siempre existirá una serie de residuos que no va a ser posible aprovechar en ningún sentido y que, por sus características tóxicas o peligrosas, será necesario almacenar o bien, de ser posible, someterlos a algún tratamiento antes de su disposición final. Existe una gran variedad de técnicas a la hora de considerar un determinado tratamiento y la elección final dependerá de las características fisicoquímicas del residuo, volumen de tratamiento, razones económicas, etc. En la Figura 1.2 se presenta algunas de las rutas de gestión y técnicas de tratamiento que se pueden utilizar para los RP [4].

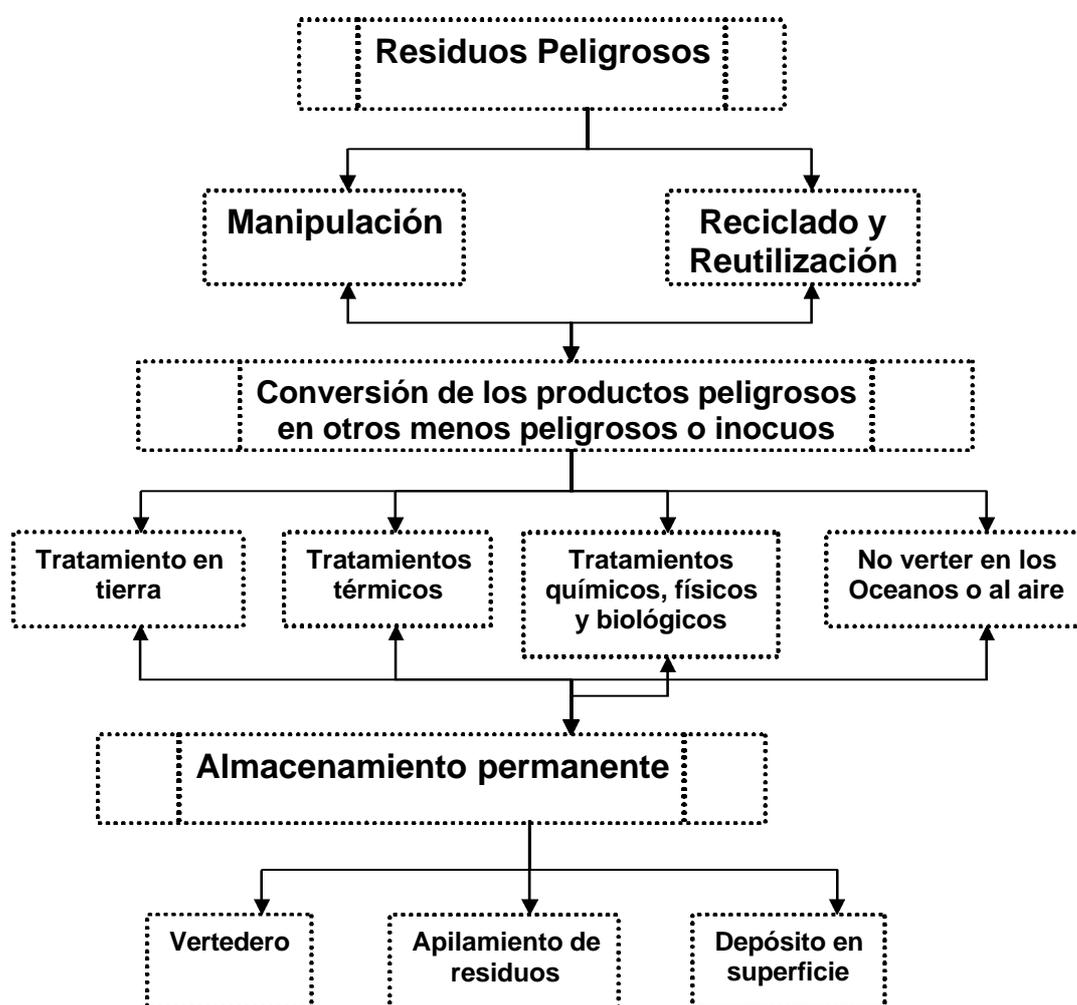


Figura 1.2. *Métodos generales de tratamiento de residuos peligrosos.*

Conforme el diagrama anterior, actualmente en el caso de los pequeños productores, se suelen utilizar con mayor frecuencia los tratamientos físicos, químicos y biológicos, con los que se persigue la recuperación de recursos, la destoxificación o la reducción del volumen de los residuos previa eliminación total, que puede ser el vertido (si cumple con las legislaciones vigentes) o el almacenamiento (si se eliminó la peligrosidad y se dispone para una posible gestión externa) [2].

Muchas de las anteriores técnicas son utilizadas en la industria, formando parte de los procesos de producción, sobre todo en el tratamiento de los residuos *in situ*, o bien para la recuperación de elementos que pueden reutilizarse como materia prima. A nivel general pueden agruparse estas técnicas en [4]:

- a) **Procesos basados en la separación de distintas fases**, potencialmente útiles en la reducción del volumen y la recuperación de recursos.
- b) **Procesos basados en la separación de componentes**, capaces de segregar físicamente determinadas especies iónicas o moleculares a partir de efluentes multicomponentes en una sola fase.

Las categorías (a) y (b) son los tratamientos físicos propiamente, como la adsorción con carbón activo, con resinas, la centrifugación, cristalización, desorción con aire y vapor, destilación, diálisis, electrodiálisis, intercambio de iones, sedimentación, ósmosis inversa, ultrafiltración, etc., sin embargo no todas son de uso frecuente.

- c) **Procesos con transformación química**, en los que se llevan a cabo reacciones químicas para detoxificar, recuperar o reducir el volumen de los componentes específicos en la corriente residual. Algunos de estos métodos pueden ser la catálisis, electrólisis, neutralización, hidrólisis, oxidación, ozonólisis, etc.
- d) **Métodos de tratamiento biológico**, en los que las transformaciones químicas tienen lugar por la acción de componentes vivos. Aquí se encuentran el compostaje, digestión anaeróbica, lagunas de estabilización, lodos activados, tratamientos con enzimas, etc.

En la Tabla 1.6 se muestran algunos ejemplos de residuos y los tratamientos mas frecuentes que les aplican.

Tabla 1.6. *Tratamientos físicos, químicos y biológicos más utilizados en la destrucción de residuos peligrosos.*

CLASE DE TRATAMIENTO	TIPO DE RESIDUO TRATADO	TRATAMIENTO
Separación de fases	Suspensiones precipitables	Filtración, Sedimentación
	Suspensiones coloidales	Floculación
	Lodos	Filtración
	Residuos con una fase líquida volátil	Evaporación
Separación de Componentes	Metales pesados y aniones tóxicos	Electrodíálisis, Intercambio de iones, Ósmosis inversa.
	Separación compuestos orgánicos de disoluciones acuosas	Adsorción con carbón activo, Adsorción con resinas, Desorción con aire o vapor.
	Separación de productos inorgánicos de líquidos, suspensiones y lodos	Cristalización.
	Recuperación de disolventes	Destilación, Destilación con vapor.
Transformación química	Compuestos orgánicos en disolución acuosa	Clorinólisis, Oxidación, Ozonólisis
	Metales pesados en disolución acuosa	Precipitación, Reducción
	Líquidos orgánicos, lodos, suspensiones	Hidrólisis, Catálisis
	Acidos y bases	Neutralización
	Líquidos orgánicos	Clorinólisis, Microondas
Métodos biológicos	Descomposición de compuestos orgánicos solubles en efluentes	Filtro bacteriológico, Lagunas de aireación, de estabilización, Lodos activados
	Descomposición de hidrocarburos (no clorados)	Compostaje, Digestión anaeróbica

Fuente: [4].

1.6.1. Propiedades ideales de las técnicas de destrucción.

Una técnica de destrucción de residuos peligrosos debe cumplir, idealmente, con los siguientes requisitos:

1. Destruir los productos químicos peligrosos en el lugar donde han sido generados.
2. Eliminar la característica peligrosa de un residuo químico.
3. La destrucción del producto químico tiene que ser completa.
4. Todos los productos obtenidos de la destrucción deben ser inocuos. Si esto no se consigue, debe evaluarse el riesgo biológico de los productos de descomposición.
5. Debe poder evaluarse la efectividad de la técnica mediante una metodología analítica de fácil aplicación y disposición.
6. El equipo necesario y los reactivos tienen que estar disponibles, deben ser de coste razonable (baratos) y seguros de utilizar.
7. Debe ser sencilla de aplicar, rápida y fácil, sin necesidad de realizar operaciones elaboradas (como destilaciones o extracciones).
8. Debe ser aplicable a situaciones reales de laboratorio, es decir, tiene que ser capaz de destruir el compuesto por sí mismo, o a las soluciones del compuesto y evitar así el vertido directo [3].

1.6.2. Técnicas de oxidación para el tratamiento de residuos peligrosos.

Dentro de los métodos de tratamiento hasta ahora mencionados, nos centraremos en los de oxidación, técnicas capaces de destruir un amplio espectro de moléculas orgánicas incluyendo COV¹, clorados, mercaptanos, fenoles y moléculas inorgánicas, tales como cianuro. Aunque típicamente la oxidación química se aplica en residuos peligrosos líquidos, por ejemplo los de

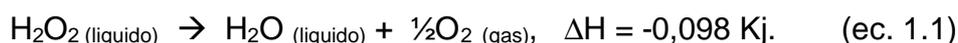
¹ COV = Compuestos Orgánicos Volátiles.

los laboratorios universitarios [3] y aguas subterráneas contaminadas, también los suelos pueden ser susceptibles de su aplicación [2]. Fundamentalmente las técnicas de oxidación química pretenden la mineralización de los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, iones y agua, o bien a sustancias inocuas o menos peligrosas [13, 19].

Dentro de los agentes oxidantes más comúnmente utilizados en el tratamiento de residuos peligrosos se pueden mencionar al permanganato de potasio, ozono, peróxido de hidrógeno y cloro (como Cl₂ ó hipoclorito). Como parte de técnicas más específicas se combinan algunos de estos reactivos con la luz UV [2]. A continuación se describirá los fundamentos de algunas de estas técnicas.

1.6.2.1. Oxidación con peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

El H₂O₂ (peróxido de hidrógeno), se obtiene por la oxidación anódica del persulfato de amonio y la hidrólisis de éste, liberándose así este compuesto [20]. Se obtiene también por la autooxidación de una antraquinona alquílica como el derivado 2-etilo en un proceso cíclico continuo en el cual la quinona formada, en el paso de oxidación, es reducida al material de inicio por el hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio (es uno de los procesos más utilizados en su fabricación) [21]. El H₂O₂ es una sustancia que se presenta bajo la forma de un líquido azul pálido y aspecto de jarabe que solidifica a -0,46 °C, bastante más denso que el agua ($r = 1,47$), termodinámicamente inestable a temperatura ordinaria La reacción de descomposición es:



La velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno es muy pequeña en ausencia de catalizador y a 25 °C [20].

Este reactivo es muy utilizado y posee muchas ventajas respecto a otros métodos de oxidación, ya que es un compuesto disponible comercialmente, estable al ser almacenado, de solubilidad infinita en agua, no genera problemas de transferencia de masa con gases, y es capaz de generar dos radicales hidroxilo por cada molécula de peróxido cuando se aplica luz UV de alta energía [22].

Dentro de los usos industriales del peróxido de hidrógeno se pueden citar el blanqueo y desodorización de textiles, cabello, piel, como fuente de peróxidos orgánicos e inorgánicos, en la industria de pulpa y papel, en plastificantes, como reactivo de laboratorio y principalmente, es uno de los agentes oxidantes más utilizados en la degradación de materia orgánica [21, 22, 23], oxida las sales ferrosas a sales férricas y los sulfuros y sulfitos a sulfatos. También actúa como reductor frente a ciertos oxidantes, como los permanganatos en solución ácida, liberando oxígeno [20].

Un ejemplo, de los muchos que existen, es la utilización del H_2O_2 en el tratamiento *in situ* de suelos contaminados con pentaclorofenol (PCF), con el que se ha obtenido la degradación total del PCF, tomando como parámetro la eliminación del carbono orgánico total presente [2].

La eficiencia y velocidad de oxidación de la materia orgánica con peróxido de hidrógeno, depende de:

- La reactividad de las especies intermedias generadas con los radicales $\cdot OH$, reduciéndose la eficiencia de la reacción,
- La energía necesaria para romper un enlace químico presente y,
- La concentración de oxígeno molecular disuelto que permita seguir con la reacción [22].

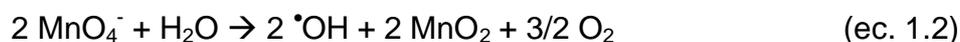
1.6.2.2. Oxidación con $KMnO_4$.

El permanganato de potasio ($KMnO_4$) es un sólido púrpura, tóxico por ingestión, no cancerígeno y altamente irritante [24, 25, 26]. Puede provocar combustiones y/o explosiones al ponerse en contacto con compuestos orgánicos altamente oxidables, en medio seco o en disolución. En los últimos años el $KMnO_4$ ha sido utilizado como un “fuerte agente oxidante” [24, 27, 28]. Su preparación en ácido sulfúrico se ha utilizado para la degradación de numerosos compuestos peligrosos como las aflatoxinas, aminas aromáticas, azo-compuestos, 1-metil-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridina (MPTP), 4-nitrobifenil, nitrosamidas, hidrocarburos policíclicos aromáticos, etc. [24, 25, 28]; también se ha utilizado en la oxidación de aminas, a pH neutro [29] y como pretratamiento para la mejora de la fotodegradabilidad de mezclas de residuos químicos de laboratorios [30].

Se ha recomendado para ser utilizado como pretratamiento (coagulación y floculación), a la aplicación de cloro en aguas destinadas a consumo humano, eliminando los trihalometanos a pH neutro, como el cloroformo, reduciendo así el consumo de cloro [31, 32]. Se utiliza también en el control de olores en plantas depuradoras e industriales (presencia de SH_2) [33] y en la destrucción de compuestos orgánicos contaminantes en aguas residuales industriales [26].

Las oxidaciones por $KMnO_4$ pueden realizarse en condiciones de acidez, alcalinidad o a pH neutro [26], observándose que en condiciones de acidez quedan en disolución iones Mn^{++} . En cambio cuando las condiciones son neutras o básicas, se genera un precipitado de color café de óxido de manganeso, el cual rápidamente se vuelve de color negro compuesto principalmente de $Mn(OH)_2$, posteriormente se oxida a dióxido de manganeso (MnO_2) por efecto del aire [25, 27].

La siguiente reacción ha sido utilizada con frecuencia para ilustrar la acción del ión permanganato [26]:



El oxígeno es donado directamente al sustrato y el permanganato se reduce a dióxido de manganeso (MnO_2), que es un precipitado marrón insoluble a pH entre 2 y 11, biológicamente inerte y con alta capacidad de adsorción, que puede ser retirado por sedimentación o filtración [26, 34].

En general puede decirse que las reacciones de oxidación con KMnO_4 son pH dependientes [32], por ejemplo, el cianuro y la bencilamida se oxida a pH alto [28, 29] mientras que alcoholes y aldehídos se oxidan a altos o bajos valores de pH. Otros autores afirman que la oxidación de materia orgánica con permanganato de potasio, se desarrolla mejor en medio alcalino que en medio ácido [26]. La siguiente reacción puede ilustrar lo anteriormente descrito:



Puede observarse en la ec. 1.3, que el CH_2O representa una molécula de materia orgánica. La cantidad de permanganato a utilizar (por gravimetría si está en estado sólido o por volumetría si está en disolución) puede variar en función de la estructura y tamaño molecular de los compuestos orgánicos, algunos compuestos requerirán más cantidad que otros para ser oxidados. En general el KMnO_4 actúa rompiendo parcialmente los compuestos orgánicos en unidades más pequeñas [25, 26, 34]. Después del tratamiento de cualquier RP con permanganato de potasio, debe verificarse si la solución final obtenida no es tóxica y debe comprobarse si existe manganeso en solución. Por ejemplo, la EPA no especifica los límites aceptables de Mn^{+2} en solución, pero sí lo define como un residuo peligroso [35].

1.6.2.3. Oxidación con Cloro.

El cloro y sus compuestos, tales como el dióxido de cloro, son frecuentemente utilizados en el tratamiento de residuos como agentes químicos oxidantes. Para aplicaciones en el tratamiento de residuos acuosos, el cloro es evaporado a gas y mezclado con agua para proporcionar una solución de ácido hipocloroso:



La ec. 1.5 refleja la ionización del ácido hipocloroso, donde las especies dominantes son las OCl^- con $\text{pH} > 7,5$, eso se debe a que el poder de oxidación del cloro tiende a incrementarse con el pH.



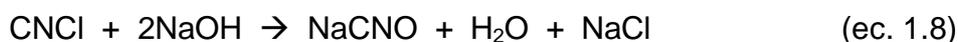
Una aplicación clásica de oxidación con cloro es la destrucción del cianuro bajo condiciones alcalinas, convirtiéndose en cianato menos tóxico (ec. 1.6).



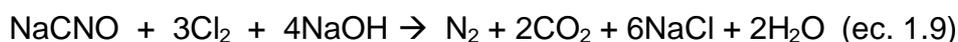
El pH debe mantenerse constante en un valor de 10 con el fin de evitar que se produzca cloruro de cianógeno que es un gas tóxico (ec. 1.7).



Bajo condiciones cáusticas, el cloruro de cianógeno se convierte en cianato sódico (ec. 1.8),



destruyéndose, posteriormente, por las reacciones alcalinas con cloro (ec. 1.9).



En la práctica tiene que ser añadido cloro en exceso para asegurarse que el cloruro de cianógeno no se produce.

Las reacciones anteriores proporcionan la información necesaria para determinar la cantidad estequiométrica de cloro necesaria. Sin embargo, las cantidades requeridas para sistemas reales de tratamiento dependerán de otros constituyentes, como metales y agentes reductores, que crean una demanda química de cloro. Adicionalmente el cloro no es estable en soluciones acuosas y parte se perderá por descomposición. Cuando el cianuro forma parte de complejos de hierro o níquel, la destrucción del cianuro por cloro es más difícil. Por ejemplo el ferricianuro se transforma de $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$ a $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})$ provocando que la destrucción por cloro no sea efectiva [2, 36].

La reacción del cloro con compuestos orgánicos, se realiza a través de diferentes mecanismos tales como oxidación-reducción de grupos funcionales, sustitución electrofílica en sitios nucleofílicos, hidroxilación o decarboxilación. Se ha reportado que los hidrocarburos saturados no reaccionan con el cloro y los insaturados reaccionan levemente [37].

1.6.2.4. Oxidación con Ozono.

El ozono es un agente oxidante altamente reactivo con compuestos orgánicos e inorgánicos, posee una alta acción germicida, aún más que el mismo tratamiento con cloro gaseoso. Sin embargo su acción viene determinada por las condiciones del medio como la temperatura y el pH.

Posee un tiempo de vida medio muy corto en disolución, que en el caso de su uso en desinfección, obliga a la utilización de un segundo desinfectante (como el cloro u otros) [2, 36, 37].

Los mecanismos de reacción del ozono con compuestos orgánicos implican reacciones directas de cicloadición (electrofílica o nucleofílica dependiendo de la estructura del compuesto orgánico) o a través de la intervención de especies radicales menos selectivas. La relativa importancia de los dos mecanismos de reacción, depende también de condiciones del sistema como el pH y de la presencia de especies inorgánicas.

El ozono se utiliza normalmente en plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, convirtiendo rara vez la materia orgánica en CO_2 , lo que significa una oxidación incompleta de los contaminantes del agua generando algunos subproductos, por ejemplo aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, epóxidos y nitrilos.

Normalmente las recientes aplicaciones de O_3 para oxidar residuos tóxicos tienen que incluir radiación UV ó H_2O_2 , debido a que los ácidos orgánicos simples, tales como el ácido acético y el fumárico, no se degradan rápidamente sin ser catalizados por la luz UV o ayudados por H_2O_2 .

Las principales desventajas del O_3 son los altos costos de utilización y la dificultad para inyectar el gas eficazmente dada su baja solubilidad en agua, además su generación *in situ* provoca un difícil manejo debido a su condición gaseosa [2, 36, 37].

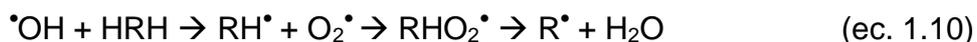
1.7. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAO).

En los últimos años se ha producido una rápida evolución de la investigación encaminada a la protección del medio ambiente, debido a la contaminación producida por compuestos tóxicos provenientes de la actividad industrial principalmente, y por la aparición de nuevas exigencias sociales, políticas y legislativas en la mayoría de los países desarrollados [19], por lo que se han buscado métodos eficientes que ayuden en la eliminación de los contaminantes medioambientales.

La principal línea desarrollada ha sido la de los métodos de destrucción química, que reciben el nombre de **procesos avanzados de oxidación (PAO)**. Estos métodos hacen uso de diferentes sistemas reactivos, como la catálisis y la fotoquímica, que se basan en el diseño y construcción de sistemas para el aprovechamiento de la luz, de reactores fotoquímicos y métodos de preparación de nuevos fotocatalizadores, operando usualmente a presión y temperatura ambiente [19].

Una característica común de estos procesos, es que se basan en “**la producción de los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)**” [13, 19, 22]. Este radical, principal responsable de la oxidación de compuestos o materia orgánica presente en una disolución, puede participar en la disolución por medio de 5 mecanismos diferentes [22]:

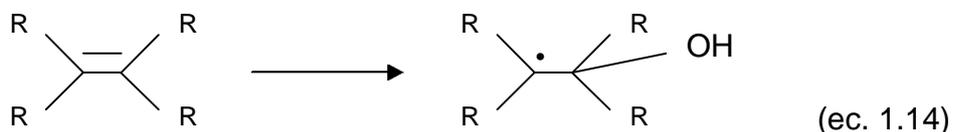
- La **abstracción de hidrógeno** que se refiere a la interacción de los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) con los compuestos orgánicos (HRH), produciendo el radical ($\text{RH}\bullet$) al eliminarle el hidrógeno; este radical reacciona rápidamente con el oxígeno disuelto formando un peroxoradical orgánico ($\text{RHO}_2\bullet$), altamente inestable. Con esto se da paso a las reacciones de oxidación térmica que liberan al radical $\text{R}\bullet$, éste reacciona con el oxígeno y radicales $\bullet\text{OH}$ libres en disolución, oxidándose así el radical orgánico:



- La **reacción radical-radical**, se produce por la alta concentración de radicales hidroxilo en disolución, y se dimerizan en H_2O_2 (ec. 1.12). Si se utiliza un exceso de H_2O_2 , los radicales $\cdot\text{OH}$ producirán el radical $\text{HO}_2\cdot$, que es mucho menos reactivo y no contribuye a la oxidación de la materia orgánica en disolución. Su presencia puede ser controlada mediante el ajuste del pH de la disolución.



- La **adición electrofílica**, consiste en la adición de los radicales $\cdot\text{OH}$ a las moléculas orgánicas con enlaces pi, liberando el radical orgánico:



- La reacción de **transferencia de electrones**, consiste en la reducción del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) al anión hidróxido por acción del sustrato orgánico:



En los últimos años, los PAO más utilizados e investigados para aplicaciones medioambientales han sido:

1. Fotocatálisis	- $\text{TiO}_2 / \text{hv} / \text{O}_2$
2. Fenton	- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ (Fenton) - $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3}) / \text{UV}$ (fotoFenton) - $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+3} - \text{Oxalato}$ (ferrioxalato)
3. Otros	- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (ozono y peróxido de hidrógeno) - O_3 / UV (ozono y luz ultravioleta) - $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ (peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta).

Algunos de los compuestos tratados con estas técnicas se enumeran más adelante (Tablas 1.7 y 1.8).

Debe tenerse en cuenta, que los PAO se han utilizado ampliamente cuando las cargas orgánicas contaminantes de los residuos son inferiores a 5,0 g/l de DQO. Cuando las cargas de contaminante son superiores a 5,0 g/l, estas técnicas (las indicadas en los incisos 2 y 3) pueden hacer uso de mayores cantidades de H_2O_2 u O_3 , que son reactivos de alto costo, lo cual puede encarecer el tratamiento a aplicar [19]. En este tipo de situaciones se sugiere utilizar otros sistemas de tratamiento, como los biológicos o combinar los PAO con éstas técnicas con el objetivo de facilitar la destoxificación total [19, 38, 39, 40, 41, 42].

Existen otras técnicas denominadas “**procesos de oxidación húmeda**” (**OxH**) que se aplican a casos en los que las cargas orgánicas están entre 10 g/l y 250 g/l de DQO. Estos métodos consisten en la oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes, utilizando oxígeno o aire en presencia de agua, a presiones y temperaturas relativamente altas. El gas que se produce durante el proceso está libre de contaminantes ya que se convierten en CO_2 , H_2O y sales minerales. Los procesos de oxidación húmeda se dividen en **OxH subcrítica** (150 a 350°C) y **OxH supercrítica** (mayor de 350°C). En general, después de aplicar cualquier tratamiento de oxidación a

efluentes con altas cargas de contaminante, debe comprobarse la disminución de los parámetros tóxicos, previo a cualquier descarga o vertido. [13, 43, 44].

1.7.1. Fotocatálisis Heterogénea.

Se entiende como fotocatalisis heterogénea el proceso que implica la utilización conjunta de la luz ultravioleta y un material sólido inorgánico semiconductor, para promover una transformación química. La radiación incidente que inicia esta secuencia de transformaciones pertenece a una región de longitudes de onda (región visible del espectro o del ultravioleta de bajas energías) que será absorbida preferentemente por el semiconductor (ó catalizador), más que por el sustrato de interés. Contrariamente a lo que podría deducirse, la luz no actúa como catalizador, sino como activador o inductor de la catálisis, consumiéndose en el proceso. [13, 45, 46, 47, 48, 49].

Para comprender un poco más el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, es necesario tener en cuenta la estructura energética de los semiconductores. Los sólidos cristalinos, desde el punto de vista cuántico, poseen diferentes niveles energéticos (orbitales) en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen. Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos del cristal, se obtienen orbitales deslocalizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas "bandas" [45, 47, 48, 50].

Los niveles energéticos resultantes de la combinación de orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes, las cuales están separadas por un espacio que define los diferentes tipos de materiales (conductores, semiconductores y aislantes), esto es, la **banda de conducción (BC)**, formada por los orbitales ocupados por los electrones de valencia, y la **banda de valencia (BV)**, formada por los orbitales asociados al primer estado excitado,

vacíos de electrones. En los materiales conductores, las BC y BV se solapan. En los materiales semiconductores y aislantes se extiende una zona de alta energía en la que no existen orbitales y es inaccesible para los electrones, esta zona recibe el nombre de **banda prohibida (BP) o banda gap** y su amplitud oscila entre $E_{BP} = 1$ y 4 eV para los semiconductores.

Los semiconductores pueden conducir electricidad, debido al aumento de la energía térmica o a la incidencia de un fotón de luz de energía igual o superior a la BP, provocando la promoción de un electrón (e^-) de la BV a la BC, dejando una vacante en la primera, con carga formal positiva, lo que recibe el nombre de **hueco (h^+)**. Ambos portadores de carga, electrón y hueco, pueden moverse libremente en sus respectivas bandas, aunque si existe un campo eléctrico se desplazarán en sentidos opuestos como consecuencia del diferente signo de su carga [13, 51]. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del semiconductor donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación-reducción en presencia de oxígeno (ver Figura 1.3) [13, 22, 49, 50, 52].

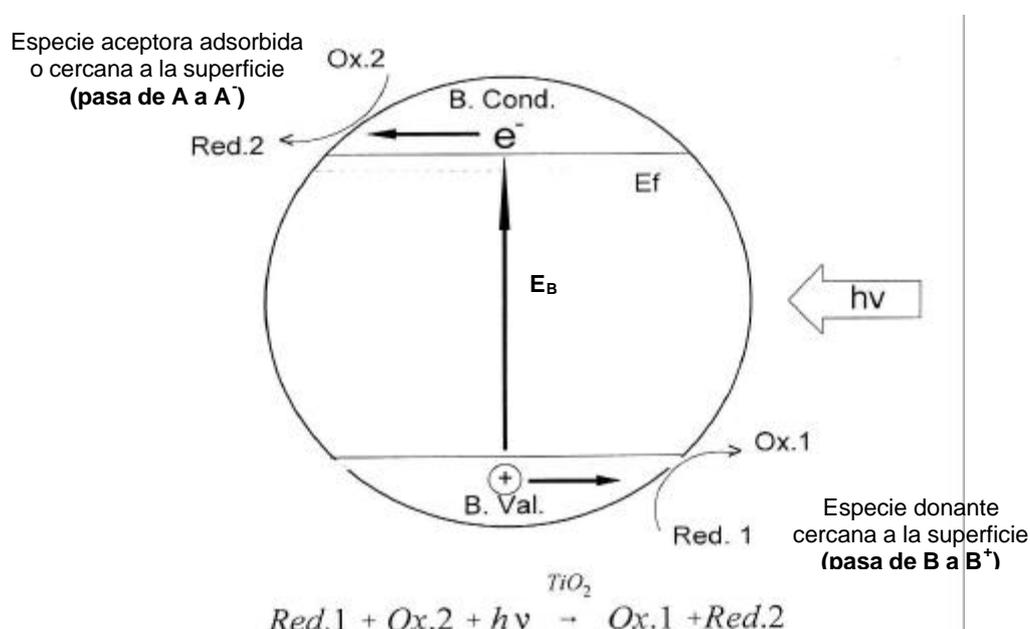


Figura 1.3. Intercambio electrónico en la superficie del catalizador.

Respecto a la fuente de luz necesaria para los procesos de fotocatalisis, la luz ultravioleta (UV), puede aprovecharse del sol, como fuente natural, y de fuentes artificiales con el uso de lámparas comerciales de xenón, mercurio, etc. Siendo más concretos, se sabe que el sol irradia una potencia de $3,8 \times 10^{23}$ Kw, de los cuales la Tierra intercepta $1,7 \times 10^{14}$ Kw; la mayor parte de esta potencia llega a la Tierra por radiación y el 99% de la misma está comprendida entre las longitudes de onda de 276 y 4960 nm. Del total de la energía asociada a la radiación solar, tomando el espectro considerado como patrón por la ASTM (American Society for Testing Materials) normalizado a 1000 W/m^2 , el 7,82 % de dicha radiación es debido a la radiación ultravioleta (UV, de longitud de onda $< 400 \text{ nm}$), el 47,33% corresponde a la luz visible, y el 44,85% restante es debido a la radiación infrarroja (IR, de longitud de onda $> 700 \text{ nm}$) [13].

La fracción del espectro electromagnético más importante para una reacción fotocatalítica, es la radiación ultravioleta. La atmósfera terrestre filtra proporcionalmente mucho más los rayos UV que la radiación de otras longitudes de onda. El ozono atmosférico es el principal causante de esta absorción, de forma que cuanto menor sea el espesor atmosférico relativo, mayor será la proporción de radiación ultravioleta en la radiación solar (esto sucede en las horas centrales del día o bien al ir subiendo en altura sobre el nivel del mar). La radiación ultravioleta se divide, según la longitud de onda, en tres tipos: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) y UV-C $< 280 \text{ nm}$ [13, 22].

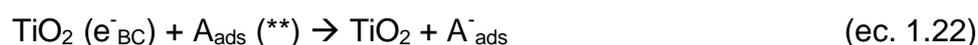
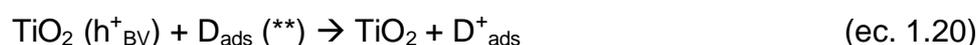
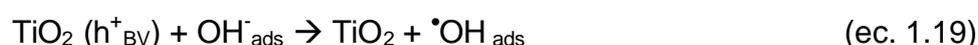
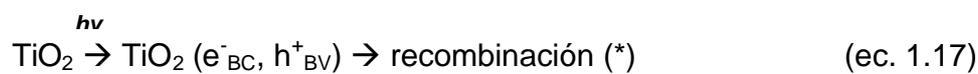
1.7.1.1. Fotocatálisis y TiO_2 .

Un proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en factores como:

- La activación de la superficie de un semiconductor.
- La generación el par electrón/hueco.
- La generación del radical hidroxilo.
- La energía incidente en el sistema (UV) que active la reacción [13].

El dióxido de titanio (TiO₂) utiliza el espectro de la luz ultravioleta con longitud de onda < 387 nm, esto se debe a que la energía de banda prohibida del TiO₂ es E_{BP} = 3.2 eV, por lo que la estimulación energética que generan los fotones UV sobre su superficie es suficiente para generar el par (e⁻) / (h⁺), y dar lugar a las reacciones redox con la materia orgánica presente en el medio [13, 19, 22, 48, 53]. El TiO₂ es el semiconductor más utilizado en la investigación y desarrollo de la destoxificación fotocatalítica de contaminantes orgánicos disueltos en agua, tanto a bajas como a altas concentraciones, es un compuesto muy estable y de una gran fotoactividad [13, 22, 54, 55, 56, 57]. En la Tabla 1.7, se hace un breve resumen de algunas publicaciones donde se utiliza la fotocatalisis con TiO₂ para la destrucción de sustancias tóxicas.

El proceso de la fotocatalisis se basa en la secuencia de reacciones siguientes (refiérase a la Figura 1.3) [13, 22, 48, 58, 59]:



(*) e⁻_{BC} y h⁺_{BV} pueden recombinarse o ser atrapados en la superficie del semiconductor por una especie aceptora u oxidante (A) (O₂) o una especie donante o reductora (B).

Se observa que el mecanismo de oxidación se realiza por el ataque del hueco o por medio del radical •OH, en su forma libre o adsorbida. Esta vía de oxidación permite llegar en muchos casos, a la completa mineralización de los substratos orgánicos a CO₂ y H₂O. Generalmente (A) es el O₂ disuelto y se transforma en un radical aniónico superóxido (O₂^{•-}) que puede influir en la formación adicional de •OH: [13, 22, 48, 58, 59]

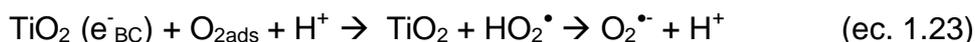


Tabla 1.7. Referencias de algunos grupos de compuestos ensayados con fotocatalisis.

COMPUESTOS	REFERENCIAS
Desinfección, Sustancias Húmicas	60, 61, 62, 63, 64, 65
Herbicidas, Surfactantes, Pesticidas, Cianuro	41, 64, 66, 67, 68, 69, 70, 71
Clorobencenos; Clorofenoles; Acido 2,4-diclorofenoxiacéticos; Acido 2,4,5-Triclorofenoxiacético; DDT;	39, 48, 53, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82
Cloroetanos; Policloropropano; Cloroetilenos; bis(2-cloroetil)éter, CCl ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 1,10 Diclorodecano, DCA ²	48, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88
Nitrofenoles, Atrazina, Nitrobenzeno, Nitrofenilfosfinas, Azobencenos, Naranja de Metilo, Azul de Metilo, Azul de Metileno, EDTA, Ciclofosfamida, Piridina, Teofilina, Aminofenoles.	42, 79, 83, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98
Acetona, Benceno, Etilbenceno, A. benzoico, Hidroquinona, Catecol, Fenol, 1-Butanol, Metanol, Etanol, A. Fórmico, A. Oxálico, 2 Propanol	48, 53, 56, 74, 83, 97, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110

² Acido dicloro acético

Respecto al proceso de fotocátalisis descrito, existen varios factores que pueden ser favorables o desfavorables para la eficiencia del método respecto a la degradación de la materia orgánica [13, 39, 58, 111, 112, 113]. Estos factores pueden ser:

- El **pH** de la disolución determina la carga de la superficie del semiconductor y la capacidad del sistema de formar radicales del sustrato para ser transformado. Una de las características de los semiconductores, que determina en gran parte sus propiedades superficiales, es el llamado **punto cero de carga** (pcc), que se refiere al pH al cual, en la superficie del catalizador, se adsorbe la misma cantidad de iones OH^- y de iones H^+ [112]. En el caso del TiO_2 , que tiene carácter anfótero³ [13, 114], el **pcc** se da en un intervalo de pH entre 3,5 y 6,7 según el sustrato en tratamiento [13, 112]. Algunos autores han visto que en la degradación de compuestos como el clorofenol, el pH es determinante en la velocidad de la degradación [79], en el caso de otros compuestos orgánicos no se ha establecido que el pH determine, de forma importante, la velocidad de la reacción [114, 115, 116].
- La **adsorción** puede tener una particular importancia, ya que las reacciones de fotocátalisis pueden realizarse en la interfase solución-superficie del semiconductor o bien, ser promotores de que el sustrato se descomponga en distintas especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la disolución [13, 111, 113, 117].
- La **cinética de la reacción** depende de la concentración del sustrato a degradar (la fotocátalisis con TiO_2 da buenos resultados en la degradación de bajas concentraciones de materia orgánica disuelta [117]), y de que la energía que llegue a la disolución (fotones de luz UV)

³ Capacidad de actuar como ácido o base [21].

sea la suficiente para provocar la generación del par $(e^-)-(h^+)$ [13, 79, 118].

- La **temperatura**, cuando se incrementa, puede disminuir la solubilidad del O_2 disuelto, por lo tanto disminuye la disponibilidad de éste en la reacción [118]. Puede suponerse que cuando la temperatura aumenta, la cinética de la reacción mejora al provocar un aumento del choque de las partículas del substrato y del semiconductor [13], sin embargo, algunos radicales tienen bajas energías de activación, por lo tanto no se ven influenciadas por la temperatura.
- La **presencia de iones** metálicos o aniones inorgánicos en solución, que pueden mejorar o empeorar la cinética de la reacción. Por ejemplo, los cloruros disminuyen la eficiencia de la fotocatalisis con TiO_2 en la eliminación de contaminantes, debido a que el cloro compite con las especies orgánicas por los sitios activos del catalizador y disminuyen la velocidad, disminuyen la producción de radicales $\cdot O_2^-$, bloqueando la reacción de los radicales hidroxilo libres fotogenerados en la disolución [13, 79, 119, 120, 121].
- La **separación del semiconductor al final de la reacción**. El semiconductor, al final del proceso se encuentra en la disolución en forma coloidal. En la práctica es difícil la separación del catalizador de la disolución, implicando un proceso de separación adicional como la filtración de poro fino (menos de 2 micras) [13, 117].

1.7.2. Fotocatálisis y otros semiconductores.

Además del TiO_2 , varios investigadores han utilizado otros semiconductores para la degradación de materia orgánica, tales como SnO_2 ,

ZnO, WO₃, CdS, etc. [48]. Los semiconductores son materiales sólidos que se encuentran en forma coloidal, como polvos o cristales [50]. Su eficiencia se debe a la capacidad de su superficie de generar pares (e⁻) – (h⁺), cuando son iluminados con fotones de luz UV. La teoría termodinámica indica que este intercambio electrónico es función de la posición de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor y de los potenciales de oxidación y reducción del donante y el aceptor respectivamente [48, 50, 51].

Los potenciales redox definen las capacidades de intercambio electrónico de los semiconductores. La capacidad de óxido-reducción de la superficie de los semiconductores, viene determinada por el valor de su potencial redox (E_{Redox}). Los valores de las Bandas de Valencia, de Conducción y el potencial redox de algunos semiconductores se dan en la siguiente tabla [50].

Tabla 1.8. Valores de BV, BC y eV de algunos semiconductores.

Semiconductor	Banda de Valencia BV (Volts)	Banda Conducción BC (Volts)	Potencial Redox E _{Redox} = BV +/- BC
TiO ₂	+3.1	- 0.1	+ 3.2
SnO ₂	+ 4.1	+ 0.3	+ 3.8
ZnO	+ 3.0	- 0.2	+ 3.2
WO ₃	+ 3.0	+ 0.2	+ 3.2
CdS	+ 2.1	- 0.4	+ 2.5
CdSe	+ 1.6	- 0.1	+ 1.7
SiC	+ 1.6	- 1.4	+ 3.0

Fuente [50]. Los valores fueron obtenidos en agua a pH 1.

Las principales características que deben de tenerse en cuenta al elegir un semiconductor son [50]:

- Su **estructura**, que puede ser amorfa o cristalina.

- El **diámetro de partícula**: una variación del diámetro de partícula puede dar lugar a cambios importantes en los procesos de adsorción y en la generación de los pares e^- / h^+ por incidir en la radiación UV de forma diferente.
- El **pre-tratamiento** del semiconductor: Se ha estudiado el efecto de tratamientos térmicos, por ejemplo en el caso del TiO_2 , se inhibe fuertemente sus características al precalentarlo, reduciendo la superficie activa. Se ha visto que a temperaturas mayores a $500^\circ C$ se disminuye el área superficial y comienza a producirse una transformación de la fase anatasa a la rutilo del TiO_2 [157a, 285].
- Las **características superficiales**. La alteración de las propiedades superficiales del catalizador (dopaje con metales como hierro, platino, etc.) modifica la densidad de producción de radicales hidroxilo durante el proceso, así como la de otros radicales oxidantes.

Hasta el momento, el catalizador más activo y estable después de largos períodos de irradiación es el TiO_2 , que se encuentra en dos formas cristalográficas: **anatasa** y **rutilo**. Muchos investigadores han utilizado la forma anatasa, que comparativamente es mucho más activa que la forma rutilo [13, 19, 22, 37, 47, 48, 50, 52, 63, 117].

1.7.3. Fotocatálisis homogénea

En el proceso de fotocatálisis homogénea interacciona la absorción de la luz UV y/o la luz visible, con un catalizador y los sustratos a degradar en una disolución acuosa. El proceso fotoquímico implica la generación de radicales hidroxilo (*OH) que inician la oxidación y la degradación de los contaminantes orgánicos [13, 19, 22, 38, 122, 123].

Existen dos definiciones importantes para los sistemas homogéneos:

La "**catálisis fotogenerada**", consiste en que un compuesto catalíticamente inactivo (N) por acción de la luz, genera radicales que servirán como catalizadores (C) de la reacción para interactuar con el sustrato a degradar (S), produciendo complejos catalizador-sustrato (C-S) y catalizador-producto (C-P); éste último se descompone (P), terminando así el proceso de catálisis (Figura 1.4).

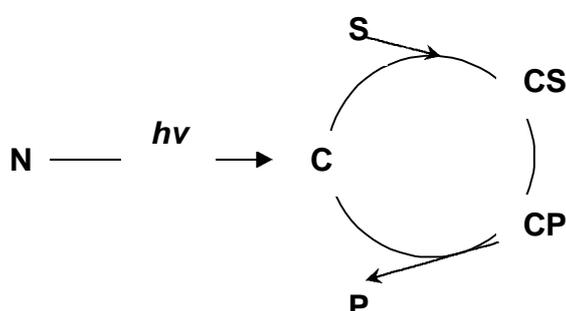


Figura 1.4. Mecanismo de la "catálisis fotogenerada"

El catalizador fotogenerado promueve la transformación de las moléculas por inducción de la luz, incluso después de finalizada la irradiación; el sistema queda con especies iónicas, con lo que el sustrato y catalizador siguen interactuando hasta alcanzar el equilibrio de la reacción [45].

La "**fotólisis catalizada**", consiste en que el catalizador (M), que ya se encuentra en el sistema de forma iónica, promueve la fotoexcitación del sustrato (S), transformándolo a un estado excitado (MS^*) y (S^*), obteniendo un producto final de reacción (P) que proviene de la transformación del sustrato (S) (Figura 1.5).

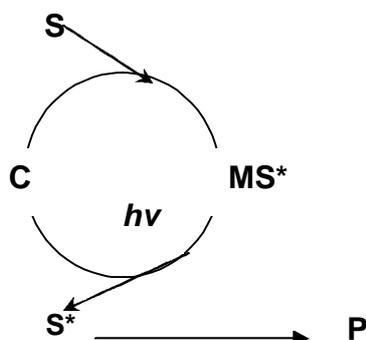


Figura 1.5. Mecanismo de la "fotólisis catalizada"

A diferencia de la catálisis fotogenerada, en este mecanismo el catalizador no queda disociado en el sistema o complejo con el sustrato, además de que el proceso se detiene al finalizar la iluminación [45].

En general, los sistemas homogéneos se producen con un mínimo de energía, y la transición electrónica y fotoreacción se ven fuertemente favorecidas por la presencia de especies electro-donadoras o electro-aceptoras [48]. Esta interacción entre las especies presentes y generadas (complejos de metales de transición, especies orgánicas, etc.), la luz y el sustrato a degradar, traen consigo la propia modificación del sustrato y la generación de nuevas especies iónicas en disolución. La velocidad de la reacción fotocatalítica está en función del tipo y la concentración de estos iones (generalmente de catalizadores metálicos) y del sustrato tratado [45, 48, 49].

Estos iones generados (M), además de aumentar la oxidación del sustrato, participan en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ al interactuar con el agua y oxígeno disuelto o con otros oxidantes presentes, como el H_2O_2 [48]:



La oxidación del sustrato (ecuación 1.29) se incrementa con la adición de H_2O_2 al sistema, aumentando la cantidad de radicales hidroxilo oxidantes y especies iónicas del sustrato (M^{n+}). Cuando la concentración de iones metálicos en disolución es alta, la velocidad de la oxidación disminuye por:

- La reoxidación de los iones metálicos reducidos al interactuar con los radicales $\cdot\text{OH}$ [48]



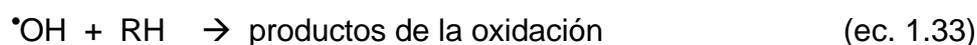
- Por el "efecto filtro" sobre la luz UV que absorben las especies presentes [48, 54].
- Y por la precipitación de los iones metálicos disueltos en forma de hidróxidos [48, 55].

1.7.3.1. La reacción de Fenton.

La reacción de Fenton es un proceso de oxidación propuesto por H. J. H Fenton (1894) para la oxidación de ácido tartárico [72, 123, 124]. El método se basa en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a sales metálicas de hierro (Fe^{+2}) en disolución, obteniendo mejores resultados a valores de $\text{pH} \leq 3,0$ [19, 22, 38, 39, 114, 118, 123, 124, 125, 126, 144a].



En la anterior ecuación se observa la formación de los radicales hidroxilo, que se producen por la descomposición del peróxido de hidrógeno por efectos del hierro, el cual cambia de estado de Fe^{+2} a Fe^{+3} . Los radicales hidroxilo son fuertes agentes oxidantes, sin embargo la sola acción de los radicales hidroxilo puede no ser suficiente para la oxidación de los contaminantes orgánicos en disolución. En el proceso de Fenton, después de que el Fe^{+2} descomponga al H_2O_2 , los radicales $\cdot\text{OH}$ siguen reaccionando con el Fe^{+2} remanente en disolución, hasta que éste se convierte totalmente a Fe^{+3} , además de oxidar a la materia orgánica presente (RH) obteniendo los productos de la reacción (ec. 1.32 y 1.33) [19, 39, 72, 127, 144a].



Algunos autores han utilizado también la combinación inicial $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ para el proceso de Fenton, sin embargo se han obtenido resultados menos favorables en la mineralización de contaminantes orgánicos respecto a los obtenidos cuando la reacción se inicia con la combinación $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ [135].

Una de las **ventajas** del reactivo de Fenton es que no necesita energía externa para descomponer al peróxido de hidrógeno en sus radicales hidroxilo, haciéndolo un método sencillo y efectivo de catálisis homogénea [52]. Una de las **desventajas** del método se da cuando en disolución se encuentran aniones disueltos tales como fosfatos, cloruros, nitratos, etc., éstos pueden provocar una reacción de complejación con el hierro, disminuyendo la capacidad del Fe^{+2} de disociar el H_2O_2 deteniéndose el ciclo [128].

1.7.3.2. Proceso de Fenton fotoasistido o reacción de fotoFenton.

Se ha observado que la degradación de contaminantes orgánicos con la reacción de Fenton (ecuación 1.31) aumenta cuando el sistema es irradiado con luz UV-Visible [19]. Este factor adicional en la reacción aprovecha el espectro de luz de longitudes de onda mayores a 300 nm hasta 600 nm. [38, 39, 126].

La fotólisis de los complejos de Fe^{+3} que se formaron en la reacción de Fenton en oscuridad (por ejemplo en forma de $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$), hace que se regenere el Fe^{+3} a Fe^{+2} logrando que este siga reaccionando con los radicales hidroxilo existentes, o los que se adicionaron al agregar nuevas porciones de H_2O_2 al sistema, continuando así la reacción de oxidación [19].



Con la regeneración del Fe^{+2} y los radicales $\cdot\text{OH}$ producidos, estos últimos reaccionan con las moléculas orgánicas, formando los radicales orgánicos $\text{RH}\cdot$ (ec. 1.34). La concentración de iones ferrosos afecta directamente la concentración de radicales hidroxilo producida, ya que un ión Fe^{+2} produce un radical hidroxilo. Las concentraciones de Fe^{+2} y de H_2O_2 que se utilizan dentro del proceso no pueden ser al azar, ya que una gran cantidad de hierro en el sistema provoca turbidez y por lo tanto impide el paso de la luz UV necesaria para la fotólisis. Por lo tanto la relación $\text{Fe}^{+2}\text{-H}_2\text{O}_2$ debe ser la mínima posible, evitando así la recombinación de los radicales hidroxilo y evitando que se produzca una excesiva precipitación de complejos de Fe^{+3} , los cuales, con el control del pH se logra retardar, ya que este precipita a $\text{pH} \geq 6$ [19, 129, 144a]. Existen varias publicaciones sobre el uso de la reacción de fotoFenton en la destrucción de contaminantes orgánicos, algunos de los cuales se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1.9. Algunos compuestos orgánicos degradados con la reacción de fotoFenton.

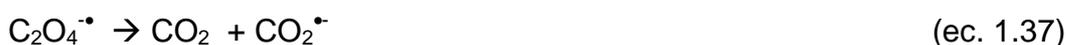
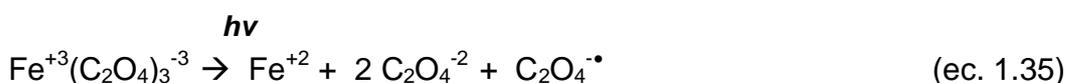
COMPUESTOS	REFERENCIAS
Fenol, Acetona, Quinonas, Benceno, Tolueno, Xileno, Xilenoles, Ciclohexanol	39, 54, 127, 128, 130, 131, 132
Clorofenol, 2,4-diclorofenoxiacético	72, 73, 133, 134, 135
Anilina, Aminofenol, Atrazina, Nitrobenceno, Anisol, Naranja de metilo	39, 41, 112, 125, 127, 131, 136, 137
Tratamiento de aguas de tintorería, p-NTS ⁴ , lixiviado de vertederos	40, 126
Herbicidas, Pesticidas, Surfactantes, Halometanos.	38, 41, 90, 114, 138, 139

Otras publicaciones tratan de la degradación de herbicidas y pesticidas utilizando complejos de Fe^{+3} a pH neutro [21, 134, 140, 141], o también en la degradación de contaminantes orgánicos en suelos, con los que se obtuvieron resultados semejantes a los obtenidos utilizando Fe^{+2} [142]. Esto representa una alternativa que permitiría no utilizar bajos valores de pH en la reacción de fotoFenton, que es una de las desventajas que presenta el método [134].

Buscando aumentar la eficiencia del fotoFenton, existen publicaciones en las que se ha estudiado el uso de otros reactivos, en combinación con el hierro, que ayuden a aumentar la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ en disolución, entre los que se puede mencionar se encuentran:

a. El ferrioxalato ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$), fuente de Fe^{+3} y oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$), se utiliza en actinometría para la medición de la intensidad de la radiación que llega al reactor [123, 143, 144, 144a, 145]. Este reactivo también se puede obtener de la combinación de reactivos con Fe^{+2} (ejemplo: una sal de hierro) y oxalato (ejemplo: oxalato de potasio) obteniendo el mismo efecto [19, 38, 114, 136, 145].

Cuando se utiliza en una solución ácida el reactivo de ferrioxalato, y se ilumina, se generan Fe^{+2} y CO_2 de acuerdo a [19, 143, 144, 144a]:



En las anteriores ecuaciones, se representa la fotólisis del ferrioxalato, el cual produce Fe^{+2} (libre o complejoado con oxalato), que en combinación con

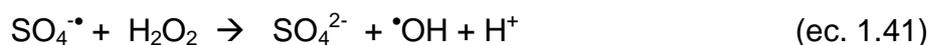
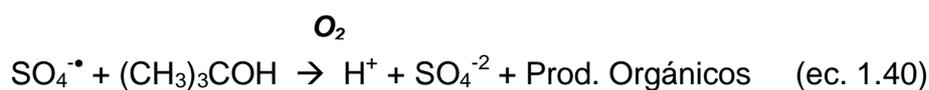
⁴ Ácido p-nitrotolueno-orto-sulfónico

el H₂O₂ provee una fuente continua del reactivo de Fenton en disolución, como precursor de la generación del radical hidroxilo [19, 38, 112, 144, 144a, 145].

La eficiencia de este proceso se debe a factores como:

- El ferrioxalato absorbe luz en un intervalo más amplio de longitudes de onda (250-500 nm), aprovechando el UV-Visible y descomponiendo el peróxido de hidrógeno en una región en la que sólo el ferrioxalato puede absorber. También, respecto a la reacción de fotoFenton, el uso del ferrioxalato reduce el tiempo de iluminación de la disolución, obteniendo los mismos o mejores porcentajes de degradación [19, 38, 123, 144, 145, 146, 144a].
- Algunos autores han observado que este sistema es más eficiente que utilizando Fe⁺² desde el inicio de la reacción, aumentando los porcentajes de degradación de contaminantes, tales como compuestos aromáticos y cloroaromáticos, hidrocarburos, etilenos clorados, éteres, alcoholes, cetonas, etc., con los que se ha observado mejores resultados en comparación con los obtenidos con fotoFenton sin oxalato [144].

a. **El peroxodisulfato (S₂O₈)⁻²**, cuya acción puede representarse mediante las siguientes ecuaciones [79, 123, 147]:



El peroxodisulfato (S_2O_8)⁻² es capaz, por sí solo, de oxidar a muchos compuestos orgánicos, pero el anión radical ($SO_4^{\cdot-}$) es aún mejor agente oxidante. El $SO_4^{\cdot-}$ se genera en condiciones fotolíticas a longitudes de onda por debajo de 300 nm, pudiendo acelerar la velocidad de una reacción fotolítica en presencia de semiconductores e incluso en ausencia de oxígeno [123, 147].

El $SO_4^{\cdot-}$ además de hacer uso de la luz UV para generarse del radical peroxidisulfato, cuando se combina con oxígeno o con peróxido de hidrógeno, genera una mayor proporción de radicales $\cdot OH$ que favorecen la oxidación y degradación de la materia orgánica presente en la disolución [98, 123, 148].

1.7.3.3. Ventajas y desventajas de fotoFenton.

Las principales **ventajas** del proceso de fotoFenton son las siguientes:

- La sensibilidad de la reacción a la luz, pudiéndose emplear radiaciones con longitud de onda de hasta de 600 nm, dentro del visible [19, 38, 128].
- La efectividad del hierro, por el ciclo de conversión $Fe^{+2}-Fe^{+3}-Fe^{+2}$, como catalizador del peróxido de hidrógeno para formar radicales $\cdot OH$ [38, 128].

Las principales **desventajas** del proceso de fotoFenton son las siguientes:

- Los bajos valores de pH que deben de utilizarse (≤ 3), influyendo en el consumo de reactivos para acondicionar el sistema antes y

después del tratamiento [19, 43, 143]. Algunos autores han estudiado la reacción de fotoFenton a pH neutro y pH básicos [134, 140, 141], observando el progreso de la reacción a esos valores. Los resultados obtenidos han sido satisfactorios, sin embargo a pH ácido siguen siendo mejores en algunos casos [118, 136].

- Agregar una sal de hierro, que no puede ser retenida o eliminada totalmente después del proceso, puede producir intermedios de reacción (complejos de hierro) que pueden ser también contaminantes [52]. Es por ello que algunos investigadores recomiendan combinar con el fotoFenton, tratamientos previos o posteriores, como los biológicos por ejemplo, comprobando la biodegradabilidad o toxicidad del producto final [40, 41, 42].

1.7.4. Otros fotométodos de oxidación avanzada.

1.7.4.1. H₂O₂ y UV

La combinación de peróxido de hidrógeno y la luz UV es otro de los procedimientos avanzados de oxidación aplicado en el tratamiento de contaminantes industriales o de aguas residuales [22, 24, 25, 90, 149]. Se basa en la fotólisis del H₂O₂, con irradiación de luz UV entre 210-240 nm, generando 2 radicales [•]OH por cada molécula de H₂O₂ [19, 22] como se puede observar en la siguiente reacción:



Los radicales hidroxilo generados, actúan sobre el H₂O₂ remanente o adicionado a la solución, haciendo que se regenere y mantenga el ciclo de

oxidación de los contaminantes orgánicos. Este comportamiento queda reflejado en las siguientes ecuaciones:



Las principales **ventajas** del uso de H_2O_2 / UV para la oxidación de materia orgánica son la disponibilidad del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a nivel comercial, su facilidad de aplicación, es un compuesto estable (aunque se almacene por mucho tiempo), soluble en agua, y es una fuente de radicales hidroxilo [22].

La **desventaja** más importante es que la velocidad de oxidación de contaminantes orgánicos depende de la velocidad de formación de radicales hidroxilo. Esto viene determinado por el hecho de que el H_2O_2 absorbe muy poca radiación de longitudes de onda mayores de 254 nm. Como consecuencia la aplicación de luz solar es prácticamente inviable, recurriéndose siempre a fuentes de luz artificial. Otra desventaja importante es que los radicales $\cdot\text{OH}$ son fácilmente atrapados por iones HCO_3^- y CO_3^{2-} abundantes en sistemas de tratamiento de aguas y/o residuos [22].



1.7.4.2. Ozono y UV

La combinación de ozono (O_3) con luz UV es uno de los métodos avanzados de oxidación más utilizados para la descontaminación y desinfección de aguas para consumo humano, existiendo actualmente en el mercado varios sistemas de desinfección de aguas con esta técnica. Comparado con el H_2O_2 , el

espectro de absorción del ozono proporciona mayor absorción a longitudes de onda de 200-310 nm [22, 123].

Varios autores han propuesto mecanismos de reacción de la descomposición del ozono (O_3) por inducción de la luz en sistemas acuosos. Estos mecanismos proponen la homólisis del O_3 y la subsecuente producción de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) por la reacción de un átomo de oxígeno liberado (O) con agua ($h\nu < 310 \text{ nm}$):



Se observa que el ozono fotolizado, disuelto en agua, favorece la generación de peróxido de hidrógeno. Esto constituye otra fuente de radicales $\cdot OH$ para el proceso de oxidación [19, 22, 123]:



Dentro de los problemas que presenta el uso del ozono, se encuentra su baja solubilidad en agua y su baja capacidad de transferencia de masa en los procesos en los que es utilizado. Estos factores afectan en algunos casos, al uso y desarrollo de la técnica O_3/UV . También debe tenerse en cuenta la posibilidad de que se desarrollen reacciones secundarias que pueden generar los intermedios de reacción durante la reacción de oxidación, disminuyendo la eficiencia del proceso. Se han realizado muchos estudios de aplicación de esta técnica, por ejemplo en la reducción del COT^5 de muestras de ácidos húmicos, en la degradación del fenol, ácidos nafténicos, metilencloruro, etc. [22].

⁵ COT = Carbono Orgánico Total

TÉCNICAS, MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2. INTRODUCCION

La gestión y el tratamiento de cualquier tipo de residuo implican un compromiso de responsabilidad por parte de quien lo realice, principalmente por los efectos que pueden surgir de una mala práctica en el manejo, almacenamiento y/o eliminación de éstos. En el caso de los residuos peligrosos, existen en el mercado distintas técnicas para su tratamiento y/o eliminación. Por ejemplo, desde hace 20 años que apareció la primera publicación proponiendo la fotocatalisis con TiO_2 para el tratamiento de aguas, y hasta el presente el número de resultados, publicaciones y grupos de investigación se ha incrementado de forma importante, siendo hoy en día los llamados procesos avanzados de oxidación - fotocatalisis con TiO_2 , fotoFenton, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, etc.- una opción para la destrucción de compuestos químicos orgánicos, la cual sigue en constante investigación [13, 19, 41, 150].

Paralelamente a la aplicación de técnicas de tratamiento a los residuos peligrosos, lo más importante es analizar si la aplicación y resultados obtenidos son eficientes, es decir, que se logró eliminar la peligrosidad de los mismos. En este sentido, una de las formas de conocer si se cumple este objetivo es utilizar técnicas analíticas que nos permitan hacer un seguimiento adecuado del tratamiento aplicado, y de los resultados obtenidos. En este trabajo se utilizaron técnicas analíticas que permitieron dar seguimiento al proceso de degradación de los residuos y contaminantes tratados, mediante la medida del carbono orgánico, la identificación de productos de reacción, la dilucidación de posibles mecanismos de reacción y verificación de la reducción o eliminación de la toxicidad de los residuos.

2.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

2.1.1. Técnicas para la medida del Carbono Orgánico Total (COT).

El carbono orgánico total (COT), fue una de las variables más utilizadas como medida de la mineralización o degradación de la materia orgánica de las disoluciones tratadas a lo largo de este trabajo. El valor del COT se obtiene por diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI) contenido en una muestra líquida cualquiera ($COT = CT - CI$).

2.1.1.1. Medida del Carbono Total (CT).

La medida del carbono total de una muestra se basa en una combustión catalítica completa de la misma. El equipo toma un volumen (entre 30 a 100 microlitros) de la muestra a analizar, y la impulsa mediante bombeo al tubo de combustión, el cual está relleno de un catalizador, que conjuntamente con la muestra inyectada, se calienta a una temperatura de 680 °C aproximadamente, de forma que el carbono total es convertido a CO₂. Utilizando aire sintético como gas de flujo (alimentado al sistema a 150 ml/min.) se arrastran los productos de la combustión a un deshumidificador donde se elimina el agua, y así el CO₂ pueda ser detectado por un analizador infrarrojo de gases (NDIR). La lectura del analizador infrarrojo (señal analógica) genera un pico y un área que se calcula mediante un procesador de datos. El área del pico es proporcional a la concentración de carbono total (CT) de la muestra, comparando con las curvas de calibración previamente programadas.

2.1.1.2. Medida del Carbono Inorgánico (CI).

La medida del carbono inorgánico (CI) de una muestra se basa en la conversión de los carbonatos e hidrogenocarbonatos presentes en CO₂ por la acción de un ácido. Para ello el equipo inyecta un volumen determinado de la

muestra y le añade ácido ortofosfórico al 25%. La mezcla resultante es arrastrada por aire sintético a un deshumidificador, eliminando el agua y logrando que el CO₂ se detecte por el analizador infrarrojo del equipo. La lectura del analizador se realiza de la misma manera que en la medida del CT, obteniendo la concentración de carbono inorgánico (CI) de la muestra.

2.1.1.3. Medida del Carbono Orgánico Total (COT).

Como se ha indicado anteriormente, la medida del carbono orgánico total de la muestra se obtiene de la diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI). Este valor es utilizado para monitorear la degradación de los residuos con los tratamientos fotocatalíticos aplicados, expresado como porcentaje de degradación o de reducción del COT.

2.1.1.4. Medida del Carbono Orgánico no purgable (NPOC).

En el caso de muestras de alta concentración de carbono inorgánico, se puede realizar alternativamente la función denominada como NPOC (Carbono Orgánico No Purgable), que consiste en la acidificación de la muestra hasta pH = 2, haciéndole pasar una corriente de aire sintético durante un tiempo determinado (entre 1 a 10 minutos según la concentración de CI), eliminando así la mayor parte del carbono inorgánico (CI). Después de este tratamiento, el equipo realiza el mismo procedimiento para la medida del Carbono Total (CT).

Una de las ventajas de utilizar un analizador de Carbono Orgánico Total es la rapidez de los análisis de las muestras, de 2 a 3 minutos para cada parámetro - CT y CI - (4,5 minutos para el Carbono Total y 3,5 minutos para el Carbono Inorgánico) y la confiabilidad que pueden tener las medidas de concentración, por lo que el uso de este equipo y técnica experimental se ha incrementado en los últimos 5 años [73]. Existen otras técnicas como la

medida del DQO¹ (Demanda Química de Oxígeno) o la del DBO² (Demanda Biológica de Oxígeno), métodos utilizados regularmente en los análisis de aguas para obtener una medida de la biodegradabilidad al relacionar éstas variables [40, 41, 153]. Las tres metodologías de medición, COT, DQO y DBO, son utilizadas como complementarias en los análisis de biodegradabilidad de compuestos, permitiendo obtener relaciones entre estas medidas para intereses de análisis. Por ejemplo, hay publicaciones que han relacionado la proporción de la medida del COT con el DQO en 1 a 3 [54, 154].



Figura 2.1.
Analizador de Carbono Orgánico Total,
TOC-5000A, Shimadzu.

2.1.2. Técnicas espectrofotométricas.

Históricamente el término espectroscopía se refería a una rama de la ciencia en la que la luz, o radiación visible, se descomponía en sus longitudes de onda componentes, originándose así espectros que se usaban para estudios teóricos de la estructura de la materia o para análisis cualitativos y cuantitativos [155]. Las técnicas espectroscópicas son hoy algunas de las técnicas más utilizadas en el análisis de materiales, en el seguimiento de la degradación de compuestos orgánicos, etc., por lo que su uso se ha extendido por la rapidez de análisis y el tipo de información que proporciona. Por ejemplo en estudios de degradación fotocatalítica, la espectroscopía infrarroja ha sido

¹ Este método hace reaccionar la muestra a analizar con un exceso de dicromato de potasio, en medio ácido. Después de un tiempo de 2 horas, se valora y calcula el DQO [151].

² El DBO mide la concentración de oxígeno que se consume en la oxidación biológica de las materias orgánicas e inorgánicas disueltas en una disolución [152].

utilizada ampliamente con buenos resultados [116, 156-168]. En la siguiente tabla se recogen los intervalos de longitud de onda y de frecuencia de las regiones del espectro que interesan con fines analíticos, así como los nombres de los diversos métodos espectroscópicos asociados.

Tabla 2.1. *Tipos de espectroscopía.*

Tipo de espectroscopía	Intervalo habitual de longitud de onda ³	Intervalo habitual de número de onda, cm ⁻¹	Tipo de transición cuántica
Emisión de rayos gamma	0,005 - 1,4 Å	----	Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos X	0,1 - 100 Å	----	Electrones internos
Absorción ultravioleta de vacío	10 - 180 nm	1x10 ⁶ a 5x10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción, emisión, fluorescencia ultravioleta visible	180 - 780 nm	5x10 ⁴ a 1,3x10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción y dispersión Raman infrarroja	0,78 - 300 μm	1,3x10 ⁴ a 3,3x10 ¹	Rotación/Vibración de moléculas
Absorción de microondas	0,75 - 3,75 mm	13-27	Rotación de moléculas
Resonancia de espín electrónico	3 cm	0,33	Espín de los electrones en un campo magnético
Resonancia magnética nuclear	0,6 - 10 m	1,7x10 ⁻² a 1x10 ³	Espín de los núcleos en un campo magnético

Fuente: [155]

³ 1 Å = 10⁻¹⁰ nm = 10⁻⁸ cm. 1nm = 10⁻⁹ m = 10⁻⁷ cm. 1μm = 10⁻⁶ m = 10⁻⁴ cm.

Algunos de los términos que se utilizan y forman parte de los fundamentos y utilización de la espectroscopía, se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. *Variables de las técnicas espectroscópicas*

VARIABLE	CONCEPTO
Amplitud (A)	De una onda sinusoidal, es la longitud del vector eléctrico en el máximo de onda.
Tiempo (t)	Son los segundos necesarios para el paso de sucesivos máximos o mínimos por un punto fijo del espacio se denomina el período (p) de la radiación
Frecuencia (v)	Es el número de oscilaciones del campo por segundo y es igual a (1/p).
Longitud de onda (l)	Es la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas.
Velocidad de propagación (v),	En metros por segundo, es la rapidez de un haz de radiación que viene determinada por la fuente y permanece invariable
Número de onda ν (cm^{-1}),	Es el que se define como el inverso de la longitud de onda en cm, es otra posibilidad de describir la radiación electromagnética. (Un valor muy utilizado en espectroscopía infrarroja).

Fuente: [155]

2.1.2.1. Instrumentos para espectroscopía.

Los primeros instrumentos espectroscópicos se desarrollaron para utilizarse en la región visible y por tanto se denominaron *instrumentos ópticos*; hoy en día también se han diseñado para las regiones ultravioleta e infrarroja. Los métodos ópticos espectroscópicos se basan en seis fenómenos:

1. Absorción	2. Fluorescencia	3. Fosforescencia
4. Dispersión	5. Emisión	6. Quimioluminiscencia

Los instrumentos espectroscópicos característicos incluyen una fuente estable de energía radiante, recipiente transparente para contener la muestra, dispositivo para realizar la medida que aisle una región restringida del espectro⁴, detector de radiación, que convierte la energía radiante en una señal utilizable (en general eléctrica), y un sistema de tratamiento y lectura de la señal, el cual visualiza la señal producida en una escala medidora, en un tubo de rayos catódicos, en un medidor digital o en un registrador gráfico. Las fuentes de radiación que utilizan las técnicas espectroscópicas generan un haz de radiación con potencia suficiente para que se detecte y mida con facilidad. Su potencia de salida debe ser estable durante períodos de tiempo razonables; en este sentido una de las técnicas espectroscópicas más utilizadas son las de absorción en el Infrarrojo [155].

2.1.2.2. Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo.

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12.800 y los 10 cm^{-1} , lo que corresponde a longitudes de onda de 0,78 a 1.000 μm . Desde el punto de vista de las aplicaciones es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones, denominadas infrarrojo *cercano*, *medio* y *lejano* (ver Tabla 2.3.). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas se ha restringido al uso de una parte de la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4.000 y los 400 cm^{-1} (de 2,5 a 25 μm). Los espectros infrarrojos obtenidos en los análisis, se diferencian de las regiones ultravioleta y visible, por la gran cantidad de máximos y mínimos que se observan. Las gráficas de estos espectros se presentan en varios formatos, como *transmitancia* frente a longitud de onda, y *absorbancia* frente a número de onda o longitud de onda [155].

⁴ Los instrumentos de transformada de Fourier, no requieren un dispositivo de selección de la longitud de onda, en su lugar se utiliza un modulador de frecuencia que proporciona datos espectrales, de forma que pueden interpretarse por medio de una técnica matemática denominada transformación de Fourier.

Tabla 2.3. *Regiones del espectro infrarrojo.*

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm .	Intervalo de números de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1} .	Intervalo de frecuencias (ν), Hz.
Cercano	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{14}$ a $3,0 \times 10^{11}$
La más utilizada	2,5 a 670	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Las técnicas de Espectroscopía Infrarroja son ampliamente usadas en laboratorios de catálisis y preparación de materiales debido a que pocos métodos físicos pueden dar tanta información de forma sencilla. En este sentido, esta técnica tiene una gran aplicación en la identificación de compuestos orgánicos. *Su elevada selectividad hace posible la cuantificación de una sustancia en una mezcla compleja, no siendo necesaria una separación previa* [47].

La aplicación principal de la Espectroscopía Infrarroja se realiza en la cuantificación de contaminantes atmosféricos que provienen de procesos industriales. Cuando se realizan análisis de materiales sólidos (como catalizadores, por ejemplo), el espectro infrarrojo está formado por un número de bandas o absorciones que corresponden a modos de vibración energéticamente distintos y que son característicos de la naturaleza química de dichos materiales [155, 169].

2.1.2.3. Espectrómetros con Transformada de Fourier (FTIR).

Una de las características de los FTIR, es que los espectros no pueden lograrse experimentalmente con radiaciones del intervalo de frecuencia asociado con la espectroscopía óptica (10^{12} a 10^{15} Hz), dado que, a estas enormes frecuencias, no existen transductores que respondan a las variaciones

de potencia. Un transductor típico origina una señal que corresponde a la potencia promedio de una señal de alta frecuencia y no a su variación periódica. Por tanto, hace falta un método que convierta una señal de alta frecuencia en una de frecuencia medible, sin distorsionar las relaciones de tiempo transportadas en la señal modulada, que deben ser directamente proporcionales a la de la señal original. El **interferómetro de Michelson** se usa ampliamente para las mediciones de la región óptica [155] (ver Figura 2.2).

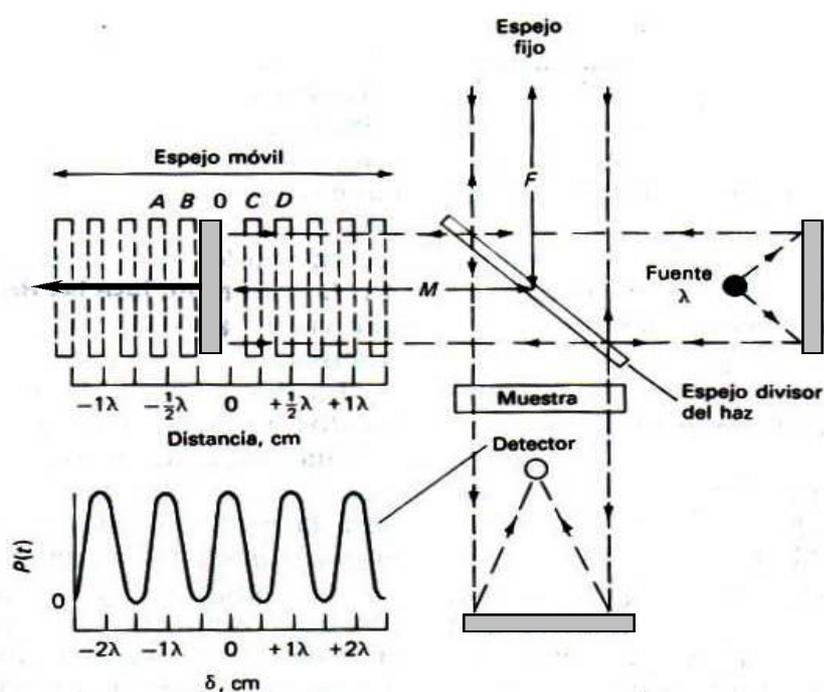


Figura 2.2. Interferómetro de Michelson de fuente monocromática.

Las ventajas del FTIR se relacionan con que son instrumentos con muy pocos elementos ópticos, por lo que la potencia de radiación que alcanza el detector es mucho mayor que en otros instrumentos espectroscópicos; son de elevada exactitud en longitud de onda y precisión, porque todos los elementos de la fuente llegan al detector al mismo tiempo, generando en un período, de hasta 1 segundo o menos, un espectro completo. El uso y aplicación de la técnica FTIR se ha extendido en el estudio de partículas coloidales, como

productos de limpieza, alimentos, cosméticos y productos utilizados en procesos industriales para la limpieza de metales, etc. [155].

En el estudio de interfases sólidas, los datos obtenidos con el FTIR son directos y valiosos. En el caso del estudio de interfases sólido – líquido y gas – líquido, éstos se realizan con espectroscopía de reflexión – absorción con la técnica de accesorio ATR (Attenuated Total Reflectance) que puede ser de Si, Ge o ZnSe. Es muy utilizada en estudios de proteínas [140], y se hace uso de accesorios de reflexión como el CIRCLE (Cylindrical Internal Reflectance Cell), muy conveniente para el estudio de líquidos [158, 170].

Debe mencionarse que dentro de las técnicas de espectroscopía infrarroja, se encuentran las que utilizan el fenómeno de interacción de compuestos coloreados que dispersan y absorben la luz en la región visible. Este estudio se debe a Kubelka y Munk (1931), quienes mostraron que las propiedades ópticas de los materiales translúcidos o turbios podrían ser expresados en función de dos parámetros, el **coeficiente de absorción** y el **coeficiente de dispersión**, los cuales variaban para cada material y longitud de onda. *La aplicación de esta teoría ha sido amplia en la industria de los pigmentos para pinturas, lacas, plásticos, papeles pigmentados, alimentos, etc. Además, las arcillas y otros materiales cerámicos tienen comportamientos, desde el punto de vista de sus propiedades ópticas, semejantes a los suelos y sedimentos y en general a las mezclas de pigmentos en polvo y, por lo tanto, es posible la aplicación del análisis de Kubelka y Munk en los estudios de estos materiales o en el estudio de soluciones líquidas coloreadas [47].*

En este trabajo, la espectroscopía infrarroja FTIR-ATR ha sido utilizada para la identificación de especies adsorbidas en la superficie del catalizador (TiO₂), las que pueden influir en el mecanismo de degradación de contaminantes orgánicos, en la identificación de especies presentes en disolución y en la caracterización de sólidos formados en reacciones químicas.

2.1.3. Técnicas cromatográficas.

La cromatografía es un método que nos permite separar los componentes de una mezcla, que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. Las muestras a analizar se disuelven en una **fase móvil**, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase se hace pasar a través de una **fase estacionaria** inmisible, que se mantiene fija en una columna o sobre una superficie sólida. Los componentes retenidos con fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, por el contrario, los que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez.

Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente [155, 171]. Un resumen de las técnicas cromatográficas puede observarse en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna.

CLASIFICACIÓN	MÉTODO	FASE ESTACIONARIA	EQUILIBRIO
Cromatografía de Líquidos (LC). Fase móvil: líquida	Líquido-líquido, o reparto.	Líquido adsorbido sobre un sólido.	Distribución entre líquidos inmiscibles.
	Líquido-fase enlazada.	Especies orgánicas enlazadas una superficie sólida.	Distribución entre un líquido y una superficie enlazada.
	Líquido-sólido, o adsorción.	Sólido.	Adsorción.
	Intercambio iónico.	Resina de intercambio iónico.	Intercambio iónico.
	Exclusión por tamaño.	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico.	Distribución / exclusión.

... cont. Tabla 2.4.

CLASIFICACIÓN	MÉTODO	FASE ESTACIONARIA	EQUILIBRIO
Cromatografía de gases (GC). Fase móvil: gas	Gas-líquido	Líquido adsorbido sobre un sólido.	Distribución entre un gas y un líquido.
	Gas-fase enlazada	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida.	Distribución entre un líquido y una superficie enlazada.
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC). Fase móvil: fluido supercrítico		Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida.	Distribución entre un fluido supercrítico y una superficie enlazada.

Fuente: [155]

En cromatografía se utilizan distintos conceptos que van relacionados con el uso en sí, estos se definen en la Tabla 2.5. :

Tabla 2.5. Variables de la cromatografía

CONCEPTO	DEFINICIÓN
Columna Cromatográfica	Receptora de la fase estacionaria regularmente, la cual está hecha según el tipo de compuestos a analizar, si es líquido; si es gas, la columna es un serpentín que gasifica la muestra e identifica los componentes en estado gas.
Detector	Están en función de la técnica a aplicar y de la precisión de la variable a medir. Pueden ser de ionización de llama, conductividad térmica, absorbancia, fluorescencia, conductividad, etc.
Cromatogramas	Respuesta de un detector a la presencia de un analito, representa su señal en función del tiempo como una serie de picos.

.. cont. Tabla 2.5.

CONCEPTO	DEFINICIÓN
Constante de distribución ($K = C_s / C_M$)	Se refiere a la transferencia del analito entre las fases estacionaria y móvil.
Tiempo de retención (t_R)	Es el tiempo que transcurre después de la inyección de la muestra para que el pico del analito alcance el detector.
Factor de capacidad (k_A)	Describe la velocidad de migración del analito en la columna.
Coefficientes de reparto	Aplicada en la cromatografía líquido-líquido, representa la capacidad de adsorción física de la fase estacionaria sobre la superficie del soporte.
Analito	Término general para referirse a los componentes de una muestra a analizar.

Fuente: [155, 171].

En este trabajo se utilizó la Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC), que se basa en la identificación de los solutos presentes en una mezcla en función de la velocidad de separación, establecida por el arrastre, a alta presión, por la fase móvil líquida a través de una columna cromatográfica con una fase estacionaria adecuada, fenómeno que dependerá de la diferencia en la velocidad de migración de los componentes (analitos) en relación directa con los coeficientes de reparto. El analito con mayor tendencia a quedarse en la fase estacionaria, mayor coeficiente de distribución, saldrá más lentamente que aquellos con mayor afinidad por la fase móvil. De esta separación, los componentes arrojan un valor de absorbancia, a una determinada longitud de onda con el detector UV, obteniendo picos en un cromatograma donde se relacionan los compuestos presentes, a diferentes tiempos de retención según el método elegido. Cada pico obtenido en el cromatograma se refiere a la cantidad de moléculas del analito [155, 171].

La cromatografía HPLC, es una de las técnicas más utilizadas debido a su sensibilidad, fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, idoneidad para la separación de especies no volátiles y, sobre todo, gran

aplicabilidad a sustancias de interés a nivel industrial, científico y social, por ejemplo aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, drogas, terpenoides, plaguicidas, antibióticos esteroides, especies organometálicas y una cierta variedad de sustancias inorgánicas. Su aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo de especies permite una amplia utilización, pudiendo ser complementada con otras técnicas analíticas [155, 169].

2.1.4. Técnicas de Toxicología.

En la actualidad se producen y utilizan más de 100.000 tipos de sustancias de las que una fracción considerable son sustancias tóxicas que afectan a los organismos vivos. Del estudio de estos efectos se encargan las ciencias como la Toxicología, la cual se ocupa de identificar las sustancias tóxicas y sus efectos en los organismos vivos [172 - 177]. Muchos compuestos que se encuentran en los efluentes industriales, como metales, biocidas, detergentes, etc., pueden no tener efectos inmediatos en el medioambiente, sin embargo éstos pueden darse a largo plazo con consecuencias graves. Por eso es importante que los tratamientos de aguas industriales se realicen adecuadamente, evitando consecuencias posteriores. En este sentido, la protección de los ecosistemas ha sido incluida en las legislaciones de algunos países, o bien reestructuradas, con el objetivo de forzar a las industrias para que el tratamiento y descarga de sus efluentes a rutas de agua (alcantarillado, ríos o mar), cumplan con ciertos requisitos ambientales [175].

En este sentido, mientras que la Toxicología se ocupa del estudio del impacto de los compuestos químicos en los sistemas vivos, ramas de esta

ciencia, como la Toxicología Ambiental⁵, se dedican al estudio de estos contaminantes en el entorno o ecosistema. Surge así la Ecotoxicología, una combinación de la ecología y la toxicología, que se dedica al estudio del uso y vertido de productos o residuos químicos en el medio ambiente, y sus consecuencias en la contaminación del agua, aire y de tierras que afectan a los seres vivos que habitan en esos entornos, tales como microorganismos, plantas y animales [173, 176, 177].

La medición de los efectos tóxicos de contaminantes en los ecosistemas, se realiza en los laboratorios de análisis utilizando distintos bioensayos que utilizan organismos vivos según la matriz medioambiental afectada a estudiar. Por ejemplo, el uso de plantas en el caso del estudio de efectos contaminantes en suelos (toxicidad terrestre); algas o microorganismos acuáticos, en el caso de efectos contaminantes en aguas (toxicidad acuática), etc. En este sentido, se utilizan variables para medir si las concentraciones de contaminantes permiten que al menos vivan el 50 por ciento de la población (CL₅₀) o que disminuyan un parámetro de medida, relativo al funcionamiento biológico, en un 50 por ciento (EC₅₀). Sin embargo, uno de los principales aspectos que deben considerarse en cualquier bioensayo, cuantitativa o cualitativamente, es que siempre estarán sujetos a la adaptación de los organismos vivos a los contaminantes, como por ejemplo la supervivencia, la reproducción e incluso la mutación [173].

En este trabajo se utilizaron Ensayos de Biotoxicidad (bioensayos), utilizando bacterias (*Photobacterium phosphoreum* - *Vibrio fischeri*)⁶ y algas (*Phaeodactylum tricornutum*)⁷, organismos acuáticos de medio salino, para determinar el efecto de los tratamientos fotocatalíticos de los residuos de laboratorio. Se utilizaron ambos métodos por las condiciones de los residuos,

⁵ Ciencia que estudia los efectos nocivos de sustancias químicas que el hombre encuentra en la atmósfera, por contacto directo en actividades laborales ó por ingestión de alimentos o aguas que tengan sustancias tóxicas naturales o por residuos químicos [172].

⁶ Ensayo de luminiscencia, aprobado por la Ley de Residuos Peligrosos de España [12].

⁷ Ensayo de calidad de agua, test de inhibición aprobado por normas internacionales ISO [178].

cuya principal componente era el agua de mar (residuos de amonio y residuos de nitritos). Cualquier organismo que se utilice para la medición de los efectos ecotóxicos debe ser parte de los sistemas a los cuales puede afectar, directa o indirectamente, la contaminación por compuestos químicos.

2.2. REACTIVOS Y EQUIPOS.

A continuación se presentan los reactivos y equipos utilizados.

Tabla 2.6. Residuos de laboratorio utilizados y tratados.

Solución de Permanganato de Potasio (KMnO_4) con una concentración de 40 g/l en medio básico (20 g/l de NaOH) ⁸ .
Residuos de la determinación de amonio en agua de mar ⁹ .
Residuos de la determinación de nitritos en agua de mar ⁹ .
Residuos de la absorción de p-nitrofenol en carbono activo ⁹ .

Tabla 2.7. Reactivos de laboratorio utilizados.

Dióxido de titanio (TiO_2) P-25, (80% Anatasa/20% Rutilo), Degussa, AG.	Sulfato de hierro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 99%, Panreac Química.
Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), 33% v/v, Riser Analítica & MERCK.	Sulfato de hierro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) al 75%, Panreac Química.
Oxalato de Potasio ($\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2\text{H}_2\text{O}$), 99,9%, Probys Química.	Peroxo-disulfato de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 98%, Panreac Química.
Acido ortofosfórico (H_3PO_4), 50%, Panreac Química.	Carbonato de Sodio (Na_2CO_3), 99,9%, Nacalai Tesque, Japón.

⁸ residuo de los laboratorios de ingeniería de procesos, ULPGC.

⁹ laboratorios de Química, Facultad de Ciencias de Mar, ULPGC.

...cont. Tabla 2.7.

Ftalato hidrogeno fosfato ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$), 99,9%, Nacalai Tesque, Japón.	Hidrogeno carbonato de sodio (NaHCO_3), 99,9%, Nacalai Tesque, Jp.
Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), 99,9%, Panreac Química.	Nitroprusiato de Sodio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 98%, Merck.
Citrato de Sodio ($\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}_3\text{O}_9$), 99%, Panreac Química	Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 96 % v/v, Panreac Química.
Hipoclorito de Sodio (NaClO), 10% p/v, Panreac Química.	Hidróxido de Sodio (NaOH), puro, Riser Analítica.
Permanganato de potasio (KMnO_4), 99%, Panreac Química.	Disulfito de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 97%, Panreac Química.
N-(1-Naftil)-Etilendiamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$), 98%, Merck.	Sulfanilamida ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), 98%, Fluka, AG.
Nitrito de sodio (NaNO_2), 99%, Merck.	Acido Nítrico (HNO_3), 65%, Merck.
Acido Clorhídrico (HCl), 35%, Panreac Química.	1,2, Propilenglicol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), puro, Fluka, AG.
Hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(OH)}_2$), 99%, Sigma Aldrich.	Acido Maléico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$), 99,5%, Erba.
Piragalol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$), 98%, Panreac Química	Catecol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$), 99%, Sigma Aldrich.
Acido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), 99,7%, Panreac Química.	Acido fórmico (CH_2O_2), 90%, BDH Chemical, UK.
Vibrio fischeri – <i>Photobacterium phosphoreum</i> , Biotox™.	Microalga-marina <i>Phaeodactylum tricornutum</i> Bohlin (Bacillariophyceae).
Acetonitrilo (CH_3CN), para HPLC, Panreac Química.	

Tabla 2.8. Material de laboratorio utilizado¹⁰

Frasco de cristal para lavado de gases de 250 ml, Alamo.	Reactor de cristal con conexiones de entrada y salida, 500 ml, Afora.
--	---

¹⁰ Toda la cristalería de laboratorio, es fabricada por la casa Simax, República Checa.

...cont. Tabla 2.8.

Kitasato para sistema de filtración al vacío, 1 litro. Alamo.	Jeringas plásticas de 10 ml.
Casco con plástico protector de radiaciones UV, F-500, GS, Alemania.	Filtros de membrana de celulosa 0,45 μ , ALBET, Alemania.

Tabla 2.9. *Equipo para realizar experimentos de fotocatalisis.*

Lámpara comercial ultravioleta de Xenón, Solarium Facial UV-A, HPA 8068, ENCO, de 800W de potencia, longitud de onda UV de 210-380 nm.	Colector diédrico metálico cubierto de material reflectante.
Agitador magnético, modelo MC-8, Bünsen.	Aireador para acuario, RENA 301, presión max. 300 mbar ó l/h, Francia.
Campana extractora de gases tipo laboratorio, Casa Romero.	Radiómetro, Graseby Optronics 59014 Mod S370, detector 222.

Tabla 2.10. *Equipos de laboratorio y de analítica.*

Balanza analítica, A&D Instruments, Ltd.	Medidor de pH, HI 8521, Hanna Instruments.
Bomba de vacío, General Electric, Vacío _{max} 24 in Hg, P _{max} . 60 PSI.	Estufa de convección natural p/ cultivos, 80 l, JP Selecta.
Analizador de Carbono Orgánico Total, TOC-5000 A, Shimadzu.	

..cont. Tabla 2.10

Cromatógrafo de Líquidos HPLC, Casa Varian .			
Dosificador de solvente Varian 9010/9001.	Columna fase reversa (C-18), Zorbax ODS 5µm, Jones Chromatography (flujo 1ml/min).	Espectrofotómetro Varian Cary-5E, UV-VIS, 271 nm.	Detector UV-Vis 9050, Varian.
Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR-ATR) modelo RS/1, UNICAM.			
Dispositivo interno de reflexión (CIRCLE) de la casa Spectra-Tech para el análisis IR de líquidos.		Celda desmontable con ventana de CaF ₂ para análisis IR de sólidos.	
Sistema Biotox™, medición de biotoxicidad, Opticom.			
Luminómetro Sirius, intervalo entre 390 nm a 620 nm.		Equipo regulador de temperatura para incubación de la bacteria (15°C).	

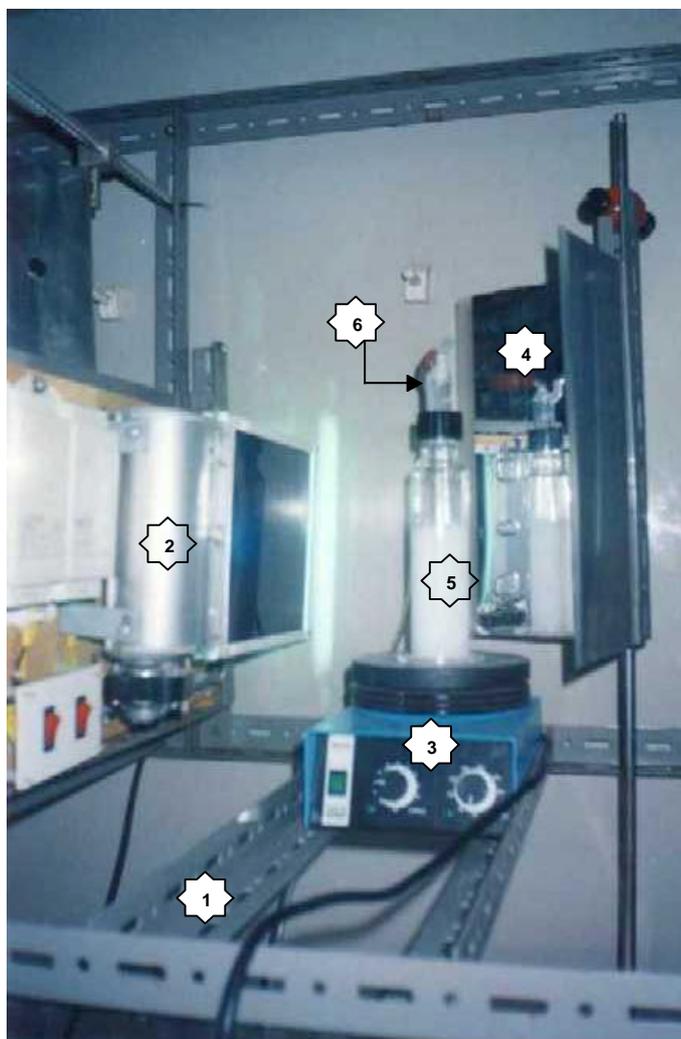
2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A continuación se detallan los equipos y las distintas metodologías utilizadas, para realizar la fotocatalisis en las distintas experimentaciones a lo largo de este trabajo.

En la siguiente figura se presentan las fotografías de los equipos experimentales de laboratorio utilizados en las distintas pruebas de fotocatalisis, utilizando como fuente de luz UV, lámparas comerciales de Xenón (Figura 2.3.A) y luz solar (Figura 2.3.B).

Figura 2.3. Equipos de fotocatalisis utilizados.

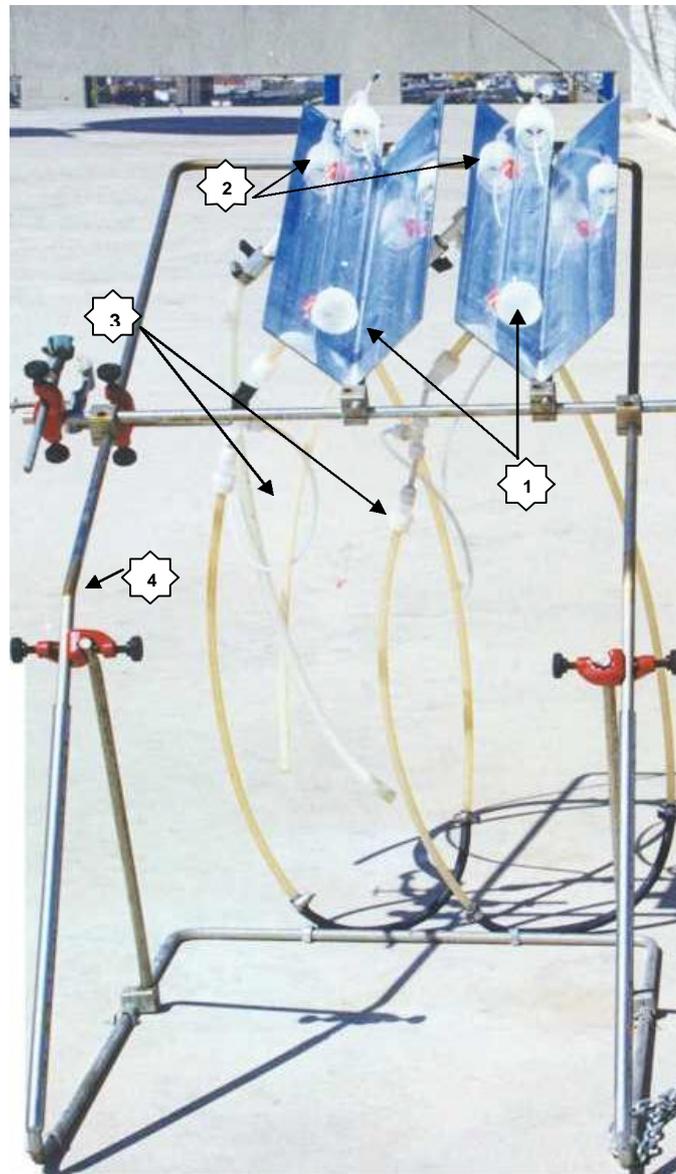
Figura 2.3.A. Equipo de fotocatalisis con luz UV de lámpara de Xenón.



Partes del equipo:

1. Estructura metálica de soporte del sistema.
2. Lámpara UV de 800W, Xenón (ENCO)
3. Agitador magnético
4. Diédrico a 90° para concentrar la radiación sobre el reactor
5. Frasco lavador de gases de 250 ml.
6. Inyección de aire a la disolución pasando por trampa de NaOH.

Figura 2.3.B. Equipo de fotocatalisis con luz solar.



Partes del equipo:

1. Reactores de vidrio pyrex de 500 ml.
2. Diédricos de 90° para concentración de la radiación sobre el reactor.
3. Punto de inyección de aire al sistema.
4. Bastidor metálico ajustable en su inclinación.

2.3.1. Metodología.

En el Diagrama 2.1., se observa la serie de pasos que conlleva el procedimiento experimental para la degradación fotocatalítica de los residuos de laboratorio y otros compuestos a lo largo de este trabajo.

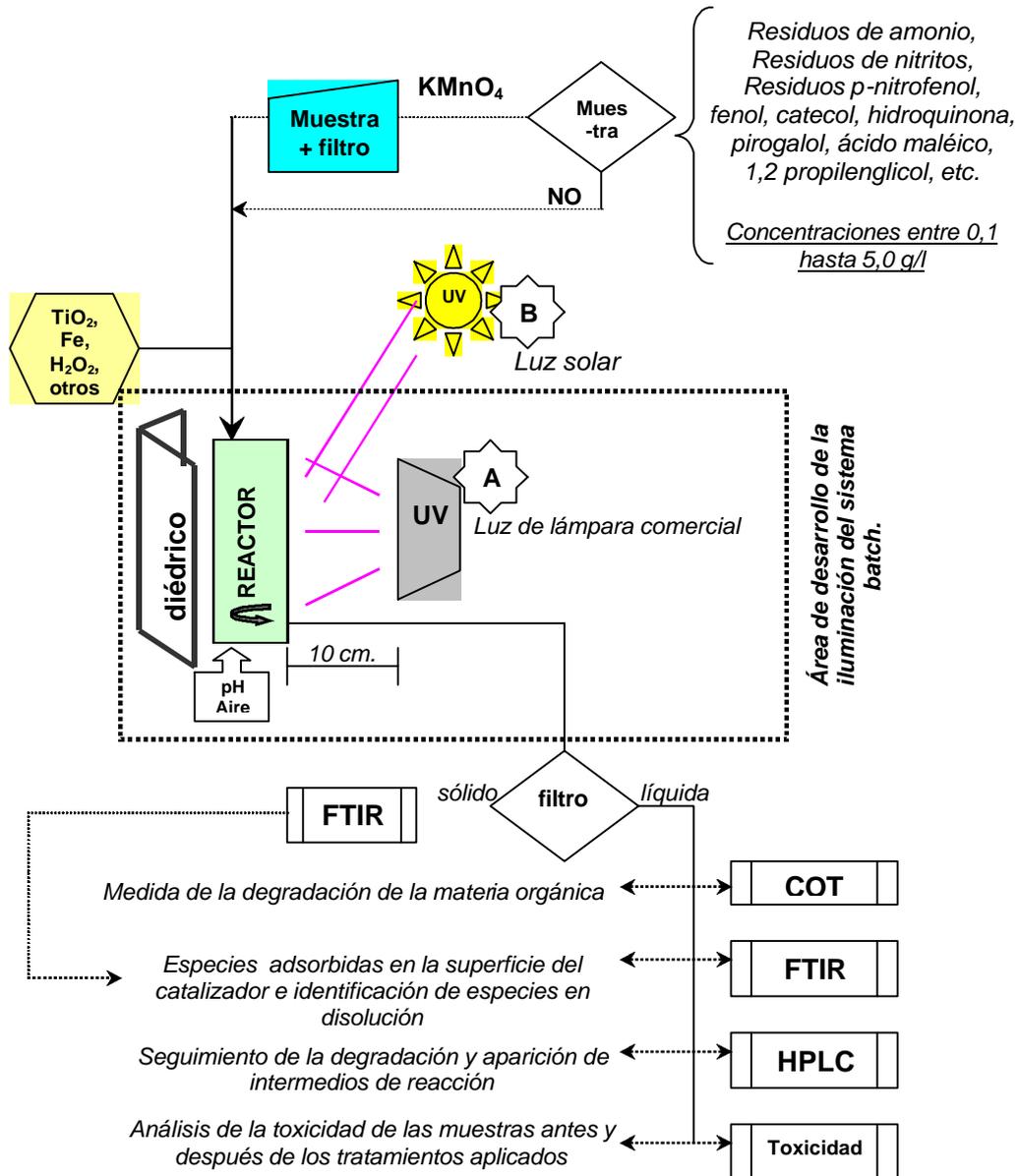


Diagrama 2.1. Procedimiento experimental para los tratamientos fotocatalíticos realizados a distintas muestras.

2.3.1.1. Residuos y disoluciones en estudio.

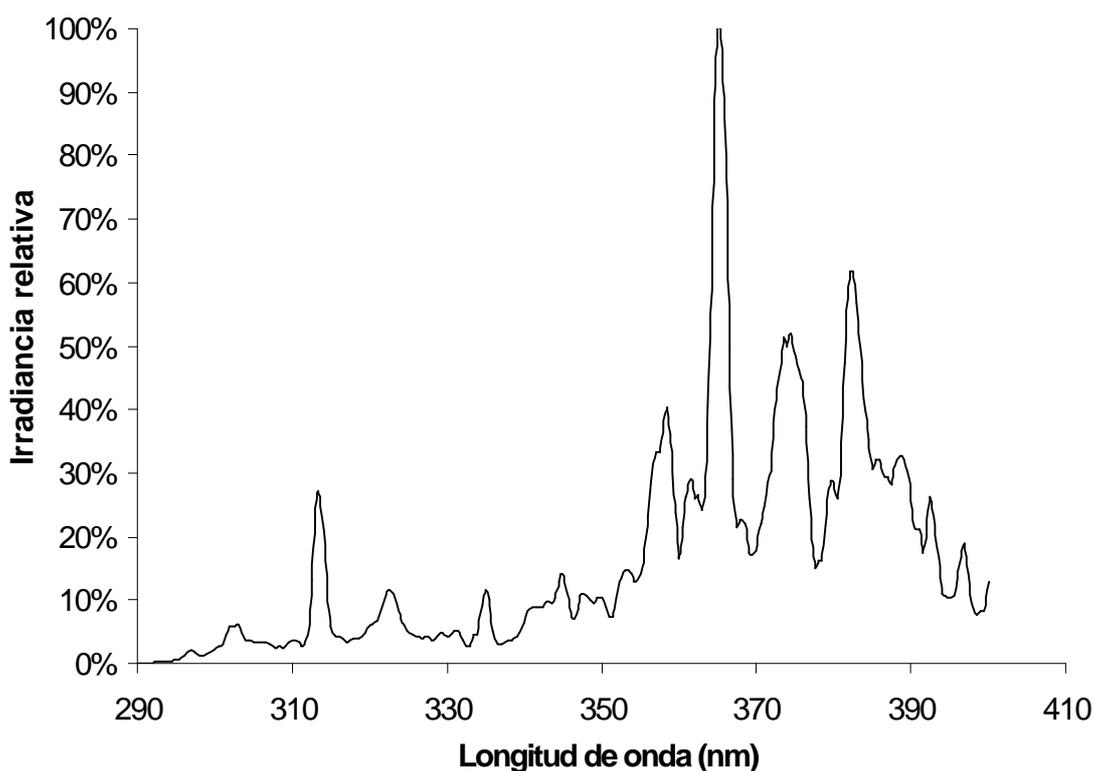
A lo largo de este trabajo se presentarán los resultados de aplicar procesos avanzados de oxidación (PAO) en la degradación fotocatalítica de residuos de laboratorio y de disoluciones de contaminantes conocidos, buscando identificar, en alguno de los casos los mecanismos de degradación.

En los capítulos 3 y 4 se estudia la fotodegradación (fotocatálisis con TiO_2 y fotoFenton) y eliminación de residuos químicos, producidos en las prácticas de Oceanografía Química de los laboratorios de Química de la Facultad de Ciencias del Mar de la U.L.P.G.C. En el capítulo 5 se presenta la toxicidad resultante de los tratamientos fotocatalíticos aplicados. En el capítulo 6 se estudia la degradación de fenol en altas concentraciones con fotoFenton, determinando la ruta de degradación para su mineralización total, estudiando también los intermedios de reacción. En el capítulo 7 se estudia la degradación del fenol en bajas y altas concentraciones mediante fotocatalisis con TiO_2 , determinando la interacción entre los intermedios de reacción y la superficie del catalizador, proponiendo una ruta de degradación de este compuesto la cual se compara con el comportamiento de la degradación de un alcohol alifático como el 1,2 propilenglicol. En el capítulo 8 se presenta el tratamiento fotocatalítico de residuos que provienen de la adsorción de p-nitrofenol en carbón activo, presentando el estudio como una forma pedagógica de aplicar la fotocatalisis.

2.3.1.2. Calibración de la lámpara UV.

En el Diagrama 2.1., donde se observa el uso de los equipos mostrados en la Figura 2.3., es parte de un sistema *batch*, de tratamiento fotocatalítico a escala de laboratorio. Como se puede observar, está denotado con "A" para la fuente de iluminación UV con lámpara de Xenón (Solarium Facial UV-A, HPA 8068, ENCO, de 800W de potencia) y con "B" para la fuente de luz UV aprovechando la luz solar.

En el caso del sistema que utiliza UV artificial se tuvo que establecer el punto de mayor incidencia de luz UV (máxima irradiancia) dentro del área de iluminación remarcada en el Diagrama 2.1. La medida de la radiación emitida por la lámpara se realizó con un radiómetro marca Graseby 370 de la casa Optronics calibrado para medir longitudes de onda entre 200 y 400 nm¹¹. La función de los diédricos de aluminio a 90°, que están cubiertos con una película reflectiva, es la de mejorar en un factor de 4 la radiación incidente sobre el reactor cilíndrico. De estas medidas se estableció que, a una distancia de 10 cm de la lámpara, el reactor recibía la mayor intensidad de la luz. Como referencia, los datos de irradiancia relativa respecto a la longitud de onda de lámpara de Xenón, fueron proporcionados por el fabricante (ENCO, España), valores que se representan en la Gráfica 2.1.



Gráfica 2.1. *Irradiancia relativa vs. Longitud de onda de la lámpara comercial HPA 8068, de 800W UV-A, ENCO, España.*

¹¹ El intervalo de longitudes de onda de trabajo es el apropiado para obtener fotones capaces de excitar al TiO₂, el cual sucede a valores de longitud de onda entre 320 y 380 nm.

En el caso de utilizar la luz solar como fuente de luz UV, se realizaron medidas de la irradiancia a distintas horas del día, durante varios días y en distintas condiciones externas (nublado, despejado, etc.). Se determinó que se obtenía la mayor irradiancia entre las 12 y las 15 horas. El sistema de concentración de la radiación es también un diédrico (ver figura 2.3.B.), situado en un soporte ajustable de acero inoxidable con un ángulo de inclinación, sobre la horizontal de unos 28°.

2.3.1.3. Equipo de degradación fotocatalítica (TiO₂, fotoFenton) y técnicas de medición.

El sistema tipo *batch* ya descrito, se utiliza para la irradiación de una muestra líquida (residuos o muestra preparada) dispuesta en un reactor de cristal pyrex, en volúmenes de 50 a 200 ml. A todas las muestras se les regulaba el pH, según el método fotocatalítico a utilizar, se le agregaban las cantidades necesarias de catalizador (TiO₂, Fe⁺², Fe⁺³) y reactivos (H₂O₂, S₂O₈²⁻, C₂O₄^{•-}) que requerían. La inyección de aire al sistema, por medio de un compresor de membrana, proporciona una agitación constante así como el oxígeno necesario para las reacciones. Se extraían muestras del reactor cada 30 ó 60 minutos, siguiendo la reacción por medio de las distintas técnicas analíticas señaladas en el Diagrama 2.1.

El medidor de carbono orgánico total (COT) empleado, era de la casa Shimadzu modelo TOC-5000 A. Este aparato puede dar la concentración de carbono presente en las muestras, entre 4 ppb hasta 4000 ppm de carbono total (CT) y desde 4 ppb hasta 5000 ppm para carbono inorgánico (CI)¹². Con este parámetro, se determina la mineralización de la materia orgánica en CO₂ y H₂O. En el Diagrama 2.2 se observa el funcionamiento de este equipo.

¹² Shimadzu corporation (1996). "Instruction manual Total Organic Carbon Analyzer, 5000-A"

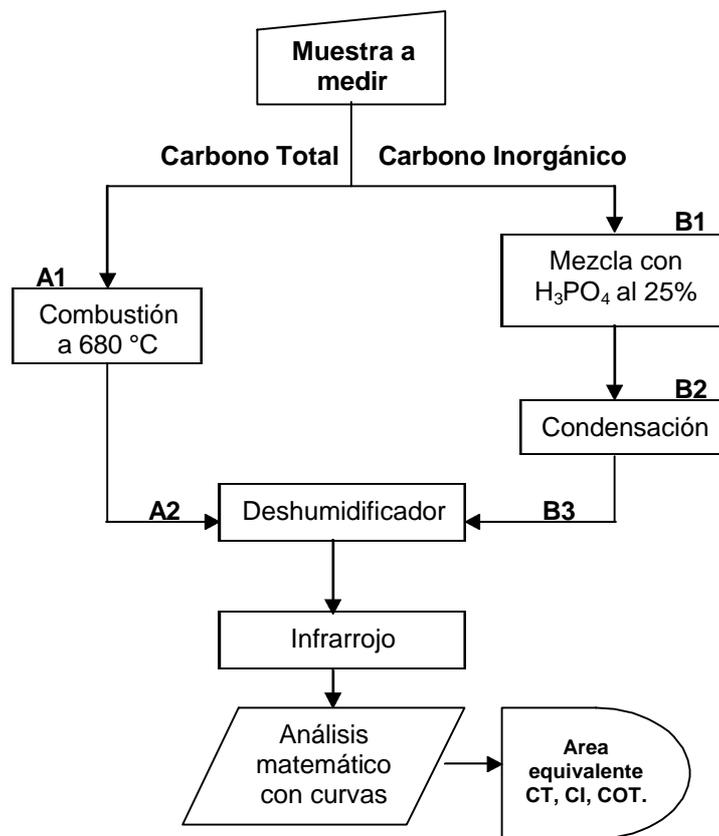


Diagrama 2.2. Diagrama de flujo del equipo Shimadzu TOC-5000A.

Para la identificación de los intermedios de reacción y el análisis de sólidos (catalizador o productos de reacción), se utilizó un **espectrofotómetro infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR-ATR)** modelo RS/1 de UNICAM.

En el análisis de muestras líquidas, se obtuvieron espectros IR de reflectancia expresados en unidades Kubelka-Munk, respecto a la longitud de onda, a la cual emitían señal. Para este tipo de muestras se utilizó un dispositivo interno de reflexión (CIRCLE) de la casa Spectra-Tech (Figura 2.4.).

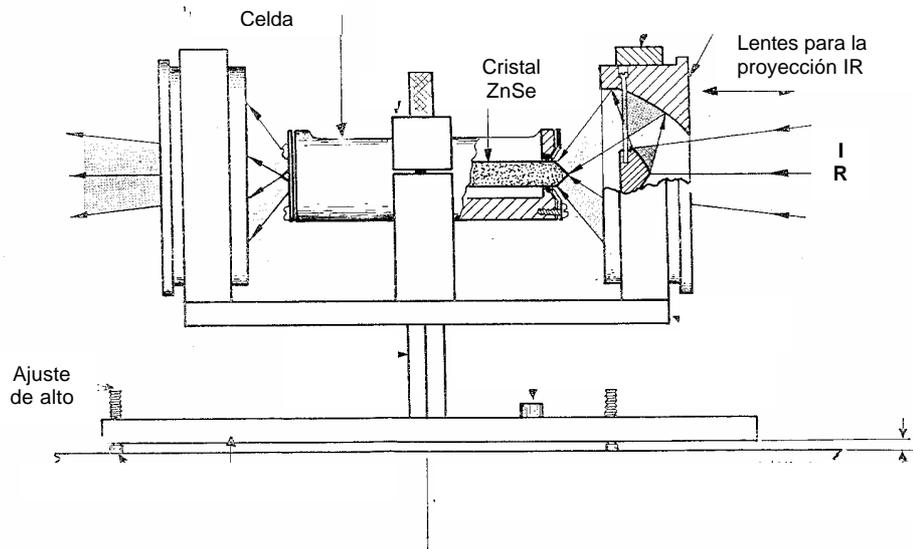


Figura 2.4. Esquema de la celda para análisis de muestras líquidas (CIRCLE = Standard Cylindrical Internal Reflectance Cell Liquid Analysis).

En los análisis de muestras sólidas, se utilizó el sólido pulverizado, libre de humedad, disponiéndolo en una ventana de CaF_2 a través de la cual pasa el haz de luz IR (ver Figura 2.5), obteniendo así el espectro. También se puede obtener el espectro, fabricando pastillas del sólido pulverizado con un agregado de KBr, colocándolas en el soporte de la celda sin ventanas.

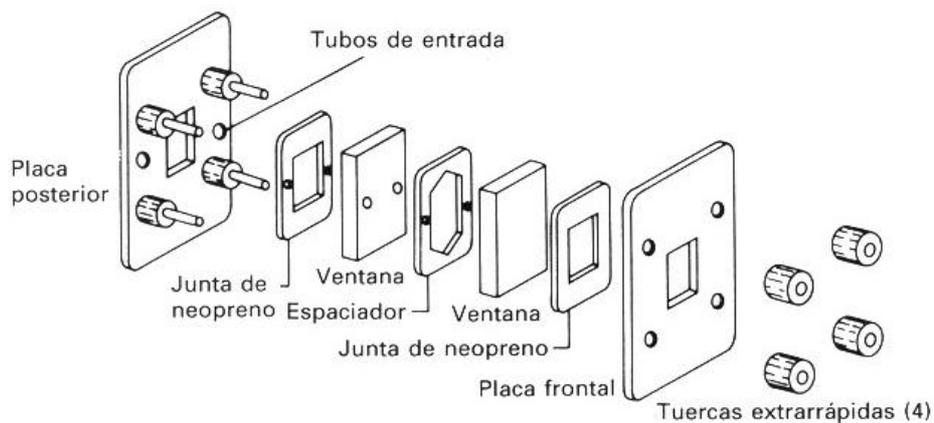


Figura 2.5. Vista extendida de una celda desmontable de infrarrojo.

Siguiendo con las técnicas analíticas utilizadas, la **Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC)** se utilizó para determinar la aparición y desaparición de intermedios de reacción, sobre todo en el tratamiento fotocatalítico de disoluciones de fenol en altas y bajas concentraciones (capítulos 6 y 7). En los casos de degradación fotocatalítica de residuos de laboratorio (capítulos 3 y 4) esta técnica no fue utilizada debido a la extrema complejidad de la mezcla heterogénea.

Las muestras a analizar con esta técnica se analizaron en un HPLC Varian. Las muestras (Figura 2.6 **A**) se hicieron pasar a través de la columna (Figura 2.6 **B**) de fase reversa (C-18), Zorbax ODS 5 μ m, Jones Chromatography, a un flujo de 1ml/min, en alta presión, con un sistema de bombeo y dosificador de solvente Varian 9010 (Figura 2.6 **C y D**). La fase móvil está compuesta por agua (79% p/v), acetonitrilo (20% p/v) y ácido acético (1% p/v). El detector empleado fue un espectrofotómetro Varian 9050 Cary-5E, UV-VIS-NIR a 271 nm, que produce un cromatograma, donde se observa cada componente de la mezcla a un determinado valor de absorbancia y longitud de onda.

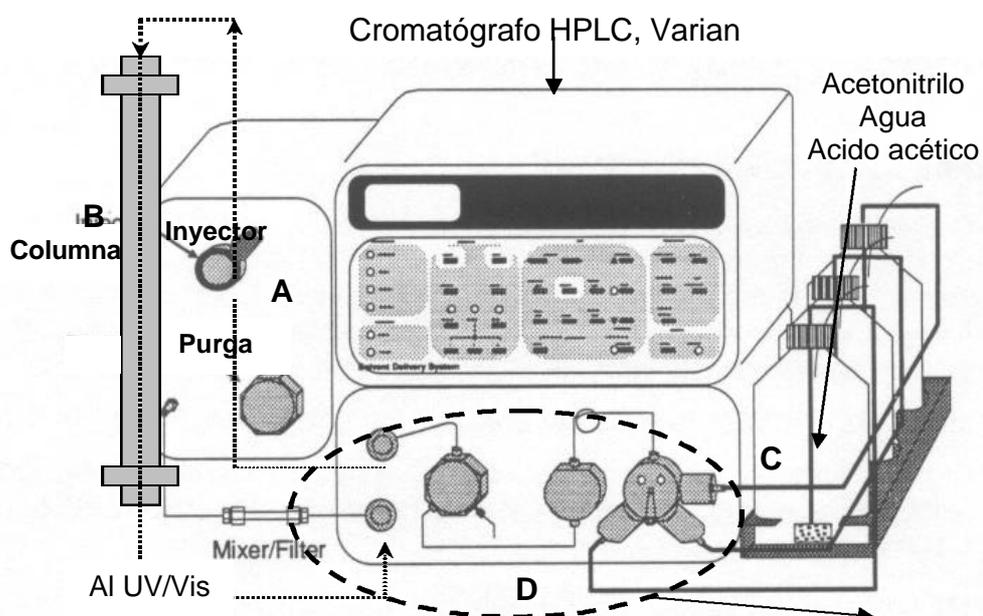


Figura 2.6. Dosificador de solvente 9010, Varian

Fig. 2.7

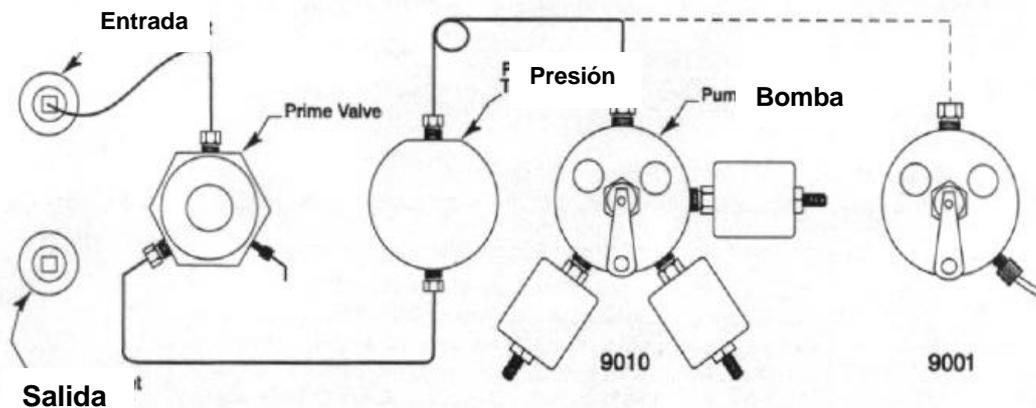


Figura 2.7. Sistema de bombeo de alta presión para paso de fase móvil por columna cromatográfica (D).

La última de las técnicas utilizadas se refiere a los **bioensayos de toxicidad**, utilizando bacterias marinas (*Photobacterium phosphoreum*, sistema comercial **BioTox™**) y microalgas marinas (*Phaeodactylum tricornutum*), con las que se determinó la toxicidad de las muestras antes y después de los tratamientos fotocatalíticos (ver Diagrama 2.3).

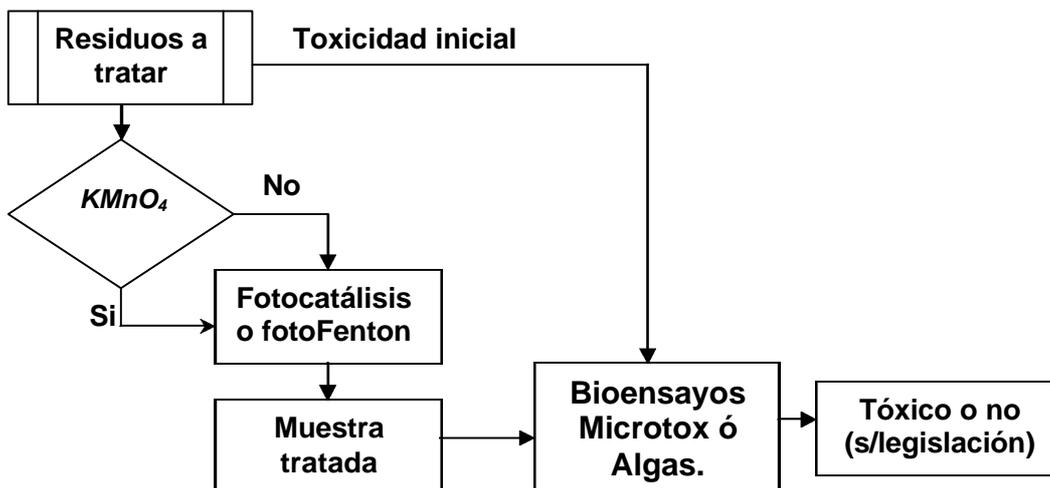


Diagrama 2.3. Procedimiento de medición de la toxicidad.

Se utilizaron ambas técnicas para la medida de la toxicidad (capítulo 5) de los residuos de laboratorio tratados (capítulos 3 y 4). Los métodos elegidos utilizan organismos vivos de agua salina, como lo es la *Photobacterium phosphoreum*, cuyo método se basa en la inhibición de la luminiscencia emitida por este organismo [175], y la *Phaeodactylum tricornutum*, que determina los efectos tóxicos de los compuestos químicos en el crecimiento de algas marinas [178].

La legislación Española de Residuos Peligrosos considera dos bioensayos para el análisis de la toxicidad de sustancias solubles contenidas en residuos sólidos o pastosos, obteniéndolas por medio de métodos de lixiviación. Los bioensayos aprobados son los de *luminiscencia*, que considera que un residuo es tóxico si los lixiviados presentan un EC₅₀ (quince minutos, 15°C) inferior o igual a 3.000 mg/litro. El otro bioensayo es el de *inhibición*, y corresponde a una toxicidad aguda, medida con *Daphnia magna*¹³ (crustáceo de agua dulce), que considera que un residuo es tóxico si los lixiviados presentan un CL₅₀ inferior o igual a 750 mg/litro [9, 12].

En nuestro caso se utilizaron los bioensayos de inhibición de la luminiscencia (bacterias) y del crecimiento (algas¹⁴), que se basan en la preparación de las muestras a analizar, para ser puestas en contacto con los organismos vivos a distintas diluciones, midiendo para cada una de ellas la luminiscencia (midiendo la emisión de luminiscencia o RLU) o la inhibición de la reproducción (cantidad de algas por celda de 1 cm²).

Ensayo de Bioluminiscencia: Este ensayo se realiza utilizando un equipo denominado BioToxTM de Opticom. El ensayo se basa en que las bacterias bioluminiscentes (*Vibrio fischeri*, *Photobacterium phosphoreum*) generan una emisión de luz constante, que puede ser medida por un luminómetro Sirius, con

¹³ Directiva de la Comisión de las Comunidades Europeas 84/449.

¹⁴ Este bioensayo, a parte de ser un método aprobado por las normas ISO, fue utilizado por que los residuos estudiados contienen agua de mar.

intervalo entre 390 nm a 620 nm de longitud de onda. La adición de muestras no tóxicas a las bacterias luminiscentes, no tendrá ninguna consecuencia en la intensidad de la luz emitidas por las fotobacterias. Si la muestra presenta sustancias tóxicas tras una incubación de 15°C, decrecerá la emisión de la luz de las fotobacterias, siendo la pérdida de emisión de luz proporcional a la toxicidad de la muestra y a la concentración de agentes tóxicos.

Existen dos tipos de ensayos de luminiscencia, el llamado *screening*, que consiste en un preensayo para determinar si las muestras son o no son tóxicas haciendo una sola medición. En este caso si los valores de luminiscencia (RLU) son menores del 10% se considera no tóxica. Si son mayores del 10% e inferiores del 25%, se considera una sustancia no confiable pero aún no catalogada como tóxica, y si sobrepasa del 25% se considera tóxica. De confirmarse que la sustancia es tóxica se procede a la realización del ensayo de Ecotoxicidad, que consiste en realizar una serie de diluciones de la sustancia a analizar (1/2, 1/4, 1/8, 1/16) para luego ser mezclada con el medio de cultivo de las bacterias, determinándose la toxicidad de cada una de ellas, definiendo así la llamada EC₅₀, que indica la concentración a partir de la cual se inhibe el 50% de la luminiscencia.

Ensayo de Inhibición (Algas): Este ensayo es un método internacional sugerido por la International Standard Organization (ISO) [178], su principio se basa en el cultivo de un determinado tipo de algas, en este caso la *Phaeodactylum tricornutum Bohlin*, conteniendo distintas concentraciones de la sustancia a analizar (tóxica), mezclando con una cantidad de nutriente, agua de mar y el inóculo de alga. El cultivo se incuba como mínimo durante 72 h, midiendo la cantidad de algas por cm² en lapsos de 24 h, utilizando para ello un microscopio. La inhibición o biotoxicidad de la muestra es medida como la reducción del crecimiento, la tasa de crecimiento ó comparación del crecimiento, de las algas sometidas a las condiciones de preparación.

TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA DETERMINACION DE AMONIO EN AGUA DE MAR¹.

3. INTRODUCCION.

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de la aplicación de métodos convencionales (KMnO_4) y fotocatalíticos de oxidación, en el tratamiento de los residuos provenientes de la determinación de amonio en agua de mar. Con esta metodología se pretende proponer una línea de trabajo en el tratamiento *in situ* de residuos generados en laboratorios de docencia e investigación universitarios.

La base principal de estos tratamientos descansa en que la destrucción de residuos peligrosos, de forma segura, debe ser una premisa en todos los laboratorios de control ambiental o químico, debido a que éstos producen y acumulan residuos de las mismas actividades de trabajo que realizan [179]. En este caso, los residuos que aquí se estudian se generaron al realizar el análisis de una variable en calidad de aguas costeras, la concentración de amonio.

3.1. EL NH_4^+ COMO PARAMETRO QUÍMICO.

El fitoplancton marino requiere cierta cantidad de elementos para su crecimiento. Estos reciben el nombre de *nutrientes* y son aprovechados mientras se encuentran presentes en las aguas en cantidades y concentraciones adecuadas para el crecimiento. Los más importantes nutrientes dentro del medio marino, además del carbono (C), son el nitrógeno

¹ Publicado en "Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability", Water Research (2000), No. 34, Vol. 16, p. 3967-3976. [30].

(N) y el fósforo (P). Las principales formas inorgánicas del N son el NO_3^- (1 – 500 μM), NO_2^- (0,1 – 50 μM) y el $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (1 – 50 μM) [180].

El ión amonio es producido durante la descomposición de compuestos orgánicos nitrogenados por efecto bacteriano y por la excreta directa de invertebrados [181, 182] liberado por zooplacton y peces, luego es consumido por el fitoplancton durante la fotosíntesis [181, 182, 183].

Sin embargo, a altas concentraciones el ión amonio es tóxico y su toxicidad en el medio dependerá de la concentración de oxígeno, temperatura, pH, concentración de CO_2 y la presencia de otros compuestos tóxicos [184, 185].

La importancia de determinar la concentración de compuestos nitrogenados en las aguas, es la determinación de condiciones anóxicas que puedan afectar al ecosistema. El oxígeno influye en la actividad microbiológica y estado de oxidación química de varios metales (tales como el hierro), y evita la formación de cantidades indeseables de sulfuro de hidrógeno a consecuencia de las aguas salientes de emisarios submarinos [186]. Algunas especies de peces pueden intoxicarse, e incluso morir a partir de concentraciones de 0,2 a 2,0 mg/l de amonio [185, 187].

El amonio es uno de los parámetros secundarios considerados por la Organización Mundial de la Salud (OMS), dentro de los análisis y controles de la calidad de las aguas costeras [186, 188, 189]. La Unión Europea, en su Directiva 80/778, determina que el nivel de amonio en las aguas destinadas a consumo humano, no debe sobre pasar los 0,05 mg/l de NO_4 de nivel guía y de 0,5 mg/l de NO_4 como concentración máxima admisible [13].

3.2. ORIGEN Y DESCRIPCIÓN DE LOS RESIDUOS.

3.2.1. Métodos para la medición del amonio.

Existen varios métodos para la medición y determinación de compuestos nitrogenados en aguas, la mayoría de los cuales se basan en técnicas colorimétricas [180, 181, 185, 189, 190, 191-197], de destilación o hacen uso de electrodos selectivos [168]. Se citan a continuación algunos de los métodos más utilizados [185, 198]:

a. **Técnica colorimétrica 1:** Reacción de hipoclorito, amonio y fenol catalizada por una sal de manganeso, formando el azul de indofenol. Límite de detección: 10 - 500 µg/l.

Interferencias: Es necesaria una destilación preliminar en ácido sulfúrico si la alcalinidad > 500 mg/l de CaCO₃, si la muestra ha sido preservada en ácido, presenta turbidez o color.

b. **Técnica colorimétrica 2:** Reacción alcalina de fenol e hipoclorito con el amonio, formando el azul de indofenol (el color azul puede ser intensificado utilizando nitroprusiato de sodio).

Límite de detección: 0,02 – 2,0 mg/l a 630 – 660 nm de longitud de onda en un espectrofotómetro, con una celda de 15 ó 50 mm.

Interferencias: En el **agua de mar**, la presencia de calcio ó magnesio puede provocar precipitación, la turbidez y el color también afecta [30, 180, 189, 196].

c. **Técnica colorimétrica 3:** La muestra es destilada en presencia de H₂SO₄, K₂SO₄ y HgSO₄ y la disolución resultante es tratada con el reactivo de

Nessler² durante 24 horas. Si la solución se convierte de color amarillento o rojizo-café significa la existencia de amonio.

Límite de detección: 20 µg/l (óptimo) a 5 mg/l.

Colores: *Amarillento*: 0,4 – 5 mg/l de amonio medido a 400 - 425 nm en celda de 1 cm. *Rojizo-café*: 10 mg/l, medido a 450 – 500 nm.

Interferencias: Debe tratarse previamente la muestra con ácido bórico para remover turbidez, el color y las sustancias precipitadas por acción del radical hidroxilo (pe. calcio o magnesio).

d. **Método de electrodo selectivo:**

Límite de detección: 0,03 mg/l a 1.400 mg/l.

Interferencias: Aminas, oro, mercurio, altas concentraciones de iones disueltos, pero no afecta el color ni la turbidez.

La determinación espectrofométrica de amonio generando el indicador de indofenol, es el método utilizado por los alumnos de la Facultad de Ciencias de Mar del curso de Oceanografía Química de la ULPGC y cuyos residuos tratamos en este capítulo [30, 189].

3.2.2. Características químicas de la muestra.

De las prácticas descritas se genera una mezcla heterogénea a la que llamaremos de aquí en adelante “**residuos de amonio**”. Está compuesta básicamente por agua de mar, fenol, alcohol etílico, nitroprusiato de sodio, citrato de sodio, hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio. Los residuos de amonio poseen una coloración azul intensa debido, principalmente, a la presencia del compuesto de indofenol³. La mezcla es de olor muy fuerte, característico de disolventes orgánicos, lo cual implica la presencia de

² Reactivo de Nessler, utilizado en análisis de aguas: 15% de HgI₂, 15% de NaOH, 10% de NaI y 60% de agua [<http://www.chemweb.com/databases/ohs/preview.cfm?uid=ohsim810>].

³ Complejo formado en la reacción [180, 181, 185, 189, 190, 191-197]

compuestos orgánicos volátiles (COV). Tiene un pH entre 10 y 11,5, y un contenido de carbono orgánico total (COT) entre 15.000 y 18.000 ppm, aproximadamente.

3.2.3. Descripción de los compuestos principales.

3.2.3.1. Fenol.

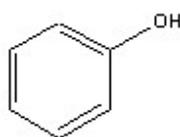


Figura 3.1. *Molécula del fenol.*

El fenol se conoce también como hidroxibenceno, monohidroxibenceno, bencenol. Su fórmula química es C_6H_5OH , es una masa cristalina blanca que se vuelve rosa o roja si no es perfectamente pura o si está expuesta a la luz, tiene un peso molecular de 94,144 g/mol, es higroscópico y su olor se caracteriza por ser detectable a concentraciones muy bajas [21]. Es un reactivo químico muy utilizado en laboratorios, su uso indebido y en malas condiciones de seguridad genera irritación en la nariz y ojos, el contacto con la piel puede provocar quemaduras leves y dermatitis, puede afectar el hígado, riñones y piel [199, 200]. Se ha indicado que puede producir efectos mutagénicos en especies microbianas (salmonella) cuando está presente en altas concentraciones [200, 201]. Aunque ha sido considerado como no cancerígeno, es uno de los compuestos de alta peligrosidad y toxicidad para el medio ambiente, por lo que debe de ser tratado bajo ese criterio [199, 202]. En la bibliografía, según distintas normativas, los valores recomendables de sustancias fenólicas presentes en aguas de vertidos deben oscilar entre 0,1 y 1 ppm [6]. En Canarias, el Reglamento de Control de Vertidos para la Protección

3.2.3.3. Citrato de Sodio.

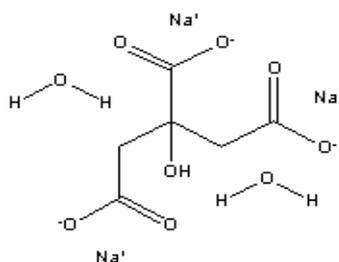


Figura 3.3. *Molécula del citrato de sodio.*

El citrato de sodio dihidratado es un sólido de color blanco dispuesto en gránulos o polvo, tiene por fórmula molecular $C_6H_9Na_3O_9$ y un peso molecular de 294,1 g/mol. Se le conoce también como citrato trisódico dihidratado, ácido cítrico ó sal de trisodio dihidratado. Sus usos más frecuentes son en la industria alimenticia como conservante, aditivo ó nutriente (bebidas refrescantes, helados, productos cárnicos, quesos, mantequilla), en la industria manufacturera como tampón ó emulsificante (fotográfica, detergentes, electrogalvanizado, eliminación de dióxido de azufre de gases residuales) y en la Medicina (como diurético, expectorante, anticoagulante) [21, 205]. Está considerado como un compuesto no tóxico ya que es una sal de baja reactividad [205, 206].

3.3. TRATAMIENTO CON TÉCNICAS DE OXIDACION CONVENCIONAL.

El objetivo de la oxidación química es la destoxificación por efecto de la transformación química de los componentes de los residuos mediante la adición de un agente oxidante. Por ejemplo, una molécula orgánica puede ser transformada en dióxido de carbono y agua o en un producto intermedio que debe ser menos tóxico que el original. Los intermedios de reacción que se produzcan podrán ser susceptibles de tratamiento utilizando otros métodos, de

no conseguirse la oxidación total de los residuos, por ejemplo con métodos biológicos u otras técnicas de eliminación de materia orgánica, etc. [2, 36].

En esta sección presentaremos los resultados obtenidos de la aplicación de agentes oxidantes a los residuos de amonio, tales como el permanganato de potasio (KMnO_4), el cual proviene de algunos laboratorios de la ULPGC donde se genera como un residuo.

3.3.1. Tratamiento con KMnO_4 .

3.3.1.1. Origen del KMnO_4 a utilizar.

Como se ha comentado en el capítulo 1, el permanganato de potasio (KMnO_4) es un compuesto tóxico aunque sin efectos cancerígenos, es altamente irritante y un fuerte agente oxidante [24 - 28]. Se utiliza en el tratamiento de agua potable [32], en el control de olores de (H_2S) [21, 33], en síntesis orgánica y destrucción de residuos peligrosos [24, 30].

En los laboratorios de Ingeniería de Procesos, de la Facultad de Ingeniería de la U.L.P.G.C., se utiliza una solución de KMnO_4 (40 g/l) en medio básico (20 g/l de NaOH) para el análisis de compuestos NO_x de los gases de chimenea, como parte de las rutinas de control medioambiental realizado a las industrias de la zona. Esta disolución de KMnO_4 después de ser utilizada en los análisis descritos queda como residuo. A estos residuos los llamaremos de ahora en adelante “**residuos de KMnO_4** ”.

Si quisiéramos tratar los residuos de KMnO_4 por separado, podríamos utilizar cualquiera de los métodos recomendados en la bibliografía, por ejemplo la reducción utilizando metabisulfito de sodio [$\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$] en medio básico (pH > 10), que produce una coloración verde en la disolución al inicio de la reacción,

esto se debe a la formación del hidróxido de manganeso (II), convirtiéndose a dióxido de manganeso (de coloración café oscura) al entrar en contacto con el oxígeno del aire [24, 27]. Otro de los métodos, es la utilización de peróxido de hidrógeno, que actúa como agente reductor frente a ciertos oxidantes tales como el KMnO_4 , en solución ácida; durante la reacción se observa un desprendimiento de oxígeno (ec. 3.1) [20].



3.3.1.2. Uso de los residuos de KMnO_4 .

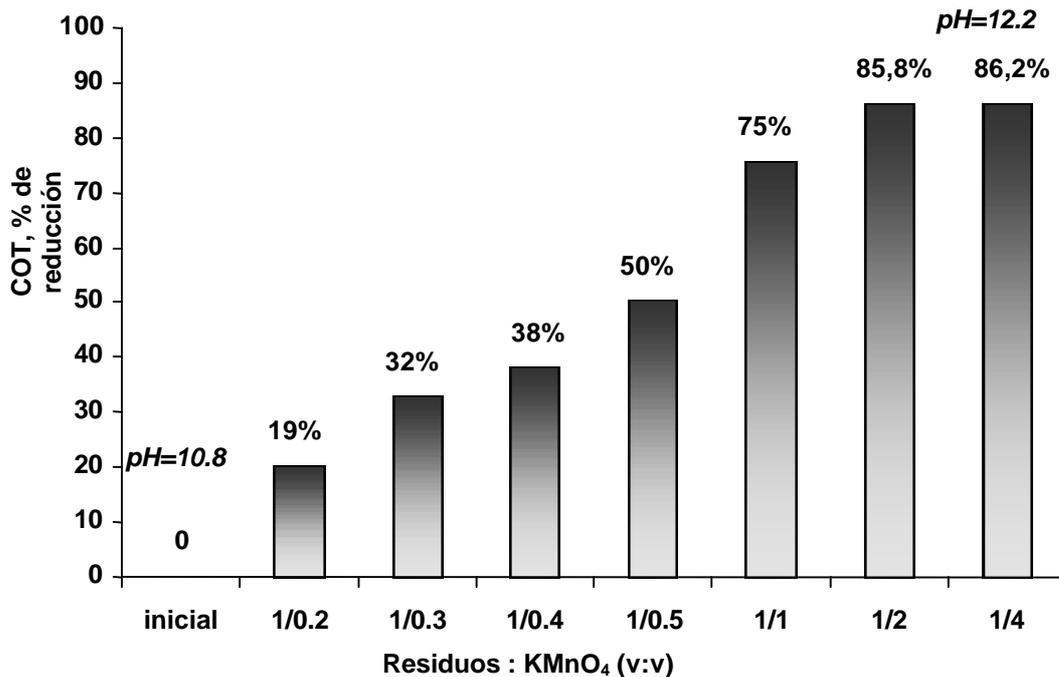
Una forma de reutilizar los residuos que se generan en una zona o en una situación determinada, por ejemplo, dentro del ámbito de las industrias, las universidades, etc., consiste en la creación de una *bolsa de residuos*⁴ por medio de la cual, los distintos productores dan a conocer qué clase de residuos generan para que puedan ser utilizados como materia prima [3].

En nuestro caso, la idea de utilizar los residuos de KMnO_4 generados por los laboratorios de Ingeniería de Procesos, fue con dos objetivos:

- a. Reducir la cantidad de COT (Carbono Orgánico Total) contenido en los residuos de amonio, generados en los laboratorios de Química de Ciencias del Mar de la U.L.P.G.C.
- b. Con lo anterior, se obtiene la eliminación consecuente de los residuos de KMnO_4 al convertirlos a MnO_2 , un residuo no peligroso [27].

Este procedimiento consistió en determinar el volumen de *residuos de KMnO_4* , con los que se obtuviera la máxima reducción del COT de los residuos de amonio, realizando distintas mezclas volumen : volumen de ambos residuos.

Las mezclas realizadas se dejaron durante 24 horas en contacto (tiempo de reacción elegido), transcurrido este tiempo se midió el contenido de COT a cada una de las mezclas realizadas. La muestra inicial de residuos de amonio tenía una cantidad de $COT_0=17.000$ ppm aproximadamente, los resultados de ésta prueba se observan en la Gráfica 3.1.



Gráfica 3.1. % de reducción del COT a diferentes relaciones volumen / volumen (ml residuos de amonio : ml residuos de $KMnO_4$).

Como puede observarse en el gráfico, el porcentaje de reducción del COT obtenido con las relaciones de volumen 1:2 y 1:4 son muy similares, sin embargo en la relación de volumen 1:4 (1 ml residuos de amonio: 4 ml de $KMnO_4$) se presentó un exceso de $KMnO_4$, por lo que esta será la relación de volumen que se tomará como la que da la máxima reducción del COT de los residuos de amonio, ya que se obtuvo una reducción del COT de 17.000 ppm a 2.345 ppm, equivalente a un 86,2%.

⁴ Por ejemplo, en España existe de una "Bolsa de Subproductos Industriales en Aragón" gestionada por la

3.3.1.3. Efecto del $KMnO_4$ sobre los COV.

Cuando se describieron las características de los residuos de amonio, se hizo mención al fuerte olor a disolvente que estos presentaban, el que se atribuye a la presencia de COV en la disolución en un alto porcentaje. Para observar si los tratamientos convencionales de oxidación ($KMnO_4$) tienen efecto importante sobre el contenido de COV, se realizaron las siguientes pruebas:

Prueba 1: A una muestra de 100 ml de los residuos de amonio se le inyectó aire, provocando su agitación por burbujeo durante 3 horas. Al final de éste tiempo, se observó que el contenido del COT se redujo de 17.000 ppm a 10.440 ppm, que equivale a un 38,6% de reducción del COT. A la muestra resultante después del burbujeo, le llamaremos “**muestra purgada**”.

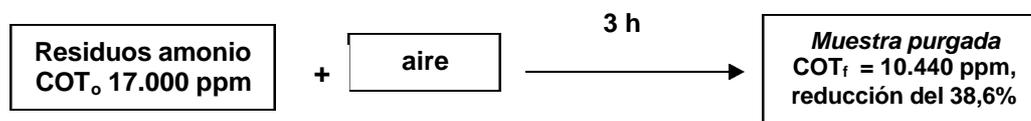


Diagrama 3.1. Efecto del aire (burbujeo) sobre los COV de los residuos de amonio.

Prueba 2: Se tomaron 100 ml de residuos de amonio y se les aplicó el tratamiento con los residuos de $KMnO_4$ a la mejor relación encontrada (1:4), se dejó en agitación durante 24 horas, que al finalizar se filtró la disolución para separar el precipitado de MnO_2 y el sobrenadante⁵. A este último le llamaremos “**muestra pretratada**”. Después del tratamiento se obtuvo una reducción del COT de 16.343 ppm a 2.345 ppm (ver Diagrama 3.2., figura a).

La muestra pretratada es colocada en un reactor cilíndrico de vidrio, se le inyectó aire durante 3 horas, similar a la prueba 1, con el objeto de verificar si se produce una reducción del COT por efecto de la turbulencia de la agitación (evaporación). Se observó, al final de la prueba, que el contenido del COT se reduce de 2.345 ppm a 2.044 ppm equivalente a un 12,8% de reducción del COT. A la muestra resultante le llamaremos “**muestra pretratada-purgada**” (ver Diagrama 3.2., figura b).

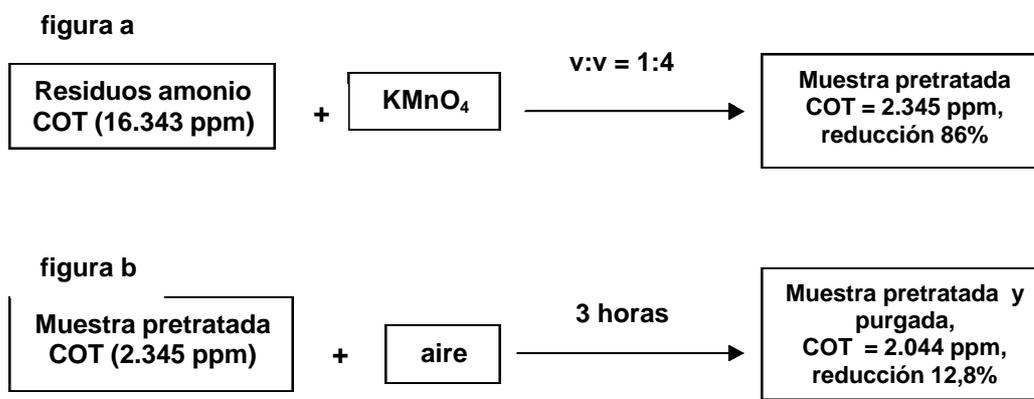


Diagrama 3.2. Efecto del KMnO_4 sobre los COV de los residuos de amonio.

Si se compara la cantidad de COT que se pierde por evaporación en la *muestra purgada* (38,6%) y la muestra pretratada-purgada (12,8%), se observa que hay una diferencia importante en el porcentaje de reducción del COT, que equivaldría a la concentración de volátiles que fueron oxidados por el uso del KMnO_4 . La *muestra pretratada-purgada* pierde 2/3 veces menos de COT respecto a la *muestra purgada*. Por lo tanto, se puede decir que la oxidación con KMnO_4 es efectiva en el tratamiento de los COV de los residuos de amonio.

⁵MnO₂ = dióxido de manganeso de color marrón oscuro, producto de la oxidación [24].

3.3.1.4. Adsorción de compuestos orgánicos en el MnO₂.

El KMnO₄ se ha utilizado en el tratamiento de aguas residuales para la oxidación de diferentes contaminantes orgánicos disueltos, por ejemplo, como pretratamiento, previo a la cloración en la potabilización de aguas para consumo humano, disminuyendo en gran medida la formación de trihalometanos⁶ en las aguas [207]. Sin embargo, algunos autores han sugerido que los trihalometanos, u otros radicales orgánicos que se forman en los procesos de oxidación, pueden quedar absorbidos en el MnO₂. El MnO₂ se forma como consecuencia de la reducción del KMnO₄ en los procesos de oxidación; el hecho de que se considere la posible adsorción de radicales sobre él, responde a que los compuestos intermedios estarían cambiando de sitio, sin ser oxidados efectivamente [31, 32].

En el caso del tratamiento de los residuos de amonio con los residuos de KMnO₄, se realizaron pruebas para determinar si parte de la reducción del COT obtenida puede darse por la adsorción de materia orgánica, sin degradar, sobre el MnO₂. Se utiliza el procedimiento del Diagrama 3.2, que consistió en tratar con KMnO₄ a 100 ml de los residuos de amonio (relación 1:4).

Después de la reacción se filtró la muestra, separando el MnO₂ resultante y la disolución (*muestra pretratada* con 1.912 ppm de COT).

El MnO₂ resultante se pesó, obteniéndose 3,1 g., el cual se resuspende en 50 ml de la muestra pretratada, dejándolo en agitación 4 horas. Se tomaron varias muestras a las que se les midió el contenido del COT, los resultados se pueden observar en la siguiente tabla:

Tabla 3.1. Medida del carbono total, inorgánico y orgánico, de la disolución de MnO_2 + muestra pretratada. ($t = 4$ hr de agitación).

Tiempo (horas)	Carbono Total (CT)	Carbono Inorgánico Total (CIT)	Carbono Orgánico Total, (COT)
0	1.932,3	19,70	1.912,6
2	1.913,6	57,20	1.856,4
3	1.988,1	62,40	1.925,7
4	1.986,2	81,74	1.904,4

Como se observa, los valores obtenidos están en torno a 1.900 ppm de COT, con pequeñas variaciones en los porcentajes de COT. Estos resultados indican que no existe una importante adsorción de materia orgánica sobre el MnO_2 , al no variar el contenido de COT de la muestra de forma importante, tal vez porque ya se había alcanzado previamente un equilibrio de adsorción-desorción⁷. Por lo tanto, se puede decir que la reducción del COT de los residuos de amonio, al aplicar el tratamiento con los residuos de $KMnO_4$, se debe en principalmente a la oxidación de la materia orgánica.

3.3.1.5. Uso de $KMnO_4$ sólido⁸.

El $KMnO_4$ también puede ser utilizado como sólido en el tratamiento de aguas residuales [137]. En el caso de los residuos de amonio, la utilización del $KMnO_{4(s)}$ dio importantes disminuciones del contenido de COT de los residuos. Las pruebas se realizaron de la siguiente forma: a un recipiente, conteniendo 20 ml de residuos de amonio (con $COT_o = 16.848$ ppm), se le agregaron distintas porciones de $KMnO_{4(s)}$ en intervalos de 15 minutos cada una, con

⁶ La cloración puede producir trihalometanos (como el cloroformo) en el tratamiento de aguas para el consumo humano, ayudando a evitar la formación de estos. [31, 32]

⁷ Se realizó una prueba similar resuspendiendo el MnO_2 en agua pura, agitando durante varias horas y observando que no se producía un aumento del COT de forma importante al realizar las medidas de la disolución.

⁸ (s) = sólido.

agitación constante. Antes de agregar la próxima porción $\text{KMnO}_{4(s)}$, se medía el contenido del COT, y se seguía agregando el sólido. El ciclo se repitió hasta alcanzar un equilibrio, donde ya no disminuyera el COT ó se llegara al exceso de permanganato en la disolución. Según los valores obtenidos, se determinó que el tiempo de equilibrio estuvo en torno a las 3 horas. Hay que denotar que este experimento se realizó al pH natural de los residuos de amonio (pH \approx 10.7).

Los datos de la Tabla 3.2, muestran una reducción del COT del 68,8% con una cantidad de 1,5 g de $\text{KMnO}_{4(s)}$, en un volumen de 20 ml de residuos de amonio. La alta concentración de COT que poseen los residuos de amonio, hace que se consuma una considerable cantidad de $\text{KMnO}_{4(s)}$ para un pequeño volumen de residuos. Un aspecto importante, es que el aumento de la cantidad de carbono inorgánico (ppm de CI) de la mezcla de residuos, cuando se agrega 0,01 g de $\text{KMnO}_{4(s)}$ (CI = 97,63 ppm) y 1,0 g de KMnO_4 (CI = 988,5 ppm), nos da el indicio de que se produjo una mineralización parcial de la materia orgánica en disolución.

Tabla 3.2. Resultados del COT para diferentes cantidades de KMnO_4 a 20 ml de residuos de amonio.

Residuos de amonio (ml)	KMnO_4 (s) agregado (g)	Carbono Total (CT)	Carbono Inorgánico Total (CIT)	Carbono Orgánico Total, (COT)	% de Reducción del COT ⁹
20	0,01	16.946	97,63	16.848	0
20	1,00	11.589	988,5	10.600	37.08
20	1,50	6.212	953,5	5.258	68.8
20	1,625	7.426	1.200	6.226	63.05
20	1,750	6.643	1.159	5.484	67.45
20	2,00	7.076	955,7	6.120	63.66

⁹ % Reducción COT = $100 * (1 - (\text{COT}/\text{COT}_0))$

A nivel general, en cuanto al uso del KMnO_4 , una de las desventajas de utilizarlo es que da lugar a la formación de MnO_2 y, por lo tanto, la posible presencia del ión Mn^{+2} en la disolución. Algunas agencias medioambientales¹⁰ no especifican un límite de concentración máximo de Mn^{+2} en disolución, sin embargo lo consideran un residuo peligroso si está presente [24, 35]. Cuando se realizan reacciones de oxidación, utilizando este reactivo debe tomarse en cuenta el pH de la reacción y ajustarlo al óptimo en el cual el contenido de Mn^{+2} se elimine o sea el más bajo posible. Algunos autores han encontrado en reacciones de oxidación con KMnO_4 en medio ácido, la presencia de altas concentraciones de Mn^{+2} . En cambio cuando las reacciones de oxidación se realizan en medio básico o neutro, aparece un precipitado de color café, típico del MnO_2 [24]. Otros autores afirman que la oxidación con KMnO_4 es pH dependiente, y que algunos compuestos se oxidan mejor utilizando pH ácido, mientras que otros a pH neutro o básico [32, 33, 34].

Todas las pruebas realizadas en la oxidación de los residuos de amonio con KMnO_4 , se realizaron en medio básico con valores de pH en torno a 11. El trabajar bajo estas condiciones, supone que los iones Mn^{+2} se convertirán en MnO_2 , minimizándose la presencia de este ión. Además, podemos considerar que la presencia del MnO_2 es una forma de corroborar el efecto oxidante del KMnO_4 sobre los residuos de amonio.

Ya se ha visto anteriormente, que los residuos de KMnO_4 oxidan de forma importante a los residuos de amonio y que tienen un efecto considerable en la eliminación de los COV. Después de las pruebas realizadas en las secciones 3.3.1.2 y 3.3.1.3, podemos decir que logramos eliminar dos residuos al mismo tiempo (oxidando los de amonio y consumiendo los de KMnO_4). Esto también se apoya en que el MnO_2 formado no adsorbe materia orgánica en su superficie, lo que da una seguridad de los resultados. Sin embargo, la cantidad de COT remanente en los residuos de amonio, después del tratamiento, sigue

¹⁰ La EPA (Environmental Protection Agency, USA).

siendo alta, por lo que observaremos la efectividad de otras técnicas, como los procesos avanzados de oxidación, o la combinación de éstas con los *residuos de $KMnO_4$* en la búsqueda de la completa mineralización de los residuos de amonio.

3.4. TRATAMIENTO CON PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAO).

En los últimos años, la investigación en nuevos métodos para descontaminación y purificación de aguas ha ido evolucionando, desde procesos que implicaban el cambio de lugar del contaminante (por ejemplo el uso de carbón activo, extracción con disolventes, filtración), hacia procesos que buscan destruir químicamente al contaminante. En los últimos años muchos investigadores han demostrado que los PAO pueden destruir compuestos disueltos en agua [13]. A continuación se estudiará la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación (PAO), tales como fotocátalisis con TiO_2 , fotoFenton y H_2O_2/UV en la mineralización de los residuos de amonio. El objetivo es encontrar las mejores condiciones experimentales, que nos permitan alcanzar la máxima reducción del COT de estos residuos.

3.4.1. Fotocátalisis Heterogénea con TiO_2 .

La fotocátalisis con TiO_2 se ha utilizado en la eliminación de la materia orgánica disuelta. La activación de la superficie del semiconductor genera pares electrón/hueco y radicales hidroxilo, que hace posible la degradación de la materia orgánica [13], en aguas residuales industriales, urbanas o de mezclas líquidas de laboratorios [13, 30, 45-48]. Para poder aplicar la fotocátalisis con TiO_2 a los residuos de amonio, fue necesario estudiar algunos parámetros que nos permitieran determinar el efecto individual de cada uno de los factores del proceso.

3.4.1.1. Blancos.

La reducción del COT durante el tratamiento fotocatalítico puede deberse a varios factores tales como la adsorción sobre el catalizador, la evaporación de los COV, la reducción del COT por fotólisis directa ó por el propio proceso de oxidación fotocatalítico [30]. Todos y cada uno de estos factores influyen, directa o indirectamente, en la reacción y en la eficiencia del método de oxidación sobre la materia orgánica disuelta.

Distintos blancos fueron realizados con el objetivo de comprobar si se reduce el contenido de COT de la muestra de residuos por efecto de las variables en sí. Se estudiaron factores como el de evaporación de los COV, la oxidación por exposición directa a la luz UV, adsorción del COT en el TiO₂ y por la fotocatalisis con TiO₂, partiendo del pH natural de la muestra (pH = 11 aproximadamente).

A continuación se describe la metodología utilizada y se presenta un resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resumen de los blancos realizados a los residuos de amonio.

Blanco	Evaporación de Volátiles (COV)	Fotooxidación directa con Luz UV	Adsorción sobre el TiO ₂	Fotocatalisis con TiO ₂ + Evaporación de (COV)
Condiciones Experimentales	Luz UV: No TiO ₂ : No Burbujeo: Sí	Luz UV: Sí TiO ₂ : No Burbujeo: No	Luz UV: No TiO ₂ : Sí Burbujeo: No	Luz UV: Sí TiO ₂ : Sí Burbujeo: Sí
COT, % de reducción	53.45 %	0.00 %	0.00 %	73.8%

Tiempo de experimentación - 5 hr –

a. Efecto de la evaporación.

Una prueba similar se realizó en la sección 3.3.1.2, donde se observó el efecto del pretratamiento con KMnO_4 a los volátiles. El objetivo de esta nueva prueba es determinar la proporción de COV en la muestra. En resultados anteriores se observó que en un tiempo de 3 horas de inyección de aire, se redujo el COT en un 38.6% (de 17.000 a 10.440 ppm), que se atribuyen a la pérdida de los COV. En esta sección se realizó el mismo experimento, es decir, a 100 ml de residuos de amonio se les inyectó aire en un tiempo mayor (durante 5 h). Se obtuvo una reducción del COT del 53,45% (de 15.320 ppm a 7.131 ppm), *esto indica que los residuos de amonio poseen altas cantidades de COV en la disolución.*

De los resultados obtenidos se observó que el porcentaje de reducción del COT aumenta a medida que aumenta el tiempo de burbujeo con aire¹¹, por lo tanto, *cualquier tratamiento de los residuos de amonio debe considerar la destrucción efectiva de los COV.*

b. Efecto de la luz ultravioleta.

Este blanco se basa en observar la oxidación de la materia orgánica por exposición directa a la luz UV o fotooxidación [13, 45 - 49]. Para realizar la prueba se colocaron 100 ml de los residuos de amonio en un reactor cilíndrico de vidrio, sin inyección de aire e irradiación UV¹² durante 5 horas. Se tomaron muestras cada hora. Mediante la medida del COT se observó que éste no disminuía durante el tiempo de iluminación, *lo que indica que no se produce una oxidación de la materia orgánica por efecto de la exposición directa a la luz UV.*

¹¹ El aire desplaza a los COV y los expulsa a la atmósfera, siendo esto un cambio de lugar de los residuos y no una eliminación efectiva.

¹² Se utiliza el equipo descrito en la Figura 2.3.A del Capítulo 2.

c. Efecto de adsorción sobre el TiO₂.

Las partículas de catalizador pueden adsorber sobre su superficie parte de la materia orgánica disuelta en una mezcla, como ha sido observado en otras investigaciones [113, 208 - 210]. Para verificar si esto puede suceder durante el tratamiento de los residuos de amonio, a una muestra de 100 ml de residuos se le agregó 0,1 g de TiO₂, se dejó en agitación durante 5 horas, sin inyección de aire y luz ultravioleta, midiendo el contenido del COT de la muestra. Al final del proceso, *se observó que el contenido del COT no disminuía por lo que puede decirse, que la superficie del catalizador no adsorbe materia orgánica (medida como COT).*

Para corroborar que efectivamente el TiO₂ no adsorbió materia orgánica, se filtró la disolución anterior, se separó el catalizador y se dispuso en un vaso de precipitados para ser resuspendido en 100 ml de agua destilada. Esta mezcla se agitó durante 3 horas, monitoreando el contenido del COT. Se observó, al final de la agitación ningún aumento del COT en el agua destilada, *lo que nos indica que no hubo liberación de materia orgánica, por lo tanto la superficie del TiO₂ no la adsorbió.*

d. Fotocatálisis y TiO₂ (pH natural).

Como parte del ajuste de las variables de la fotocatálisis heterogénea que se aplicaron a los residuos de amonio, este blanco nos muestra el comportamiento de los residuos al aplicar la fotocatálisis con TiO₂, directamente a la muestra, al pH natural (en torno a 10,7). Para ello se tomaron 100 ml de residuos de amonio y se dispusieron en un reactor cilíndrico de vidrio, se le agregó 0,1 g de TiO₂ (1,0 g/l), inyección de aire¹³ y 5 horas de irradiación UV. El COT de la disolución fue medido cada hora, observando al

¹³ El aire es donador de oxígeno (oxidante), aceptor de electrones y generador de peróxido de hidrógeno en solución [13, 22, 53, 111, 144], además de mantener al catalizador en suspensión [53].

final de la experimentación que este se redujo en un 73,8% (de 15.320 ppm a 4.013 ppm de COT). Como se vio en el blanco del inciso a., la existencia de COV en la muestra es evidente, la evaporación produjo posiblemente un 53,45% de reducción del COT. Se puede deducir entonces que la reducción del COT, debida al tratamiento con fotocátalisis, es tan solo del 20,35% (73,8% obtenido – 53,45% por evaporación), que equivale a 3.117 ppm de COT fundamentalmente de COV, como se presenta mas adelante.

3.4.1.2. Efecto del pH y la concentración de TiO_2 .

En la fotocátalisis con TiO_2 uno de los parámetros de trabajo a determinar es el pH debido a su efecto sobre la carga de la superficie del semiconductor (TiO_2), la cual participa en la capacidad del sistema de formar radicales del substrato, para luego ser transformado o mineralizado [112]. Por el carácter anfótero del TiO_2 [13, 114] éste puede actuar en intervalos de pH de 4,5 a 6,5. [13, 112, 211]. En el caso de los residuos de amonio las pruebas se realizaron en un rango de valores de pH entre 3 y 11.

Se determinó además la concentración de TiO_2 que, en combinación con el pH, produce la mayor reducción del COT. Se utilizaron concentraciones de TiO_2 entre 3 y 12 g/l. Teóricamente, al utilizar mayor cantidad de catalizador se proporcionaría al sistema mayor cantidad de sitios activos necesarios en el intercambio (e^-) / (h^+), para la degradación de la materia orgánica. Sin embargo, puede suceder que al aumentar la concentración de TiO_2 se incremente la opacidad de la muestra, impidiendo el paso de la luz al seno de la disolución y por lo tanto se disminuye la eficiencia del proceso [180]. Se estudió la mejor combinación de estas variables en varias muestras de 100 ml de los residuos de amonio, durante 3 h de irradiación UV, combinando distintos valores de pH y TiO_2 , estos resultados se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Reducción del COT ($1 - [COT/COT_0]$) por fotocátalisis sobre los residuos de amonio, a diferentes valores de pH y concentraciones de TiO_2 .

[TiO_2] / pH	3	5	7	9	Natural ¹⁴	11
3 g/l	67	66	63	64	58	60
6 g/l	75	69	65	68	66	63
9 g/l	61	65	63	62	65	62
12 g/l	68	67	68	64	68	67

Se observa la existencia de resultados muy similares en el porcentaje de reducción del COT, sin embargo a pH = 3 y con una concentración de TiO_2 de 6 g/l, se alcanzó un 75% de reducción del COT. Una de las razones por las cuales se pudieron obtener estas reducciones del COT tan similares, es que la evaporación de los COV de los residuos pudo ocultar la degradación real de la materia orgánica, como se observó en la sección 3.4.1.1. y en donde del total del COT reducido, solo un pequeño porcentaje fue por degradación directa. Por tanto se confirma una vez más que la evaporación es un factor fundamental a tener en cuenta en el tratamiento de estos residuos.

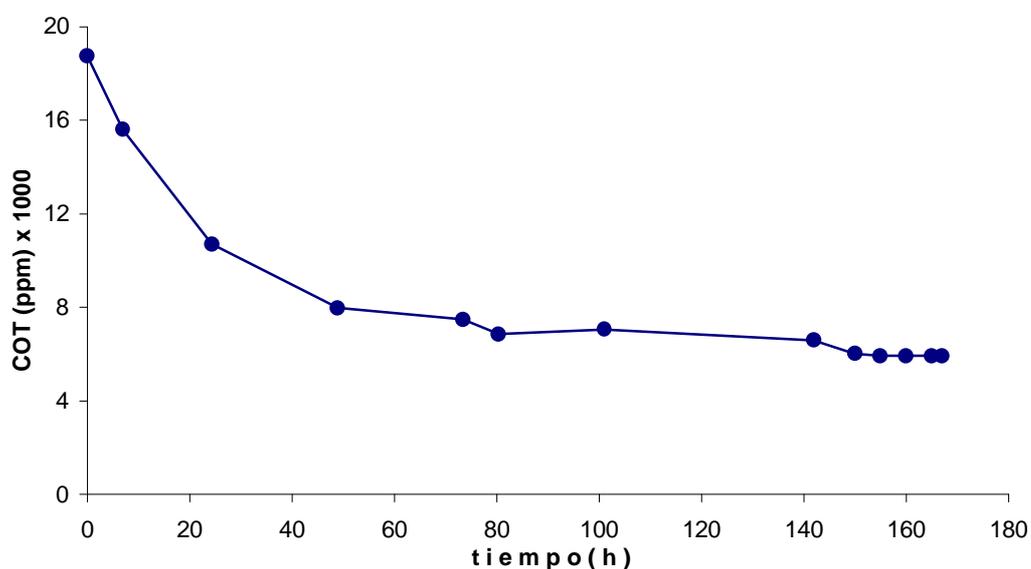
3.4.1.3. Efecto de la fotocátalisis con TiO_2 sobre los compuestos no-volátiles.

En secciones anteriores, hemos visto que inyectando aire a una muestra de residuos de amonio durante 3 y 5 horas, se obtuvieron reducciones del COT de 38,6% y 53,45% respectivamente; es necesario entonces estudiar el efecto de la fotocátalisis sobre los compuestos “no-volátiles” que quedan en la disolución después de eliminar los COV.

A efectos de lo anterior, se tomaron 500 ml de residuos de amonio ($COT_0=18.746$ ppm), se colocaron en un vaso de precipitados y se les inyectó

¹⁴ pH natural, aproximadamente 10,5 – 10,74

aire (o purga) durante varias horas, hasta alcanzar un valor de COT constante o estable. La muestra de residuos de amonio, después de las 167 horas de burbujeo con aire (ver Gráfica 3,2), alcanzó un valor de 5.923 ppm aproximadamente, equivalente al 68% de reducción del COT. Como se puede observar en la gráfica, el COT de la disolución comenzó estabilizarse a partir de las 80 horas de burbujeo (63% de reducción del COT), y el cambio entre las 80 y las 167 horas fue de tan sólo un 5% más. Con estos resultados se deduce que la muestra de residuos contiene entre el 68% al 70% de COV aproximadamente. A la muestra de residuos resultante después de las 167 horas de burbujeo, la llamaremos “*muestra purgada*”.



Gráfica 3.2. Purga de una muestra de residuos de amonio durante 167 horas.

Asumiendo una eliminación total de los COV, se aplica la fotocatalisis. Para ello, a 100 ml de la *muestra purgada*, colocados en un reactor cilíndrico de vidrio, se agregó 0,6 g de TiO_2 (6 g/l), se ajustó el pH de 10,5 (pH natural) a pH 3 (utilizando 0,5 N HNO_3) y durante 5 horas se irradió con luz UV¹⁵. Se tomaron muestras cada 30 minutos y se observó que al final del tiempo de reacción, el contenido de COT de la “*muestra purgada*” no disminuyó.

¹⁵ Estos valores de TiO_2 y pH fueron los que mejores resultados produjeron en la sección 3.4.1.2.

Este resultado demuestra que cuando se aplica fotocatalisis con TiO_2 a otra muestra de residuos sin pretratamiento, la única oxidación que se logra es la que corresponde a los COV.

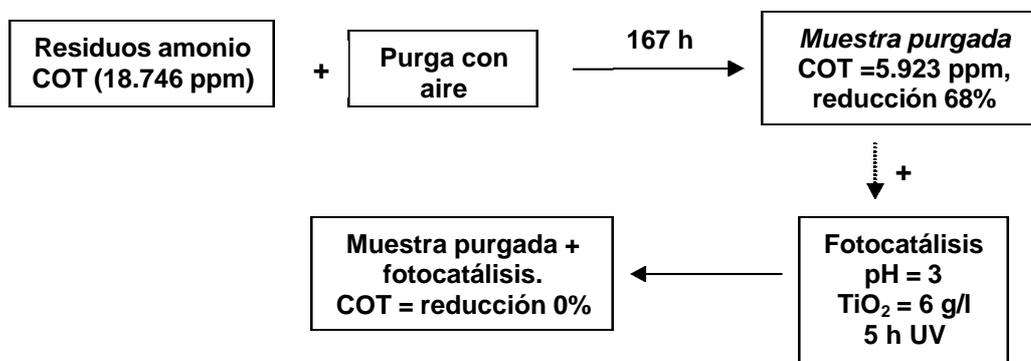


Diagrama 3.3. *Fotocatálisis, $\text{pH}=3$ y $\text{TiO}_2 = 6 \text{ g/l}$, a la muestra purgada de residuos de amonio.*

Con los resultados obtenidos, podemos decir que la no reducción del COT de la *muestra purgada* de los residuos de amonio con la fotocatalisis, puede deberse al alto contenido de COT que posee la muestra (5.923 ppm), o bien, por que la técnica no logra degradar a los compuestos no-volátiles remanentes en ella [30].

3.4.1.4. Efecto del KMnO_4 , en la fotodegradabilidad de los compuestos no-volátiles de los residuos de amonio.

Como vimos anteriormente, se utilizaron los residuos de KMnO_4 para pretratar los residuos de amonio, logrando con una relación (v:v) de 1:4 un 86% de reducción del COT, implicando un efecto importante en la eliminación de los COV presentes. Siguiendo el mismo procedimiento aplicado, se observó el efecto del KMnO_4 sobre la *muestra purgada*, y en consecuencia sobre los compuestos no-volátiles presentes en la disolución.

Para lo anterior se colocaron volúmenes de 10 ml de la *muestra purgada* en diferentes vasos de precipitados, se agregó a cada uno de ellos un volumen distinto de los residuos de KMnO_4 con el objeto de encontrar la mejor relación (v:v) con la que se obtenga la máxima reducción de COT bajo estas condiciones. Se observó que con un volumen de 20 ml de residuos de KMnO_4 , o sea una relación (v:v) de 1:2, se obtuvo una reducción del COT de 5.923 ppm a 531 ppm, que equivale a un 91%. A la muestra resultante se le llamará "***muestra purgada-pretratada***".

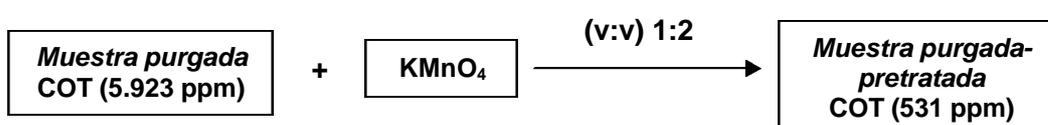


Diagrama 3.4. Efecto del KMnO_4 , sobre los compuestos no-volátiles de la muestra purgada de residuos de amonio.

Si comparamos los resultados obtenidos en el tratamiento de la *muestra purgada* con la fotocátalisis de la sección anterior, donde no se redujo el contenido del COT de la muestra, se observa que los residuos de KMnO_4 logran reducir el COT en un 91%, por lo tanto puede decirse que logra oxidar buena parte de los compuestos no-volátiles remanentes en la muestra.

Aunque el tratamiento con KMnO_4 redujo en un 91% el COT de la muestra, no se logra la mineralización total ya que aún queda en la disolución un equivalente a 531 ppm de COT. A efecto de observar si la combinación del tratamiento con KMnO_4 y la fotocátalisis con TiO_2 producen mejores resultados, o se logra mineralizar totalmente la muestra, se realizaron las siguientes pruebas.

A 100 ml de la *muestra purgada* de residuos de amonio, se les aplicó la relación (v:v = 1:2) de los residuos de KMnO_4 , con la que se obtuvo un 65,7%

de reducción del COT (de 5.923 ppm a 2.031 ppm)¹⁶. Ahora, de esta **muestra purgada-pretratada**, se tomaron 100 ml y se les aplicó la fotocatalisis con 6 g/l de TiO_2 , pH 3, inyección de aire e irradiación UV durante 5 horas, obteniendo un 78,7% de reducción del COT.

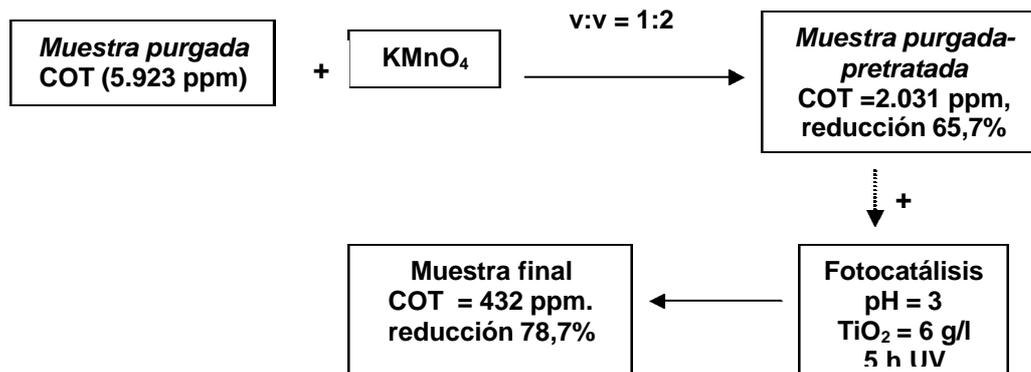


Diagrama 3.5. *Fotocatálisis, de la muestra purgada-pretratada con KMnO_4 , de residuos de amonio.*

Con los resultados obtenidos en el tratamiento de la *muestra purgada-pretratada*, se concluye que existe un efecto del KMnO_4 en la mineralización parcial de los compuestos no-volátiles remanentes en la *muestra purgada*, dejándolos propensos a seguir siendo oxidados por la fotocatalisis. Por lo tanto podemos llegar a la conclusión de que el pretratamiento con KMnO_4 aumenta ostensiblemente la fotodegradabilidad de los *compuestos no-volátiles* remanentes en los residuos de amonio [30].

Para verificar que las condiciones de la fotocatalisis empleadas eran las más adecuadas para la oxidación de los no-volátiles, se tomó una nueva porción de la *muestra purgada* (inciso 3.4.1.3), se le aplicó la relación 1:2 con los residuos de KMnO_4 , se filtró y a la disolución resultante se le realizaron distintas pruebas a diferentes valores de pH y concentraciones de TiO_2 , partiendo de pH 3 y 6 g/l de TiO_2 . De las pruebas realizadas se obtuvo, a pH 3

¹⁶ Mayores relaciones v:v de residuos de KMnO_4 fueron utilizadas, pero se produjo exceso en la

el mismo resultado de reducción del COT, mientras que a pH 5 se obtuvo una reducción de 18,5%, a pH 7 y natural (aproximadamente 13¹⁷) no se produjo ninguna reducción del COT. De igual manera, se utilizaron distintas concentraciones de TiO₂, utilizando un valor de pH 3 (que es al que mayor reducción del COT se obtuvo). Se observó que a una concentración de 1 g/l se alcanzó un 35,5% de reducción del COT, a 6 g/l se obtuvo la misma reducción un 78,7% y a 10 g/l se alcanzó un 34,8%.

Con los resultados obtenidos se puede afirmar que el pH y la concentración de TiO₂ no juegan un papel importante debido a la poca diferencia en la reducción del COT de la *muestra purgada-pretratada* en el intervalo estudiado, sin embargo se vuelve a observar que la máxima reducción del COT se alcanzó a pH 3 y una concentración de 6 g/l de TiO₂, confirmando estos valores como los que mejor resultado proporcionan.

3.4.1.5. Efecto de la dilución en el pretratamiento con KMnO₄.

El pretratamiento con KMnO₄ puede reducir el COT de la *muestra purgada*, por oxidación directa y por dilución al realizar las mezclas de volumen. En el Diagrama 3.4 se observa que con una relación v:v de 1:2 (*muestra purgada*:KMnO₄) el contenido del COT de la muestra se redujo a 531 ppm, un orden de magnitud menos respecto al valor inicial (5.923 ppm). Para determinar la magnitud del efecto de dilución sobre la oxidación de los compuestos no-volátiles en la fotocatalisis de la *muestra purgada-pretratada*, se realizó la siguiente prueba.

Se tomaron 10 ml de la *muestra purgada* (COT_o = 5.923 ppm) y se diluyó con agua Milli-Q, con el objeto de obtener una concentración similar a la obtenida anteriormente (531 ppm); se obtuvo una dilución de la *muestra*

disolución, por lo que se utilizó la relación 1:2 nuevamente.

purgada con una concentración de 623 ppm de COT, a la que se le aplicó fotocátalisis a las mismas condiciones, pH 3, 6 g/l de TiO_2 y 5 h de irradiación UV, sin que se produjera reducción del COT al final del proceso. Con esta última prueba se determinó que el efecto de la dilución, aunque esté presente en el proceso, no influye de forma importante en la mineralización de los compuestos no-volátiles, por lo que el KMnO_4 sí es el que ejerce un papel importante en la preoxidación de los compuestos.

A continuación se muestran los resultados del estudio de la aplicación de otros métodos PAO, como el $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y el fotoFenton, para comparar el efecto de los tres fotométodos sobre los residuos de amonio.

3.4.2. Método de H_2O_2 / UV.

Este es otro de los procesos avanzados de oxidación que se utiliza en el tratamiento de contaminantes en aguas industriales [22, 24, 25, 90, 149]. Se basa en la fotólisis del H_2O_2 promovida por la luz UV, generando 2 radicales $\cdot\text{OH}$ por cada molécula de H_2O_2 [19, 22], y que son los responsables del proceso de oxidación de la materia orgánica. En este apartado se estudió la aplicación del H_2O_2 y la luz UV sobre la *muestra purgada* y la *muestra purgada-pretratada* de los residuos de amonio.

En el caso de la *muestra purgada* (inciso 3.4.1.3) se tomaron 50 ml de la disolución ($\text{COT}_0 = 5.923$ ppm), se colocaron en un reactor cilíndrico de vidrio, se ajustó el pH a 3 y se agregaron concentraciones de 8,5 mM de H_2O_2 (al 33%) a $t = 0, 2$ y 4 h, durante 5 horas de irradiación UV. La medición del COT durante el proceso, no reveló ninguna reducción de éste, lo que indica que este método no tiene ningún efecto en los compuestos no-volátiles de la disolución.

¹⁷ Este fue el pH resultante después de mezclar los residuos de amonio y los de KMnO_4 .

Para observar si este método produce los mismos resultados en el tratamiento de la *muestra purgada-pretratada*, se tomaron 50 ml de la disolución ($COT_0 = 2.031$ ppm), se ajustó el pH a 3 y se agregaron concentraciones de 8,5 mM de H_2O_2 (al 33%) a $t = 0, 2$ y 4 h, durante 5 horas de irradiación UV. La medición del contenido del COT durante el proceso mostró una reducción del 44% (de 2.031 ppm a 1.136 ppm).

Para confirmar que esta combinación de pH y H_2O_2 era la que proporcionaba la máxima reducción del COT de la muestra, se realizaron distintas pruebas de reacción variando el pH y las concentraciones de H_2O_2 ; sin embargo se obtuvieron resultados menos eficientes respecto en la reducción del COT que los obtenidos a pH 3 y 8,5 mM de H_2O_2 . De esta manera se confirmó nuevamente, que el tratamiento con $KMnO_4$ mejoró la fotodegradabilidad de la *muestra purgada*, a pesar de que los resultados obtenidos con éste método (44,1%), fueron menores que los obtenidos con la fotocatalisis (78,7%).

3.4.3. Método de fotoFenton.

El fotoFenton es otro de los métodos avanzados de oxidación utilizados en la eliminación de contaminantes en disolución [19, 22, 114, 118, 123 - 126]. Se basa en la generación de radicales $\cdot OH$, por la reacción entre el Fe^{+2} y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en disolución, responsables de la oxidación de la materia orgánica. Una de las características del método es el cambio de estado reversible del $Fe^{+2} - Fe^{+3} - Fe^{+2}$ por acción del peróxido de hidrógeno y la luz UV, con lo que se logra una constante generación de los radicales hidroxilo [44, 38, 39, 126, 212]. Se aplicó este método en el tratamiento de los residuos de amonio y se compararon los resultados con los otros métodos ya estudiados.

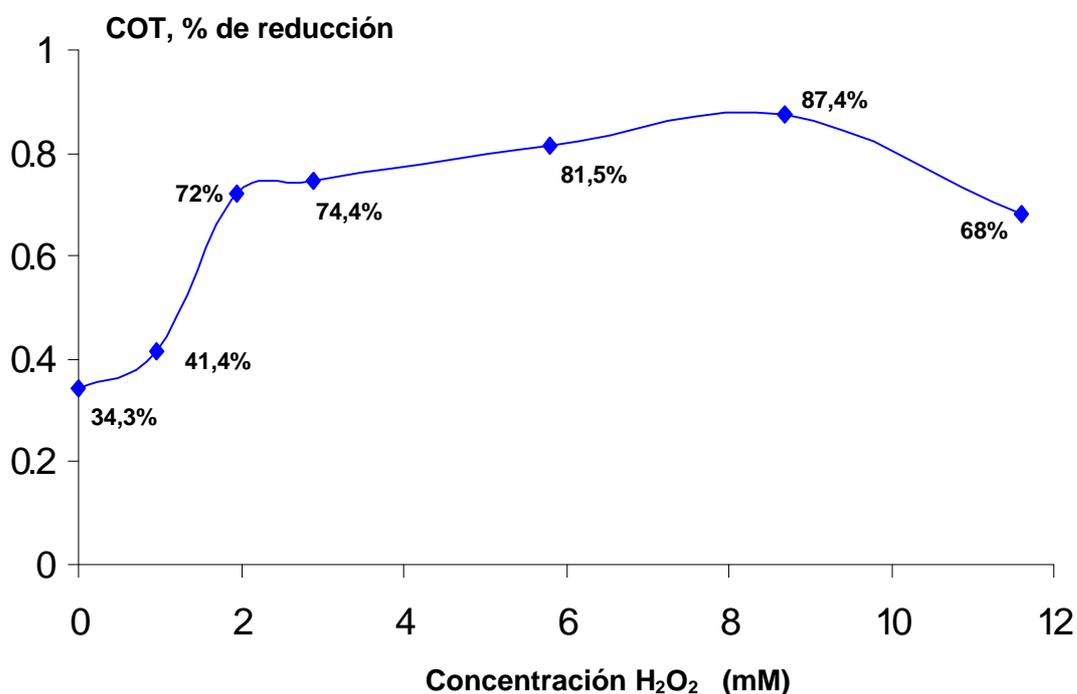
Se inicia con el estudio de la *muestra purgada*, se tomaron 50 ml de la disolución ($COT_0 = 5.923$ ppm), se ajustó el pH a 3, se añadió una concentración de 2,5 mM de Fe^{+2} y 8,5 mM de H_2O_2 (éste último se añadió en 3 volúmenes a $t = 0, 2$ y 4 h) durante 5 horas de irradiación UV. La aplicación de este método a la *muestra purgada*, no produjo ninguna reducción del COT al igual que los otros dos fotométodos, por lo tanto tampoco se logró ninguna eliminación de los compuestos no-volátiles remanentes en la disolución.

Ahora bien, en el tratamiento de la *muestra purgada-pretratada*, la reacción de fotoFenton se realizó utilizando los mismos valores de pH, Fe^{+2} , H_2O_2 en 5 horas de irradiación UV utilizados en la *muestra purgada*. En este caso, sí se obtuvo una reducción del COT del 85,9% (de 2.031 ppm a 286 ppm). Este resultado nos indica nuevamente el efecto del $KMnO_4$ en la fotodegradabilidad de los compuestos no-volátiles.

3.4.3.1. Efecto de la concentración del H_2O_2 y del Fe^{+2} .

Se estudió el efecto de la concentración del H_2O_2 y del Fe^{+2} en la reducción del COT sobre la *muestra purgada-pretratada* ($COT_0 = 2.031$ ppm) de residuos de amonio. Todas las pruebas se realizaron distribuyendo el volumen total del H_2O_2 en tres dosis a $t = 0, 2$ y 4 h. El tiempo total de irradiación UV fue de 5 h, y el pH del medio tuvo un valor de 3.

En la Gráfica 3.3, se puede observar la reducción del COT como una función de la concentración del H_2O_2 . En estos experimentos se utilizó una concentración de hierro que fuera más baja respecto a la ya utilizada, así pues se toma una concentración inicial de 1 mM de Fe^{+2} . También se puede observar que cuando aún no se ha añadido H_2O_2 al sistema, se produce una reducción del COT de aproximadamente un 34% que puede atribuirse a la generación de radicales hidroxilo por la interacción entre el Fe^{+2} presente y la formación de los radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$).



Gráfica 3.3. Efecto de la concentración de H₂O₂ en la reducción del COT, de la muestra purgada-pretratada mediante fotoFenton.

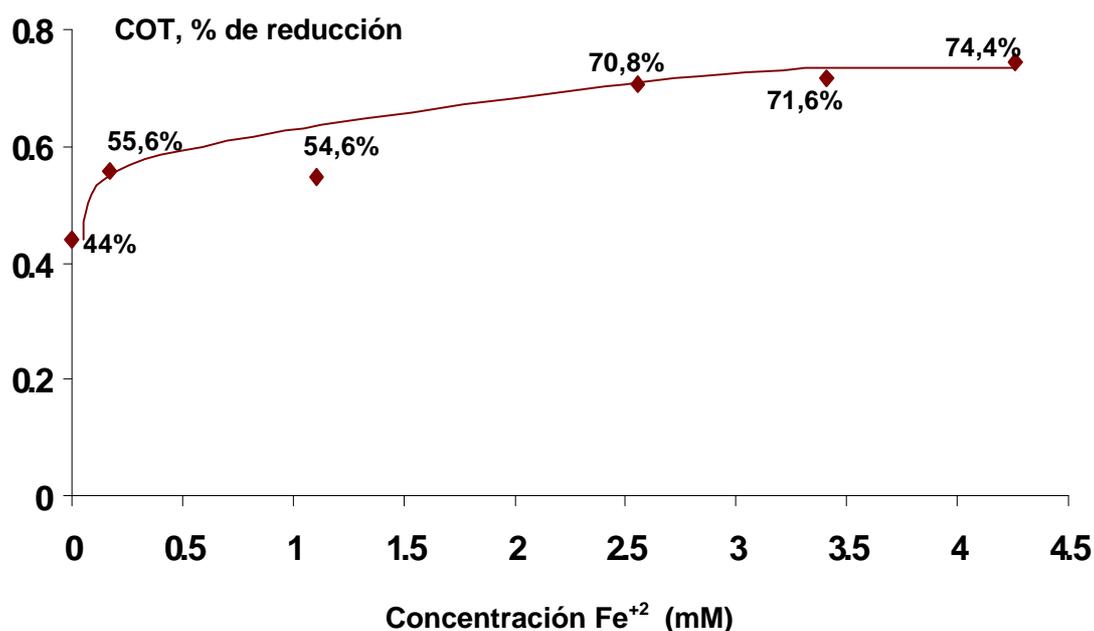
Lo anterior se puede fundamentar en los resultados análogos obtenidos por algunos autores en el tratamiento de lixiviados de vertederos de R.S.U, donde han encontrado que en ausencia de H₂O₂ se produce una reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) en un 25%. Este efecto se atribuye a la oxidación del Fe⁺² por el oxígeno disuelto produciendo Fe⁺³ y el radical superóxido (O₂^{•-}) (ec. 3.2), este último genera peróxido de hidrógeno al reaccionar con el H⁺ presente (ec. 3.3).



El Fe⁺³ que se forma (ec. 3.2), se convierte en Fe(OH)⁺² y por hidrólisis, posteriormente genera el radical [•]OH por efecto de la fotólisis (ec. 3.4). Por lo

que la degradación de la materia orgánica en ausencia de H_2O_2 se atribuye a la fotólisis del complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ y a la fotólisis directa de los compuestos orgánicos [126].

Por último, se observa que con el aumento de la concentración de H_2O_2 , hasta concentraciones de 8,5 mM, aumenta también la reducción del COT. Sin embargo la reducción obtenida entre las concentraciones de 5,8 mM y 8,5 mM de H_2O_2 es del 6%, una diferencia no importante. A partir del uso de concentraciones mayores a 8,5 mM se produce una reducción de la eficiencia de la reacción. En la Gráfica 3.4 se presenta el efecto de la concentración de Fe^{+2} sobre la reducción del COT de la *muestra purgada-pretratada*, utilizando del análisis anterior, la concentración de **2,9 mM de H_2O_2** ¹⁸.

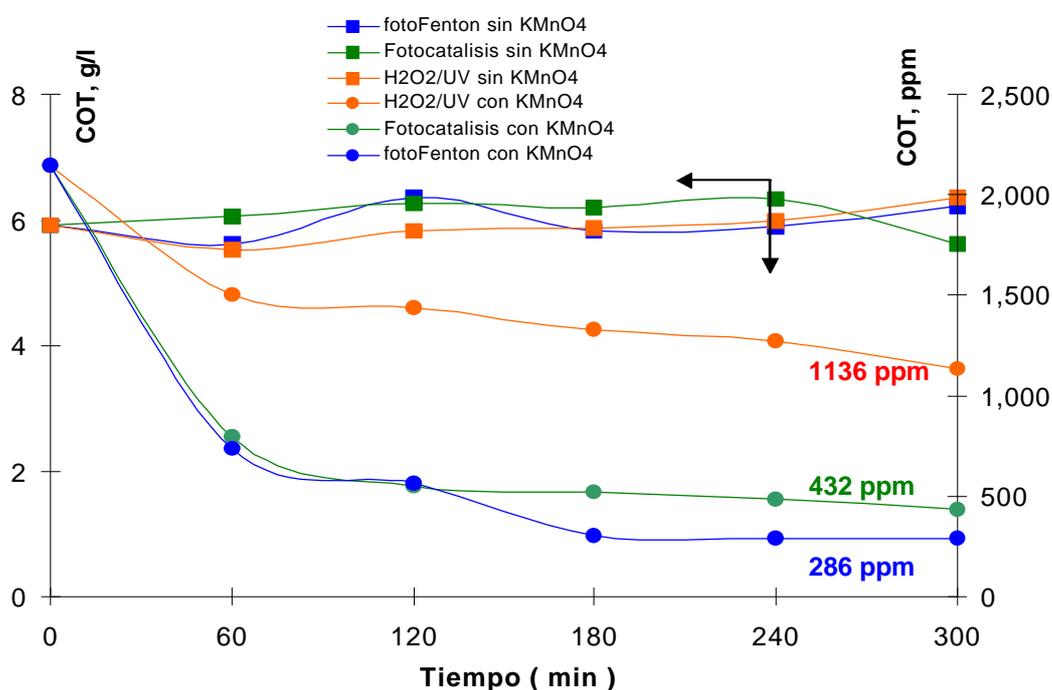


Gráfica 3.4. Efecto de la concentración de Fe^{+2} en la reducción del COT, de la muestra purgada-pretratada mediante fotoFenton.

De la gráfica se observa que en ausencia de hierro y en presencia de H_2O_2 (que es el efecto similar al fotómetrodo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ visto en la sección 3.4.2)

¹⁸ mínima concentración de H_2O_2 con la que comenzó a estabilizarse la reducción del COT

se obtiene un 44% de reducción del COT. A medida que se utilizan distintas concentraciones de Fe^{+2} la reducción del COT también aumenta, por la acción de los radicales $\cdot\text{OH}$ [126, 212]. La máxima reducción del COT (74,4%) se obtuvo con una concentración de 4,3 mM de Fe^{+2} , sin embargo, las concentraciones mayores a 2,5 mM no produjeron diferencias importantes. Debe notarse del proceso que a medida que aumentó la concentración de hierro, también apareció una turbidez de color café en la disolución. Este efecto puede impedir el paso de la luz UV al seno de la disolución y afectar la eficiencia de la reacción de fotoFenton. Por otro lado también es deseable que la concentración de Fe^{+2} que se utilice sea la más baja posible, minimizándose la producción de lodos con complejos de hierro [30]. Con estos resultados se confirma que con 2,5 mM de Fe^{+2} y de 8,5 mM de H_2O_2 se alcanzó el mejor porcentaje de reducción del COT de la *muestra purgada-pretratada* de los residuos de amonio con el fotoFenton (Gráfica 3.5).



Gráfica 3.5. Efecto de los fotometodos sobre las muestras purgada y purgada-pretratada de residuos de amonio.

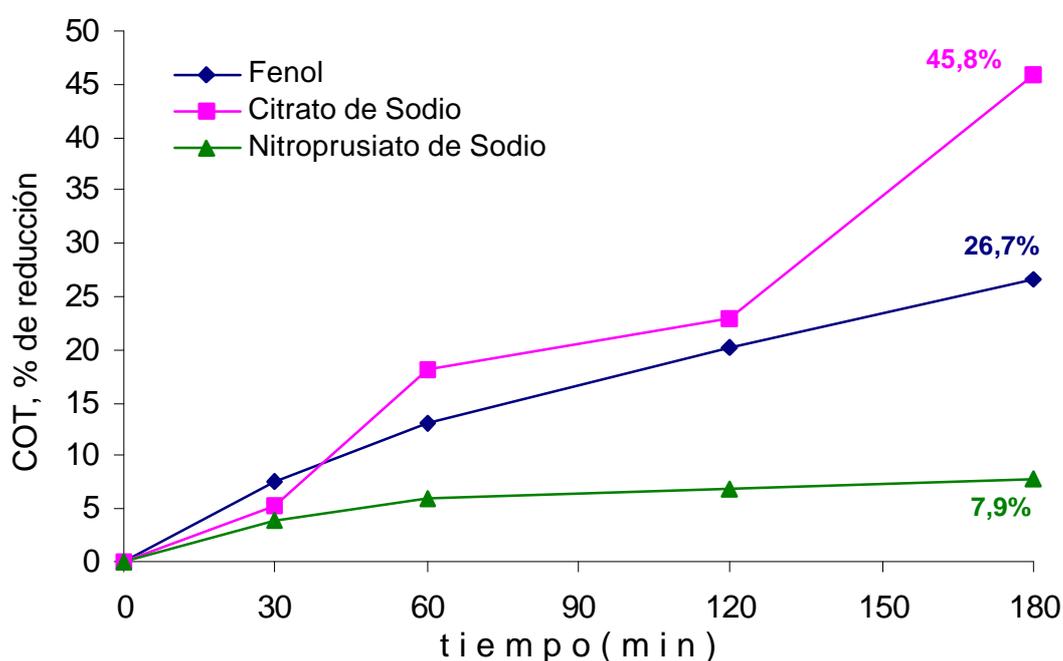
De la Gráfica 3.5. se puede concluir que el fotométodo que mejores resultados produjo en el tratamiento de la *muestra purgada-pretratada* es el fotoFenton, sin embargo no se logró mineralizar totalmente el contenido de COT de la muestra. Uno de los factores que pueden afectar la eficiencia de la fotocatalisis con TiO_2 , es la presencia de iones cloruro (Cl^-) en los residuos de amonio (compuestos por agua de mar), pudiendo ser adsorbidos por la superficie del TiO_2 provocándose una competencia, con otras especies presentes, en el intercambio electrón-hueco que se produce durante la degradación de la materia orgánica, reduciéndose su capacidad de oxidación superficial [119].

3.5. DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE LOS COMPONENTES INDIVIDUALES.

En vista de los resultados anteriores, se realizó la aplicación de los fotométodos sobre los compuestos individuales principales presentes en la mezcla de residuos, que fueron descritos al inicio de este capítulo. Los compuestos principales que dan origen a los residuos de amonio son el fenol, citrato de sodio y nitroprusiato de sodio.

Cuando se aplica una técnica de oxidación a mezclas heterogéneas, como la de los residuos de amonio, puede ocurrir que algunos de sus componentes sean degradados y otros no, dependiendo de su estabilidad química. Como se ha visto hasta aquí, los diferentes fotométodos aplicados a los residuos de amonio no logran la mineralización total de los residuos, quizá alguno de los compuestos individuales ó los producidos a partir de éstos, no se ven afectados por los fotométodos por ello, al final de los tratamientos, existe un remanente de carbono en la disolución, correspondiente quizá a alguna de estas especies.

Para determinar cuál de estos compuestos es el más recalcitrante, se prepararon disoluciones de 1.000 ppm de carbono de cada uno de ellos y se les aplicó la fotocatalisis con TiO_2 . En la siguiente gráfica se presentan los resultados obtenidos en la aplicación del fotométrodo. Se utilizaron volúmenes de 100 ml de las disoluciones de fenol, citrato de sodio y nitroprusiato de sodio, y se acondicionaron a pH 3, agregándoles 6 g/l de TiO_2 para luego hacerlos reaccionar durante 3 horas de irradiación UV.



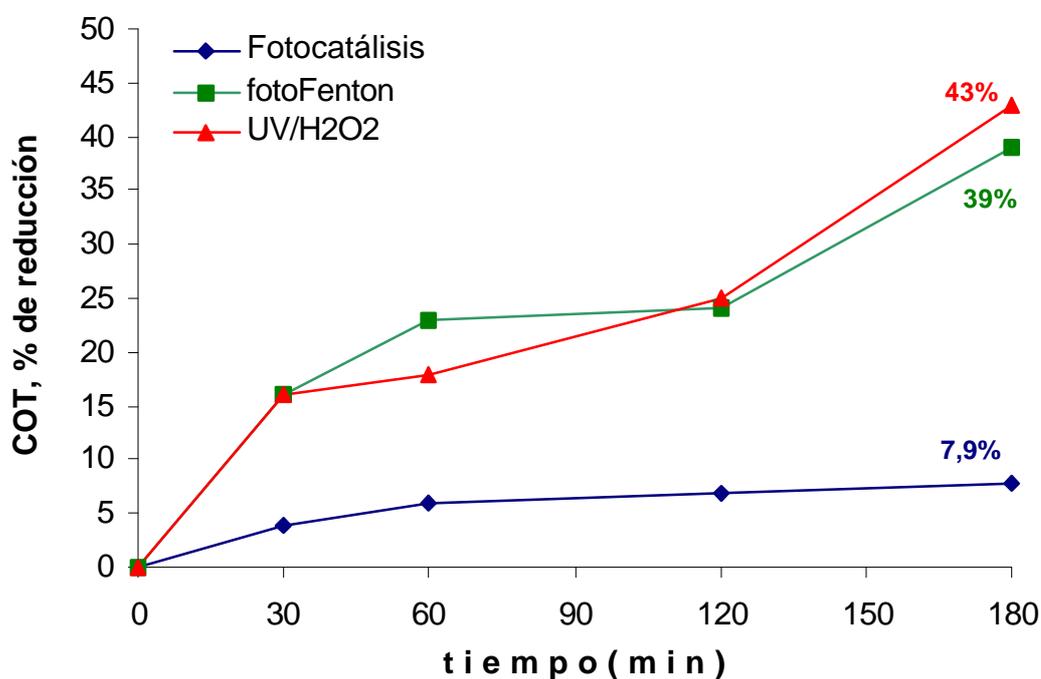
Gráfica 3.6. Fotocatalisis con TiO_2 de soluciones de 1,000 ppm de C de fenol, citrato y nitroprusiato de sodio.

Como vemos en el gráfico anterior, el citrato de sodio es el compuesto que se mineralizó en mayor porcentaje, el fenol¹⁹ es razonablemente oxidado y el nitroprusiato es del que menos reducción el COT se obtuvo. Si relacionamos estos resultados con los de las secciones anteriores, donde se realizó el tratamiento de la *muestra purgada-pretratada*, se puede decir que el carbono remanente en la disolución final se debe, posiblemente, a los compuestos más

recalcitrantes como el nitroprusiato de sodio, fenol, o bien debido a los intermedios de reacción que se pueden producir a partir de éstos.

3.5.1. Degradación del nitroprusiato de sodio.

Los tres fotométodos, fotocátalisis con TiO_2 , UV/ H_2O_2 y fotoFenton se aplicaron para determinar la degradación del nitroprusiato de sodio. Para ello se utilizaron volúmenes de 100 ml de una disolución de 1.000 ppm de C, a las que se le ajustó el pH a 3 y se utilizaron tiempos de irradiación de 3 horas. En la Gráfica 3.7 se pueden observar la reducción del COT de la disolución de nitroprusiato de sodio por la aplicación de los fotométodos UV/ H_2O_2 (5 ml de H_2O_2 al 33% (v/v)), fotoFenton (5 ml de H_2O_2 y $6,6 \times 10^{-4}$ M de Fe^{+2}) y fotocátalisis con TiO_2 (6 g/l TiO_2).



Gráfica 3.7. Aplicación de fotocátalisis, fotoFenton y UV/ H_2O_2 a una disolución de 1.000 ppm de nitroprusiato de sodio.

¹⁹ De estas pruebas surgieron los estudios de la degradación del fenol en altas concentraciones, mediante

De los resultados obtenidos se observa que la fotocatalisis con TiO_2 es el fotométodo que menos reducción del COT logra (7,9%), mientras que los otros dos, el fotoFenton alcanza un 39% y el mejor resultado lo produjo el UV/ H_2O_2 con un 43% en la reducción del COT.

3.5.2. Aplicación del KMnO_4 al fenol y nitroprusiato de sodio.

El tratamiento de la *muestra purgada* de residuos de amonio con KMnO_4 , permite que la muestra sea posteriormente fotodegradada con cualquiera de los métodos utilizados. En secciones anteriores observamos que el fenol se oxida un 30% aproximadamente, mientras que el nitroprusiato de sodio no logra ser oxidado por completo con los fotométodos. Se ha visto que el compuesto más recalcitrante es el nitroprusiato de sodio, y que la presencia del fenol es aún importante a pesar de la reducción del COT obtenida. La última prueba que se realizó fue utilizar los residuos de KMnO_4 , y encontrar la mejor relación volumétrica con la que se logre la mayor reducción del COT del fenol y del nitroprusiato de sodio.

En el caso del fenol, con una relación de volumen 1:2 (10 ml fenol : 20 ml KMnO_4) se obtuvo una reducción del COT equivalente al 68% (de 1.000 ppm a 320 ppm). Sin embargo debe tenerse en cuenta el efecto de dilución, para ello se realizaron mezclas de fenol y agua Milli-Q para encontrar a que volumen se obtenía una concentración similar a la obtenida con el KMnO_4 . Se encontró que con una relación de 1:3 (10 ml de fenol : 30 ml de agua Milli-Q), se produjo una reducción del COT muy similar a la obtenida con el KMnO_4 . Esto significa que el KMnO_4 logra mineralizar parcialmente al fenol, que se comprueba con la presencia de MnO_2 .

fotoFenton y fotocatalisis con TiO_2 de este trabajo de investigación, capítulos 6 y 7.

En el caso del nitroprusiato de sodio, no se logra la oxidación del compuesto utilizando los residuos de KMnO_4 . Esto se confirma por el hecho de que no se obtuvo una reducción del COT significativa y que en la realización de las mezclas de volumen con el KMnO_4 no se obtuvo ningún precipitado de MnO_2 en las disoluciones, observándose siempre un exceso de KMnO_4 .

3.6. FOTOCATÁLISIS Y FOTOFENTON SOLARES.

Una de las ventajas más interesantes de los métodos fotocatalíticos es la posibilidad de utilizar la luz del sol, como fuente natural de radiación UV, en el tratamiento y mineralización de contaminantes orgánicos [13, 19, 72]. Con el objeto de observar la influencia de la luz UV del sol en la degradación fotocatalítica de los compuestos no-volátiles de los residuos de amonio, se le aplicó fotocatalisis con TiO_2 y fotoFenton a una *muestra purgada-pretratada* con un contenido de COT_0 de 1.564 ppm ($\text{CT} = 2.129$ ppm, $\text{Cl} = 564,5$ ppm).

Las pruebas se realizaron en la terraza del edificio de Ciencias Básicas de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, ($15^\circ 25'$ Oeste, $28^\circ 09'$ Norte, con el equipo como el mostrado en el capítulo 2, Figura 2.3.B, durante un día soleado (22 de febrero de 1,999) en el intervalo de las 11:45 a las 18:00 hr (8,25 horas continuas, siendo de las 12:00 a 14:30 h las de mayor irradiación UV del sol). Los resultados obtenidos en la reducción del COT fueron, con el fotoFenton del 76,6% (de 1.564 ppm hasta 365.5 ppm), mientras que con la fotocatalisis con TiO_2 del 46,8% (de 1.564 ppm hasta 832 ppm). *Con los resultados de ambos fotométodos, se afirma nuevamente que el fotoFenton es el que mejores resultados produce, debido a que el 70,4% de reducción del COT se obtiene en la primera hora de reacción. Este resultado es importante, ya que demuestra que el uso de la luz solar puede reducir el tiempo y los costes de tratamiento de los residuos de amonio.*

Después del tratamiento de la muestra utilizando la luz solar, se puede concluir que la reducción del COT de *la muestra purgada-pretratada* por la aplicación de los fotométodos, es comparable con los resultados obtenidos con la luz UV producida por la lámpara comercial de Xenón.

Esta situación ha sido observada por algunos autores, principalmente en el caso del fotoFenton, quienes han reportado reducciones del COT de hasta un 60% en el tratamiento de contaminantes con concentraciones más bajas, que las aquí utilizadas en diferentes tiempos de irradiación. En esos mismos estudios se menciona que el coste del fotoFenton al utilizar la luz solar, puede ser hasta 10 veces menor que el que conlleva el uso de luz de lámparas comerciales [72].

A este respecto debe anotarse que, el uso de la luz solar será interesante, en la medida que sean favorables las condiciones climáticas, la naturaleza química de la muestra y el intervalo de longitudes de onda que puede aprovechar la técnica empleada, lo cual influye directamente en la eficiencia del proceso [13, 72, 30, 213, 214].

3.7. EFECTO DE LA ADICIÓN DE OXALATO EN EL TRATAMIENTO CON FOTOFENTON.

Hasta aquí se ha observado cómo el KMnO_4 con una relación de volumen 1:4, produjo una reducción del COT del 86%, además de comprobar su efecto sobre los COV de los residuos.

Basados en los resultados obtenidos, el fotoFenton es el fotométodo que mejores resultados produjo en la reducción del COT, por lo que se propone un procedimiento de tratamiento de los residuos de amonio.

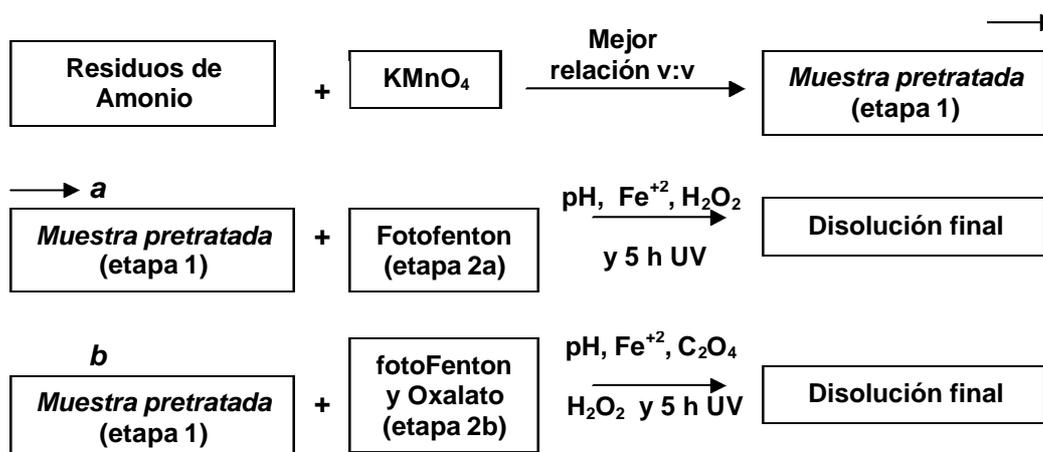


Diagrama 3.6. Tratamiento para la oxidación de los residuos de amonio.

Según se observa en el Diagrama 3.6, se proponen dos rutas de tratamiento según la variante de fotoFenton a utilizar. A continuación se presentan los resultados obtenidos de aplicar ambos procedimientos, observando primero (etapa 1 y etapa 2a):

Etapa 1: Se tomaron 100 ml de residuos de amonio ($COT_0 = 14.345$ ppm), se les aplicó $KMnO_4$ en la relación de volumen 1:4 (100 : 400), como la obtenida en la sección 3.3.1.2.; obteniendo un 76,1%²⁰ de reducción del COT (de 14.345 ppm a 3.423 ppm). Se filtró la muestra, separando el MnO_2 formado, y a la disolución resultante se le llamó *muestra pretratada*.

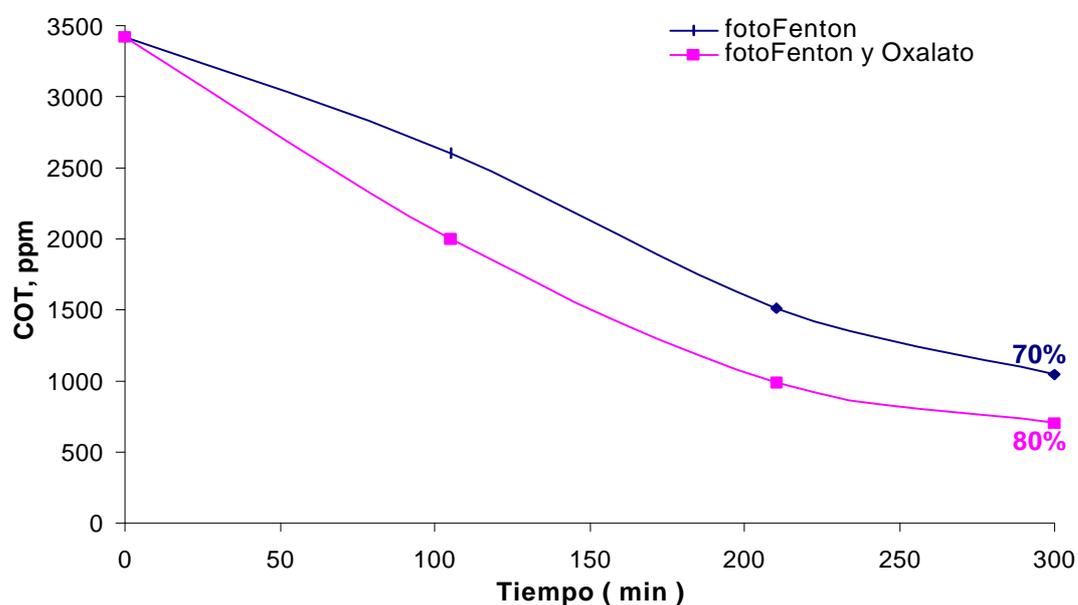
Etapa 2a: De la *muestra pretratada* se tomaron 100 ml y se les aplicó fotoFenton, utilizando las condiciones de la sección 3.4.3²¹, obteniendo una reducción del COT del 70% (de 3.423 ppm a 1.045 ppm).

Otro procedimiento propuesto (etapa 1 y etapa 2b) consiste en utilizar oxalato, con el que se podrían mejorar las condiciones de la reacción.

²⁰ Se utilizaron relaciones v:v mayores, pero se produjo siempre un exceso de $KMnO_4$ en la disolución.

Etapa 2b: A 100 ml de la *muestra pretratada* se le aplicó fotoFenton con oxalato, a las mismas condiciones de la etapa 2a, utilizando una relación 1:3 de Fe:K₂C₂O₄ [38], equivalente a 2,5 mM de Fe⁺² y 7,5 mM de K₂C₂O₄, obteniendo un 80% de reducción del COT aproximadamente (de 3.423 ppm a 701,5 ppm), un resultado 10% mayor que el de la etapa 2a.

Los resultados del paso 2 y 3 se pueden observar en la siguiente gráfica:



Gráfica 3.8. Tratamiento de la muestra tratada de residuos de amonio con fotoFenton y fotoFenton con oxalato.

En la Gráfica anterior se observa que el fotoFenton con oxalato produjo mejores resultados en la reducción del COT. Se confirma, por medio de estos dos procedimientos, que el fotoFenton es el que mejores resultados produce, por lo que las etapas 1 y 2b, serían las más recomendables en el tratamiento de estos residuos.

²¹ pH = 3, Fe⁺² = 2,5 mM, H₂O₂ = 8,5 mM, 5 h de luz UV.

3.8. CONCLUSIONES.

La naturaleza tóxica de los residuos de amonio, cuantificada por el contenido de COT, se logra reducir con los diferentes tratamientos aplicados. *El pretratamiento de los residuos de amonio con $KMnO_4$, deja a los residuos susceptibles a la oxidación con cualquier fotométodo, encontrando que es el fotoFenton el que mayor reducción del COT produce, por lo que se recomienda como el método a utilizar en el tratamiento de los residuos de amonio, incluso haciendo uso del oxalato, con el que se obtuvieron mejores resultados.* Las conclusiones más importantes del tratamiento de los residuos de amonio se resumen a continuación:

- a. El uso del $KMnO_4$ en el pretratamiento de los residuos de amonio juega un papel importante durante todo el proceso de degradación, debido a:
 - La oxidación parcial de los compuestos orgánicos presentes, permitiendo su fotodegradabilidad,
 - La reducción de la concentración de los compuestos orgánicos volátiles (COV).

- b. Con el método de la reacción de fotoFenton, se alcanzaron los mejores resultados en la reducción del COT por lo que se considera que este fotométodo es el más conveniente para el tratamiento de los residuos de amonio, debido a:
 - Su capacidad de degradar al fenol y al nitroprusiato de sodio, compuestos difícilmente degradables.
 - Los mejores resultados obtenidos en la reducción del COT, comparado con la fotocatalisis con TiO_2 , incluso cuando se hace uso de luz solar como fuente de irradiación.

- La eficiencia del fotoFenton, respecto de los otros dos fotométodos, es mucho mayor, ya que en la primera hora de la reacción alcanza reducciones del COT mucho mayores.

- c. El uso de la luz solar con fotoFenton, produce resultados similares a los obtenidos con lámparas comerciales, por lo que sería interesante realizar un estudio que compare la luz solar y de lámpara en el tratamiento fotocatalítico de residuos, con el objeto de desarrollar métodos de destrucción *in situ* haciendo uso de la luz UV solar.

TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA DETERMINACION DE NITRITOS EN AGUA DE MAR¹.

4. INTRODUCCION

Las aminas aromáticas pueden llegar al medio ambiente por diversas fuentes. Las fuentes *directas* son los residuos de la industria manufacturera de químicos, carbón, resinas, plásticos, textiles y fotográfica; las fuentes *indirectas*, pueden ser la degradación de pesticidas o la conversión bacteriana de azo compuestos en suelos [216], en laboratorios docentes por la determinación espectrofotométrica de nitritos y nitratos en agua [214], o de otros contaminantes medioambientales, generándose mezclas de aminas aromáticas en bajas concentraciones, pudiendo encontrarse en grandes volúmenes [179].

Muchas de las aminas aromáticas son altamente tóxicas, cancerígenas y/o mutagénicas [217], por lo que deben ser efectivamente destruidas de los residuos en los que se encuentren. Se han realizado diversos estudios sobre la eliminación o degradación de las aminas aromáticas utilizando oxidación química [3, 217], fotocatalisis con TiO₂ [179, 215], reacción de Fenton [216], reacción de fotoFenton [136], adsorción en carbono activo o extracción [218].

En este capítulo abordamos el tratamiento de los residuos de la determinación espectrofotométrica de nitritos y nitratos en agua de mar, en los que se encuentran aminas aromáticas tales como la sulfanilamida y la N-naftil etilendiamina dihidrocloruro.

¹ Se basa en “**Conventional and Photocatalytic degradation of aromatic amines from nitrite determination wastes**”, Toxicological and Environmental Chemistry (2000), en prensa.

4.1. SOBRE LOS NITRATOS Y NITRITOS.

Los nitratos y los nitritos son iones naturales que forman parte del ciclo natural del nitrógeno. El ion nitrato (NO_3^-) es la forma estable del nitrógeno presente en sistemas oxigenados, no reacciona químicamente y puede ser reducido por acción microbiana. El ion nitrito (NO_2^-) contiene nitrógeno en un estado de oxidación inestable, y mediante distintos procesos biológicos o químicos pueden convertirse en otros compuestos u oxidarse a nitratos. [219, 220].

Tabla 4.1. *Propiedades fisicoquímicas de los Nitritos.*

Propiedades	Nitratos	Nitritos
Ácidas	Puede formar un ácido fuerte, $-\text{HNO}_3^-$, $\text{p}K_a = -1.3$.	Puede formar un ácido débil $-\text{HNO}_2^-$, $\text{p}K_a = 3.4$
Salinas	Soluble en agua.	Soluble en agua.
Reactividad	No reactivo	Reactivo; oxida antioxidantes, convierte en la hemoglobina el Fe^{+2} a Fe^{+3} . Reacciona con varias aminas y amidas.

Fuente: [220].

Los principales usos de los nitratos se encuentran en la fabricación de fertilizantes inorgánicos, como agentes oxidantes en la producción de explosivos, en la fabricación de vidrio (como nitrato de potasio) y en la preservación de carnes (como nitrato de sodio) [219].

Los fertilizantes inorgánicos nitrogenados y los residuos orgánicos (que contienen nitrógeno) utilizados en tierras de cultivo o suelos, se descomponen

en amoníaco, el cual se oxida a nitratos y nitritos. El nitrato es utilizado por las plantas para su nutrición y en la síntesis de compuestos orgánicos nitrogenados, y el excedente de nitratos pasa a las aguas subterráneas [219, 221]. Por ejemplo, bajo condiciones aeróbicas, los nitratos se acumulan en los acuíferos ya que no fueron degradados o desnitrificados. En condiciones anaeróbicas, los nitratos son desnitrificados o degradados completamente a nitrógeno. Factores como el agua de lluvia, la presencia de otros compuestos orgánicos y otras propiedades fisicoquímicas, pueden determinar la presencia de los nitratos en los suelos [222]. En las aguas superficiales la nitrificación y la desnitrificación pueden ocurrir dependiendo de la temperatura y el pH, por lo que los principales responsables de la reducción de nitratos en estas aguas son las plantas [219].

Los nitritos (NO_2^-) pueden producirse como intermedios en varias reacciones químicas, y su toxicidad es mayor que la que presentan los nitratos. Se ha reportado que cuando el humano, accidentalmente, ha consumido altas concentraciones de nitritos (regularmente por la ingesta de aguas no tratadas adecuadamente), puede afectar principalmente a los niños menores de 3 meses [219, 223, 224]. Estudios epidemiológicos han determinado que el consumo de aguas con altas concentraciones de NO_2^- altera la hemoglobina de la sangre oxidándola a metahemoglobina, enfermedad que se conoce como *metahemoglobinaemia* [225].

Según estudios realizados en animales respecto a los posibles efectos cancerígenos de los nitratos y nitritos, se ha observado que el sistema digestivo (principalmente el estómago e intestino delgado) puede absorber y reducir los nitratos a nitritos, reaccionando con los compuestos nitrogenados presentes, formando nitrosaminas y compuestos N-nitrosos, de alto riesgo cancerígeno en animales [226]. Aunque estas pruebas no se han realizado en humanos, no debe descartarse la posibilidad de que se puedan provocar los mismos efectos [219, 224].

Por lo tanto, uno de los parámetros de calidad de aguas, sobre todo en las que serán destinadas para consumo humano, es la medición de la concentración de nitratos y nitritos [227]. La Comunidad Económica Europea, determina el contenido límite de 50 mg/l de nitratos y 0,1 mg/l de nitritos en las aguas de consumo humano [224], mientras que la Organización Mundial de la Salud mantiene el mismo valor para los nitratos (50 mg/l) y un valor de 3 mg/l para los nitritos [219] o bien un valor de 10 mg de nitrógeno/litro [223].

En el caso de las aguas costeras, los nitritos se presentan como especies intermedias de la reducción microbiana de los nitratos o del proceso de oxidación del amoníaco, además, pueden ser excretados por el fitoplancton, especialmente en los períodos en los que un aporte de nitratos y fosfatos estimule un gran crecimiento de éste [180, 190].

El control de la cantidad de nitritos en las aguas de mar, así como otros parámetros de calidad (ej.: amonio), se realiza con el objetivo de determinar las condiciones anóxicas de las aguas [186, 188, 189].

En los últimos años se han desarrollado varios métodos para la degradación de nitratos y nitritos en aguas de consumo humano, por ejemplo de intercambio iónico, biodegradación y ósmosis inversa [223, 228].

Sin embargo estas técnicas resultan costosas o difíciles de realizar a gran escala, por lo que algunos autores han estudiado la descomposición fotocatalítica de los nitratos con TiO_2 y ácidos húmicos [223] o la catálisis de nitritos en disoluciones acuosas utilizando el sistema Pd-Cu en un soporte de sílica o aluminio [229, 230].

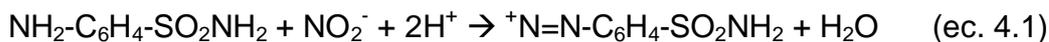
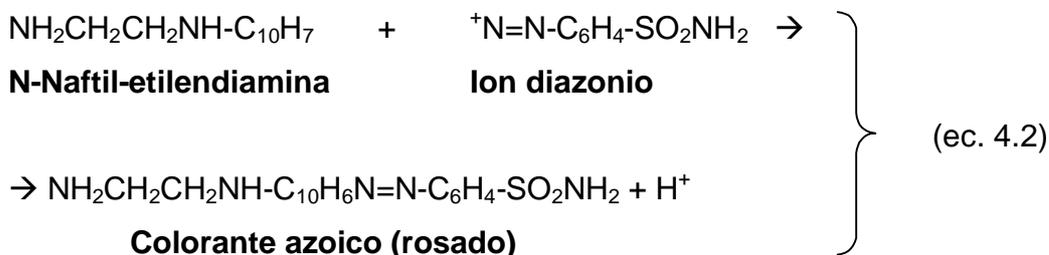
4.2. ORIGEN Y DESCRIPCION DE LOS RESIDUOS.

Centros de control de agua, instituciones de investigación, universidades, laboratorios oceanográficos, etc., utilizan actualmente diversos métodos para la determinación de nitratos y nitritos en aguas, entre los más importantes se pueden citar:

- Técnicas espectrométricas para la determinación de nitratos, con límites de detección de hasta 0,01 a 1 mg/l [219, 231, 232].
- Métodos espectrométricos de absorción molecular, para la determinación de nitritos en aguas potables y aguas residuales, con rangos de detección de 0,005 hasta 0,01 mg/l [219, 233].
- Métodos espectrométricos en flujo continuo para la determinación de nitratos, nitritos o ambos, en varios tipos de aguas con rangos de detección desde 0,05 hasta 5 mg/l para nitritos, y de 1 a 100 mg/l para el sistema nitritos/nitratos, ambos en muestras no diluidas [219, 234].
- Cromatografía líquida para determinar nitratos y nitritos, con rangos de detección de 0,1 mg/l para nitratos y de 0,05 mg/l para nitritos [219, 235].

Uno de los métodos utilizados para la determinación de nitritos en agua de mar, es el que se basa en la reacción del nitrito con una amina aromática, formándose un compuesto de diazonio que se acopla con una segunda amina aromática para formar un colorante azoico. Como primer reactivo se utiliza la sulfanilamida disuelta en HCl concentrado y agua destilada, una vez formado el ion de diazonio, se usa como segundo reactivo la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro.

Estas reacciones se pueden observar a continuación [180, 190]:

**Sulfanilamida****Ion Nitrito****Ion diazonio**

La cantidad de colorante azoico formado es proporcional a la concentración de nitrito en un rango de concentraciones de 0 a 10 μM . La cantidad de complejo formado se cuantifica determinando la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm [180, 190].

Prácticas como la anteriormente descrita, se realizan habitualmente en laboratorios de investigación de Oceanografía Química. El método fue utilizado por los alumnos como práctica de Oceanografía Química, en los laboratorios de química de la Facultad de Ciencias de Mar de la U.L.P.G.C. de donde se obtuvieron los residuos [190]. Al finalizar las prácticas de la determinación de nitritos en estos laboratorios, se obtiene una mezcla heterogénea de residuos líquidos, que fueron depositados en diferentes recipientes plásticos disponibles para ello. Esta mezcla, que denominaremos de aquí en adelante “**residuos de nitritos**”, está compuesta básicamente por agua de mar diluida parcialmente, sulfanilamida, N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro, agua destilada y nitrito de sodio de los patrones utilizados para realizar la curva de calibrado en la técnica espectrofotométrica. Los residuos de nitritos poseen una coloración rosa-amarillenta, con un contenido de COT de 50 a 100 ppm y pH entre 2,8 a 3,2.

4.2.1. Descripción de los reactivos principales de la mezcla de residuos.

4.2.1.1. N-(1-Naftil)-etilendiamina dihidrocloruro.

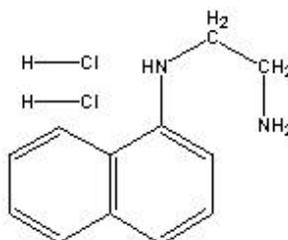


Figura 4.1. Molécula de la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro

La N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro recibe también los nombres de 1-amino-2-(alfa-naftilamino) etano dihidrocloruro y N-alfa-naftiletildiamina dihidrocloruro [236], tiene como fórmula química ($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$) y fórmula estructural ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$). Posee un peso molecular de 259,18 g/mol, y es un sólido con propiedades higroscópicas y sensible a la luz [236, 237].

Como compuesto químico, la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro, es incompatible con ácidos (como el clorhídrico) y agentes oxidantes [237, 238]. Es un derivado de la 1-naftilamina, compuesto considerado como cancerígeno, aunque este derivado no ha presentado efectos del mismo tipo [239, 240]. Uno de los efectos que ha presentado este compuesto, ha sido el cambio genético en la Salmonela, por lo que se considera que una exposición constante y a altas concentraciones en el ser humano podría ser peligroso [241]. Puede ser tóxico o venenoso y se recomienda tener cuidado con los derivados de la descomposición térmica del mismo (punto de fusión $200^{\circ}C$) [237, 268, 242]. Sin embargo, algunas agencias medioambientales, como la EPA en Estados Unidos de Norte América, no lo consideran un compuesto de alto riesgo para la salud y el medio ambiente [243].

Este compuesto es empleado para la determinación espectrofotométrica de aminofenoles, fenildiaminas, dinitroanilinas, tricloroanilinas y tetracloroanilinas. Es utilizado también para la cuantificación de la sulfadrogas, dióxido de nitrógeno en el aire, sulfanilamida en fluidos corporales, así como potasio, nitritos y sulfatos [244]. No se han establecido métodos de manejo o eliminación cuando se encuentra como un residuo [237].

4.2.1.2. Sulfanilamida.

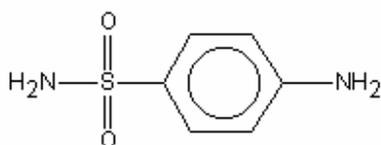


Figura 4.2. Molécula de la Sulfanilamida.

La Sulfanilamida también se conoce como p-Sulfamidoanilina, p-Aminobenzensulfamida ó o-Aminofenilsulfonamida [245].

De fórmula molecular $C_6H_8N_2O_2S$ y peso molecular de 172,20 g/mol [246], presenta muchos usos en combinación con otros compuestos químicos, principalmente en el área farmacéutica, para la elaboración de agentes antibacterianos o antimicrobianos [247 - 249].

Al utilizar la sulfanilamida como compuesto individual, también puede ser considerada como tóxico [250], teratógeno y causante de anemia aplásica [251]. Se ha descubierto en experimentos de laboratorio, que posee efectos cancerígenos y mutagénicos, por lo que se recomienda como método de eliminación la incineración a más de 1093 °C (2000 °F), de todos los materiales contaminados con esta sustancia o los residuos de este reactivo [251, 252].

4.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION (PAO).

A continuación se exponen los resultados obtenidos en la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación (fotocatálisis con TiO_2 y fotoFenton) a los residuos de nitritos, con el objeto de encontrar un procedimiento *in situ* de degradación y/o eliminación de estos residuos.

4.3.1. Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 .

Para determinar las mejores condiciones experimentales del tratamiento, y obtener la máxima reducción del COT de los residuos de nitritos al aplicar fotocatalálisis, se realizaron una serie de pruebas previas para evaluar el efecto de las variables experimentales tales como el pH, la luz UV y la concentración de TiO_2 en un determinado tiempo de iluminación UV. Estas pruebas realizadas las denominaremos “blancos”.

4.3.1.1. Blancos.

La reducción del COT durante el tratamiento fotocatalítico puede ser debido a fenómenos de índole diversa, tales como adsorción, evaporación ó foto-oxidación directa, además del propio proceso de oxidación fotocatalítica [30]. El objetivo de realizar los blancos es verificar si alguno de estos fenómenos interviene en el proceso, y en caso de que así sea, determinar su magnitud. Por lo tanto hay que analizar si la irradiación UV ejerce algún efecto de foto-oxidación sobre los compuestos orgánicos de la mezcla, o bien si la inyección de aire² reduce el COT de la muestra por evaporación de posibles compuestos orgánicos volátiles (COV) presentes. También pueden darse la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie del TiO_2 , disminuyéndose el COT de la muestra sin que exista una verdadera oxidación y

mineralización de la materia orgánica. Todos estos factores influyen directa o indirectamente en el desarrollo de la reacción y en la eficiencia del método.

a. Efecto de la luz ultravioleta.

Con el objeto de verificar si solamente la luz UV es capaz de reducir el COT de los residuos de nitritos, se tomó una muestra de 100 ml de la muestra, colocándolos en un reactor cilíndrico de vidrio para ser irradiados con luz UV durante 3 horas³. El pH de la mezcla no se modificó permaneciendo entre 3,2 a 3,4. Se tomaron muestras para medir el COT cada 30 minutos, observándose al final que *el COT no variaba respecto al valor inicial*⁴.

b. Efecto del burbujeo con aire.

La posibilidad de la presencia de COV en los residuos de nitritos debe ser determinada. Para ello se colocaron 100 ml de los residuos en un reactor cilíndrico de vidrio, sin modificar el pH (entre 3,2 a 3,4) y sin aplicar luz UV. Durante 3 horas se inyectó aire a la mezcla de residuos, tomándose muestras cada 30 minutos y midiendo el COT a cada una de ellas. También se observó que *el COT no variaba respecto del valor inicial*³, por lo tanto se puede decir que el contenido de COV en los residuos es nulo.

C. Efecto de adsorción sobre el TiO₂.

Las partículas de TiO₂ pueden adsorber sobre su superficie parte de la materia orgánica de una disolución [113, 208 - 210]. Para verificar si esto sucede con los residuos de nitritos, a una muestra de 100 ml se les agregó una cantidad de 1,0 g/l de TiO₂, se agitó durante 3 horas en ausencia de luz UV, tomándose muestras cada 30 minutos y midiendo el contenido del COT. Se

² El burbujeo de aire provee de oxígeno a la disolución, actuando como donador de oxígeno (oxidante), aceptor de electrones y generador de peróxido de hidrógeno en solución [13, 22, 53, 111, 144].

³ 3 horas fue la cantidad de tiempo estándar de irradiación UV utilizado para esta parte experimental.

observó que el COT no disminuía respecto a su valor inicial, con lo que el efecto de adsorción sobre la superficie del TiO_2 no es importante, por lo menos en lo que respecta a compuestos de carbono presentes.

Tabla 4.2. Resumen de los blancos realizados a los residuos de nitritos

LUZ UV	TiO_2	AIRE	EFEECTO	REDUCCIÓN COT
SI	NO	NO	FOTO- OXIDACIÓN	NO
NO	NO	SI	EVAPORACION	NO
NO	SI	NO	ADSORCION	NO

4.3.1.2. Puesta a punto de la fotocatalisis y TiO_2 con los residuos de nitritos.

Después de realizados los blancos y observar que los factores individuales que contribuyen a la degradación fotocatalítica de la muestra (luz UV, aireación y TiO_2) no ejercen ningún efecto sobre la reducción del COT, se buscarán las mejores condiciones experimentales para la degradación del COT de los residuos. Estas condiciones son básicamente el pH y la concentración de TiO_2 .

a. Efecto del pH.

Al aplicar fotocatalisis con TiO_2 en la degradación de materia orgánica, uno de los factores que debe optimizarse es el pH de trabajo, ya que el pH determina la carga de la superficie del semiconductor y la capacidad del sistema de formar radicales del sustrato para que sea transformado o mineralizado [112]. Como se comentó en la introducción de este trabajo, el punto cero de carga (pcc) del TiO_2 oscila en los valores de pH de 3,5 a 6,7 unidades, siendo a pH = 5 el valor al cual se han obtenido mejores resultados

⁴ Los residuos de nitritos tenían un contenido de COT entre los 50 a 100 ppm.

según varios autores [13, 112, 211]. En el caso de los residuos de nitritos, se procedió a encontrar el mejor valor de pH, en el intervalo entre 3 y 11, al cual se obtiene la mayor reducción del COT.

Se emplearon volúmenes de 100 ml de los residuos de nitritos, una concentración de 1 g/l de TiO_2 , inyección de aire, agitación con barra magnética e irradiación UV. Durante el proceso se verificaba que el pH de la muestra se mantuviera constante, agregando a la disolución HNO_3 (0,1 M) o NaOH (0,1 M), según se necesitara. Se tomaron muestras cada 30 minutos para medir el COT. Los resultados aparecen en la Tabla 4.3, en la que se puede observar que la mayor reducción del COT, un 29,5 % respecto al valor inicial, se da a pH = 5.

Tabla 4.3. Resultados del COT para diferentes valores de pH**.

p H	% Reducción COT $100*(1-(COT_f/COT_o))$	COT _o (ppm)	COT _f (ppm)
Natural (3,2 – 3,4)	0	51,934	52,067
5	29,5	51,934	36,613
7	28,8	51,934	36,977
9	0	51,934	52,676
11	0	51,934	52,676

** 1 g/l de TiO_2 constante, burbujeo, pH variable, agitación e irradiación UV por 3 h.

b. Efecto de la concentración de TiO_2 .

Establecido el pH con el que se obtiene la mayor disminución del COT, con 1 g/l de TiO_2 , se procede a optimizar la concentración de éste. Por lo que a 100 ml de muestra se le añadieron las concentraciones de TiO_2 en g/l de 0,1, 0,5, 1, 2 y 4, se fijó el pH a 5, burbujeo e iluminando UV de cada una de las muestras, encontrando que la mayor reducción del COT, un 46,7 %, se alcanzó utilizando 2,0 g/l de TiO_2 . Autores como Chen y Ray [94] utilizaron una

concentración similar de TiO_2 en la degradación del *p*-nitrofenol, y sugieren que al aumentar la concentración de TiO_2 en la disolución se incrementa la opacidad de la muestra impidiendo el paso de luz al seno de la disolución, y por lo tanto se disminuye la eficiencia en la degradación de la materia orgánica.

Tabla 4.4. Resultados de COT a diferentes valores de TiO_2 **.

TiO_2 (g/l)	% Reducción COT $100*(1-(\text{COT}_f/\text{COT}_o))$	COT_o (ppm)	COT_f (ppm)
0,1	26,86	51,934	37,984
0,5	23,06	51,934	39,958
1	29,50	51,934	36,613
2	46,70	52,036	27,735
3	30,14	52,036	36,352
4	18,28	52,036	42,523

**pH = 5 (constante), g/l de TiO_2 variable, burbujeo, agitación e irradiación UV por 3 h.

C. Efecto del burbujeo de la muestra.

El burbujeo con aire (o con oxígeno puro) proporciona la cantidad de oxígeno necesario para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en combinación con el TiO_2 [211]. Varios autores sostienen que en disoluciones aireadas, el oxígeno es el principal aceptor de los electrones de la banda de conducción, por lo que reduce la recombinación del par $e^- - h^+$ [84, 253 - 255]. *Otros autores han expuesto que existen sustancias cuya degradación se inicia con una reducción por lo que la degradación se favorece en ausencia de oxígeno [211].*

Para determinar el efecto de la ausencia de oxígeno en la reducción del COT, se eliminó el burbujeo en el reactor y se realizó una prueba con 100 ml de volumen de muestra de residuos utilizando las mejores condiciones encontradas para la fotocatalisis ($\text{TiO}_2 = 2$ g/l, pH = 5, 3 h UV). La reducción

del COT obtenida es del 29,91%, significativamente menor que la obtenida con el burbujeo con aire (que fue 46,7%). *Esto confirma que el oxígeno disuelto en la muestra, a presión y temperatura ambiente, favorece la degradación del COT de estos residuos y de la materia orgánica en el proceso de fotocátalisis con TiO₂ [13, 22, 53, 111, 144].*

4.3.2. Fotocatálisis homogénea – reacción de fotoFenton-

Como se ha visto en el capítulo 1 y 3, la reacción de fotoFenton es un proceso de fotocátalisis homogénea que genera radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno, sales de hierro y luz UV oxidando la materia orgánica presente en disoluciones acuosas. En nuestro caso, para determinar cuál de las técnicas, fotocátalisis con TiO₂ o la reacción de fotoFenton, proporciona la mayor reducción de COT de los residuos de nitritos, se aplicó la reacción de fotoFenton a estos residuos.

A continuación se presentan los resultados del efecto de cada una de las variables experimentales que participan en el fotoFenton, la concentración de H₂O₂, de Fe⁺² y el pH, buscando las mejores condiciones para la reducción del COT de los residuos.

4.3.2.1. Blancos.

a. Blanco del efecto del peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

A 100 ml de la muestra residuos de nitritos, sin modificarle su pH, le fueron añadidos 2,0 ml de H₂O₂ (33% v/v), distribuidos en 1 ml al inicio de la experimentación (t = 0) y 1 ml a la mitad del proceso (t = 90) de un total de 180 minutos de irradiación UV. La medida del COT a lo largo de los 180 min. de iluminación mostró que éste no varió, *lo que indica que el peróxido de*

hidrógeno, como compuesto individual no reduce el contenido de materia orgánica de los residuos de nitritos.

b. Blanco del efecto del Hierro -Fe⁺²-

A una muestra de 100 ml de los residuos de nitritos, sin modificar su pH e irradiados con luz UV, le fueron añadidos 0,02 g de FeSO₄·2H₂O. La medida del COT a lo largo de los 180 min. de iluminación, mostraron que este no se modificó, *lo que significa que el Fe⁺², como compuesto individual, no reduce el contenido de materia orgánica de los residuos de nitritos.* El valor inicial de 1,1 mM de Fe⁺² se obtuvo basándonos en los rangos de concentración utilizado en el tratamiento de lixiviados de vertederos de RSU [126], en el tratamiento de pesticidas [38, 39] y en el tratamiento de residuos de la determinación de amonio en agua de mar (capítulo 3).

Hay que notar que los resultados anteriores se obtuvieron al pH natural (3,0 - 3,2) de los residuos de nitritos. Ahora se presentan los resultados obtenidos en la puesta a punto de la técnica de fotoFenton, al buscar las mejores proporciones y combinación de H₂O₂-Fe⁺²-pH que permitan la máxima reducción del COT de los residuos de nitritos.

4.3.2.2. Puesta a punto de la reacción de fotoFenton.

a. Efecto del pH

En la reacción de fotoFenton el papel del pH es importante debido a que afecta directamente a la actividad catalítica del hierro en la reacción. El hierro en su especie Fe⁺² es estable a pH menor de 4, mientras que a valores mayores se transforma en Fe⁺³ y precipita en forma de hidróxido⁵ (Fe(OH)₂).

⁵ La especie Fe(OH)₂ se encuentra en la atmósfera y en aguas superficiales a pH 7 u 8. [144].

En distintas publicaciones se ha determinado que la reacción de fotoFenton es más eficiente, respecto a la oxidación de la materia orgánica, cuando el hierro se mantiene en su especie Fe^{+2} [19, 44, 73, 144, 145, 256, 257]. Con el objeto de encontrar el valor de pH que permita alcanzar la máxima reducción del COT de los residuos de nitritos, se realizaron varios ensayos a distintos valores de pH y combinaciones de Fe^{+2} y H_2O_2 .

Se tomó una muestra de 100 ml de residuos de nitritos, se ajustó el valor del pH con HNO_3 o NaOH , a diferentes valores en el intervalo de 2 a 9. A cada una de las muestras se les añadió 0,02 g de FeSO_4 , 2 ml de H_2O_2 en dos porciones, 1,0 ml a $t = 0$ min. y 1,0 ml a $t = 90$ min. , y se irradió con luz UV durante 3 horas. Se hicieron dos pruebas paralelas de esta reacción, una con inyección de aire y otra sin inyección de aire. En ambos casos se midió el contenido de COT durante el proceso.

En las muestras del reactor “con inyección” de aire, se observó que el COT no disminuía en todo el proceso, mientras que en el caso de las muestras del reactor “sin inyección” de aire, el contenido del COT si disminuyó durante el proceso. *Este valor es contrario con el obtenido con la fotocatalisis con TiO_2 para este residuo, en donde se observó que la inyección de aire sí favorece la reducción del COT.*

Debe recordarse que la reacción de fotoFenton utiliza los radicales $\cdot\text{OH}$ para la oxidación de la materia orgánica presente en la disolución, de forma no selectiva en función de la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ presentes [258].

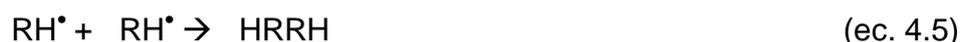
Después de la oxidación de la materia orgánica (HRH) con los radicales $\cdot\text{OH}$, el radical orgánico ($\text{RH}\cdot$) es generado [126]:



El radical RH^{\cdot} reacciona con el oxígeno disuelto en la disolución y es convertido al radical peroxilo ($\text{O}_2\text{RH}^{\cdot}$),



Se observa que la presencia de oxígeno es importante para la oxidación, por lo que la ausencia del mismo podría propiciar una recombinación de los radicales orgánicos, como se observa en la ecuación 4.5 evitándose así la degradación de la materia orgánica.



La reacción de fotoFenton aplicada a los residuos de nitritos con inyección de aire, no reduce la cantidad de COT presente, sin embargo en la ausencia de aire si se produce la reducción del COT de la muestra.

Algunos autores señalan que el consumo específico de peróxido de hidrógeno en el proceso de generar radicales $\cdot\text{OH}$, puede ser reducido por la adición de oxígeno puro o aire a la reacción. Algunos compuestos comienzan reduciéndose para luego oxidarse, por lo que la presencia de oxígeno puede retardar la reacción o impedir que se inicie [126, 129].

Para continuar con la optimización del pH para fotoFenton *la inyección de aire, durante la puesta a punto de la reacción de fotoFenton, se eliminó. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla, se observa que a **pH 3,2** se obtuvo la mayor reducción del COT, equivalente al 68,01%.*

Tabla 4.5. Resultados del COT para diferentes valores de pH**.

pH	% Reducción COT $100*(1-(COT_f/COT_o))$	COT _o (ppm)	COT _f (ppm)
2	28,54	58,55	41,84
3	60,91	49,75	19,45
Natural	68,01	56,96	18,22
4	51,38	61,48	29,89
5	59,31	59,28	24,12
7	23,46	58,55	44,81
9	1,79	57,30	56,27

** 0,02 g de FeSO₄ 2H₂O, 2,0 ml de H₂O₂, 3 h de luz UV, sin inyección de aire.

b. Efecto de la cantidad de H₂O₂.

Establecido el mejor valor de pH se procedió a encontrar el volumen de H₂O₂ que proporcione la mayor reducción del COT de la muestra. El H₂O₂, catalizado por el Fe⁺², es la fuente de radicales [•]OH que participan en la oxidación de las especies orgánicas presentes [127, 259 - 262]. Para encontrar la mejor relación de volumen de H₂O₂ (al 33% de pureza, dosificado en 2 porciones como se ha visto anteriormente), se mantendrá fija la cantidad de Fe⁺² (0,02 g de FeSO₄ 2H₂O) utilizada hasta ahora.

Tabla 4.6. Resultados del COT para diferentes valores de H₂O₂**.

Vol. De H ₂ O ₂ (ml)	% Reducción COT $100*(1-(COT_f/COT_o))$	COT _o (ppm)	COT _f (ppm)
1,0	61,12	59,36	23,08
1,5	60,16	59,36	23,65
2,0	68,01	56,96	18,22
3,0	73,04	60,68	16,36
4,0	61,74	59,47	22,75
5,0	70,13	59,47	17,76

** a pH natural (3,2), 0,02 g de FeSO₄ 2H₂O, 3 h de luz UV.

Como se observa, la mejor relación de volumen de H_2O_2 fue de **3 ml** en 3 horas, con la que se obtuvo la máxima reducción del COT un 73,04%.

C. Efecto de la concentración de Fe^{+2} .

La última variable a optimizar es la cantidad de Fe^{+2} (en las anteriores pruebas se ha utilizado 0,02 g de $FeSO_4 \cdot 2H_2O$). Se realizaron varias pruebas con distintas concentraciones de Fe^{+2} , manteniendo los valores de pH y H_2O_2 encontrados. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

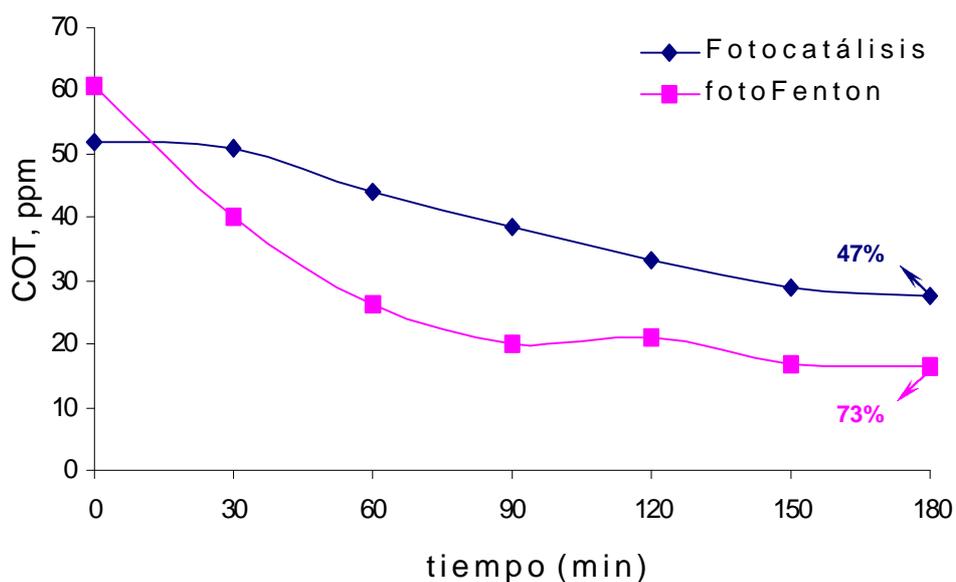
Tabla 4.7. Resultados del COT para diferentes valores de Fe^{+2} **.

g $FeSO_4$ / 100 ml residuos	Equivalente de Fe^{+2} (mM)	% Reducción COT $100 \cdot (1 - (COT_f / COT_o))$	COT_o (ppm)	COT_f (ppm)
0,005	0,30	14,74	56,99	48,58
0,01	0,60	11,57	56,99	50,39
0,015	0,90	56,78	56,99	24,63
0,02	1,10	73,04	60,68	16,36
0,05	2,94	71,64	61,43	17,43
0,1	5,88	61,69	61,43	23,53
0,3	17,65	66,66	61,76	20,59

** pH natural (3,2), 3,0 ml de H_2O_2 y 3 h de luz UV

Como se observa, la mayor reducción del COT fue del 73%, obtenida con 0,02 g de $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ equivalente a 1,1 mM de Fe^{+2} . Con este último resultado se establecen los mejores valores de las variables de la reacción de fotoFenton con los residuos de nitritos.

En la siguiente gráfica se comparan los resultados obtenidos con la fotocatalisis con TiO_2 y con la reacción de fotoFenton.



Gráfica 4.1. Comparación de los métodos de Fotocatálisis con TiO_2 y fotoFenton en la reducción del COT de los residuos de nitritos.

Del comportamiento del COT de los residuos de nitritos observado en la Gráfica 4.1, se deduce que el fotoFenton es más efectivo ya que produjo una reducción del COT del 73%, superior a la obtenida por la fotocatalisis con TiO_2 , equivalente a un 47%.

Con el objetivo de mejorar la eficiencia de la técnica de fotoFenton, se aumentó el tiempo de irradiación UV de 3 a 5 horas y se realizaron algunas pruebas adicionales, tales como la utilización de Fe^{+3} como catalizador desde el inicio de la reacción, emplear oxalato de potasio ($K_2C_2O_4$), para aumentar la cantidad de radicales $\cdot OH$ y mejorar así la velocidad de oxidación [19, 38, 114, 136, 145], sustituir la luz UV de lámparas por la luz UV solar, o bien utilizar agentes oxidantes, como el $KMnO_4$, para mejorar la fotodegradabilidad de los residuos de nitritos.

4.3.2.3. Otras variables para fotoFenton.

a. FotoFenton utilizando Fe^{+3}

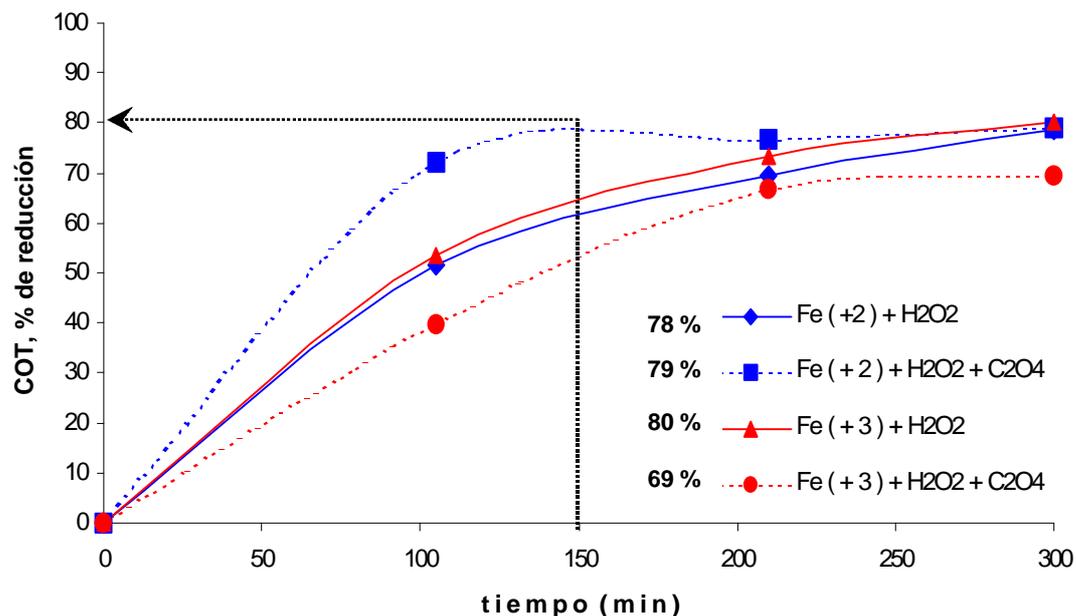
En la reacción de Fenton, el Fe^{+2} se transforma en Fe^{+3} al reaccionar con el peróxido de hidrógeno dando lugar a un radical hidroxilo, el cual es capaz de oxidar a la materia orgánica presente. En la reacción de fotoFenton, la energía de la luz UV regenera el Fe^{+3} reduciéndolo a Fe^{+2} , dando lugar a otro radical hidroxilo con lo cual se produce una fuente de radicales $\cdot OH$ y continuar con el proceso de oxidación [136, 144, 212, 262].

Algunos investigadores han utilizado, en la reacción de fotoFenton, al Fe^{+3} en lugar de Fe^{+2} para la degradación de residuos de herbicidas en aguas, obteniendo buenos resultados⁶. En este caso se sugiere el uso del Fe^{+3} cuando se irradia luz de longitudes de onda que oscilen entre los 350 a 480 nm [134, 140 - 142].

Para el caso de los residuos de nitritos, se utilizó la misma relación de concentración de Fe^{+2} (1,1 mM) con el Fe^{+3} , equivalente a 0,022 g de $Fe_2(SO_4)_3$, un volumen de 3,0 ml de H_2O_2 , sin inyección de aire, durante 5 horas de irradiación UV.

Como se observa en la Gráfica 4.2, la trayectoria (σ) al final de las 5 horas de irradiación alcanzó un 80% en la reducción del COT, similar a la trayectoria (\blacklozenge) de la reacción de fotoFenton con Fe^{+2} (78%). Además se observa que el Fe^{+2} no provoca precipitado en la disolución, mientras que el uso de Fe^{+3} sí lo produce.

⁶ Degradación de herbicidas y pesticidas con Fe^{+3} como quelato a pH neutro [21, 134, 140, 141], y degradación de contaminantes en suelos. Resultados semejantes a los de Fe^{+2} [142].



Gráfica 4.2. Porcentaje de reducción del COT obtenidos, para las distintas combinaciones de fotoFenton utilizadas en los residuos de nitritos.

b. FotoFenton con Fe(+2) + oxalato (ν) y Fe⁺³ + oxalato (λ).

La utilización del ferrioxalato - Fe(C₂O₄)₃ - o la combinación de reactivos que lo proporcionen en la reacción de fotoFenton, ha sido estudiado por varios investigadores obteniendo mejores resultados en la degradación de contaminantes orgánicos, que el método de fotoFenton convencional [19, 38, 114, 136, 143, 145].

El ferrioxalato es también una fuente del reactivo de Fenton, propicia el aumento de la absorción de la luz por parte del sistema en la región UV-visible (250-480 nm) y mejora la eficiencia del proceso de oxidación al proveer al sistema mayor energía y oxígeno que se combinará para formar radicales hidroxilo (\cdot OH) [38, 144]. Se aplicó este método en los residuos de nitritos utilizando las mejores condiciones de fotoFenton y una relación de 1:3 entre el

Fe y $K_2C_2O_4$ [38], que resultó ser la más adecuada para la degradación de los residuos de nitritos por fotoFenton⁷.

Durante los primeros 150 minutos de reacción (ver Gráfica 4.2), se observa que se alcanza una mayor reducción del COT con la combinación de Fe⁺² y oxalato (v), siendo más eficiente que la combinación Fe⁺³ y oxalato (λ). Puede decirse, que desde el punto de vista del tiempo de reacción, la combinación Fe⁺² - H₂O₂ - oxalato es la más eficiente para la reducción del COT de los residuos de nitritos.

4.3.3. Uso de luz Solar para la reacción de fotoFenton

Los métodos fotocatalíticos pueden utilizar la luz solar como fuente de radiación UV para la degradación de contaminantes orgánicos [13, 19]. Con el objeto de determinar la eficiencia del proceso de fotoFenton⁸ utilizando luz solar, se realizaron las pruebas en un día despejado (27 de Mayo de 2000) entre las 12:15 y las 17:15 horas, intervalo del día en el que se obtiene la mayor irradiancia UV. Los resultados obtenidos se pueden resumir en la siguiente tabla:

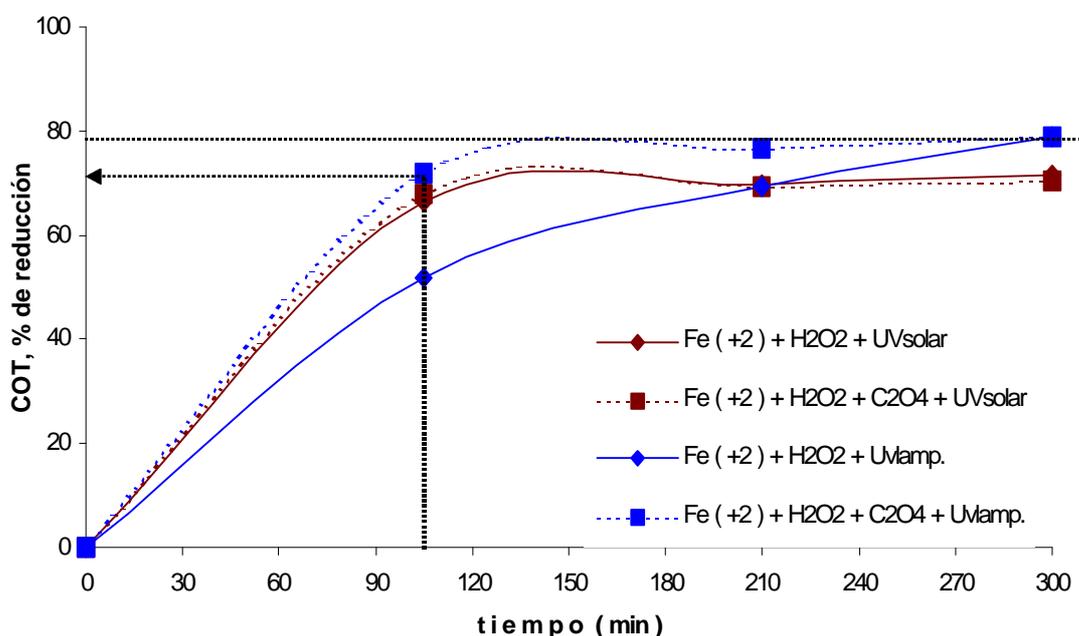
Tabla 4.8. Resultados de las pruebas de fotoFenton con luz solar.

Prueba	% reducción del COT
fotoFenton UV solar (♦)	71
fotoFenton UV solar + $K_2C_2O_4$ (v)	70
fotoFenton UV lámpara (♦)	79
fotoFenton UV lámpara + $K_2C_2O_4$ (v)	80

⁷ Se hicieron pruebas con otras combinaciones de Fe:Oxalato, de 1:1, 1:2, 1:4, 1:5, sin embargo, la mayor reducción del COT se obtuvo con la relación 1:3.

De los resultados obtenidos se concluye que el fotoFenton solar es menos eficiente en las 5 horas de irradiación, respecto a la reducción total del COT alcanzada con luz UV de lámpara. Se puede observar en la Gráfica 4.3, que a partir de los 100 minutos de proceso aproximadamente, las reacciones con luz de lámpara (v) y luz solar (♦, v) alcanzan el 70% de la reducción del COT. Desde el punto de vista económico, el uso de luz solar propone una ventaja en el ahorro de tiempo de irradiación y en el coste de la operación.

Algunos autores han determinado que el costo del fotoFenton con lámparas artificiales puede ser hasta 10 veces mayor, respecto a la luz solar [72]. Aunque la utilización de la luz solar es económicamente interesante, la velocidad de la degradación de contaminantes orgánicos depende de las condiciones climáticas (nubosidad, temporada, etc.) y de la naturaleza de la muestra (color, COT inicial, etc.), por lo que el tiempo de exposición y la eficiencia del proceso, pueden variar en función de dichos factores [13, 214].



Gráfica 4.3. Comparación de los resultados obtenidos en la reducción del COT de los residuos de nitritos utilizando fotoFenton UV-lámpara y UV-Solar.

⁸ Utilizando la mejor combinación de reactivos ya encontrada.

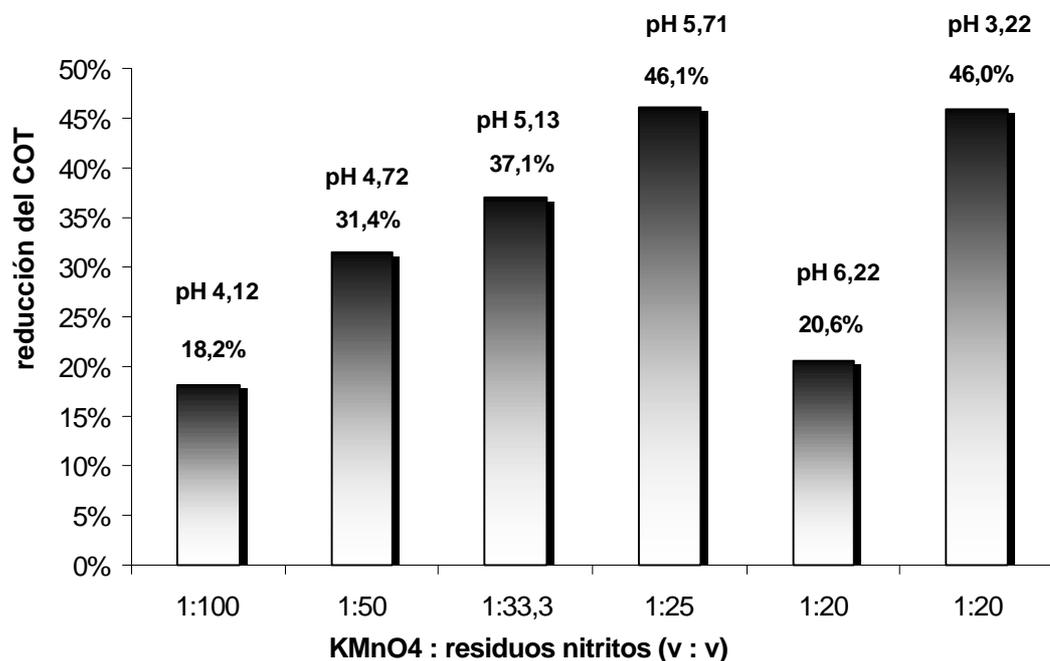
Debe mencionarse que después del tratamiento de fotoFenton, los residuos de nitritos pierden su coloración rosa-amarillenta (debida al colorante azoico) volviéndose transparente. En algunos casos se presentó un color amarillo leve, que se puede atribuir al hierro presente en la disolución, que al aumentar el pH de la muestra (a 7 u 8) precipita y puede eliminarse por filtración, quedando la disolución transparente. Se puede deducir que el colorante azoico formado en la determinación de nitritos ha sido degradado. El COT remanente en la mezcla tratada, puede ser debido a la existencia en disolución, de otro tipo de compuestos o intermedios de la reacción.

4.4. APLICACIÓN DE KMnO_4 A LOS RESIDUOS DE NITRITOS.

Se estudió el uso de KMnO_4 como tratamiento final o pretratamiento de los residuos para observar si se mejora la fotodegradabilidad, utilizando la fotocatalisis con TiO_2 o fotoFenton. El procedimiento de adición del KMnO_4 es similar al del capítulo 3 con los residuos de amonio, haciendo uso de la misma disolución de KMnO_4 . Se realizaron distintas mezclas volumétricas (residuos de nitritos : KMnO_4) dejándolas actuar durante 24 horas en agitación.

Los resultados se observan en la Gráfica 4.4, donde la relación de volumen 1:25 (1 ml KMnO_4 : 25 ml residuos) fue la que mayor reducción del COT proporcionó, un 46,1% (de 61,76 ppm a 33,28 ppm) a 5,71 de pH.

Se realizó la misma relación de volumen 1:25 a pH básico (igual a 12), y se dejó en contacto durante 24 horas, obteniéndose al final del ensayo una reducción del COT del 5,27% (de 61,76 ppm a 58,51 ppm), valor mucho menor que el obtenido a pH ácido (46,1%). Se observó, a este pH, la presencia de un sólido blanco, lo que puede explicar la baja eficiencia de la oxidación que se produce a este pH.



Gráfica 4.4. % de reducción del COT a diferentes (v/v) Residuos de nitritos : $KMnO_4$ (cada pH es el resultante de la mezcla).

Con la relación 1:20 de $KMnO_4$: Residuos de nitritos, se obtuvo una reducción del COT mucho menor que la obtenida con la relación 1:25. Esta disminución de la eficiencia se puede atribuir al efecto del pH resultante de la muestra (con valor 6,22), ya que cuando la disolución resultante de esta relación volumétrica es llevada a pH 3,2, el COT de la muestra se redujo en un 46 %, el mismo valor obtenido con la relación 1:25. Varios autores afirman que las reacciones de oxidación con $KMnO_4$ son pH-dependientes [32], por ejemplo, el cianuro y la bencilamida se oxidan a pH alto [28, 29] mientras que alcoholes y aldehídos pueden oxidarse a pH altos o bajos [25]. Otros sostienen que la cinética de oxidación con $KMnO_4$ se desarrolla mejor en medio básico que en medio ácido [32, 33]. En la aplicación a los residuos de nitritos, se comprueba que a pH ácido y en un rango de volúmenes de 1:25 – 1:20, se obtiene la mayor reducción del COT.

4.4.1. Uso del KMnO_4 como tratamiento (pre o post) y su efecto en la fotodegradabilidad de los residuos de nitritos.

Como ya se observó en el capítulo 3, el pretratamiento con KMnO_4 aumentó la fotodegradabilidad de la mezcla de residuos de amonio. También se observó en los residuos de amonio, que una vez expulsados la mayor parte de los compuestos orgánicos volátiles, mediante burbujeo con aire, ninguna de las técnicas empleadas, fotocátalisis con TiO_2 ó fotoFenton, era capaz de reducir el COT de las muestras a no ser que se empleara el pretratamiento con KMnO_4 . La posible explicación a este efecto puede ser que el KMnO_4 no sólo reduce el COT, sino que también oxida parcialmente muchos compuestos orgánicos, transformándolos en compuestos susceptibles de ser fotodegradados [30]. En el caso de los residuos de nitritos, en los que no existen compuestos orgánicos volátiles y los fotométodos reducen el COT parcialmente, el KMnO_4 podría contribuir a la mineralización total de la muestra o aumentar la velocidad del proceso. Para comprobar lo anterior se aplicó como pretratamiento el KMnO_4 a 2 alícuotas de 100 ml de residuos de nitritos utilizando la relación 1:25 (KMnO_4 : residuos nitritos). A la primera porción tratada se le aplicó fotocátalisis (Luz UV, 2 g/l de TiO_2 , pH 5, 3 horas) y a la segunda porción se le aplicó fotoFenton con oxalato de potasio (Luz UV, Fe^{+2} , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3, 3 horas)⁹.

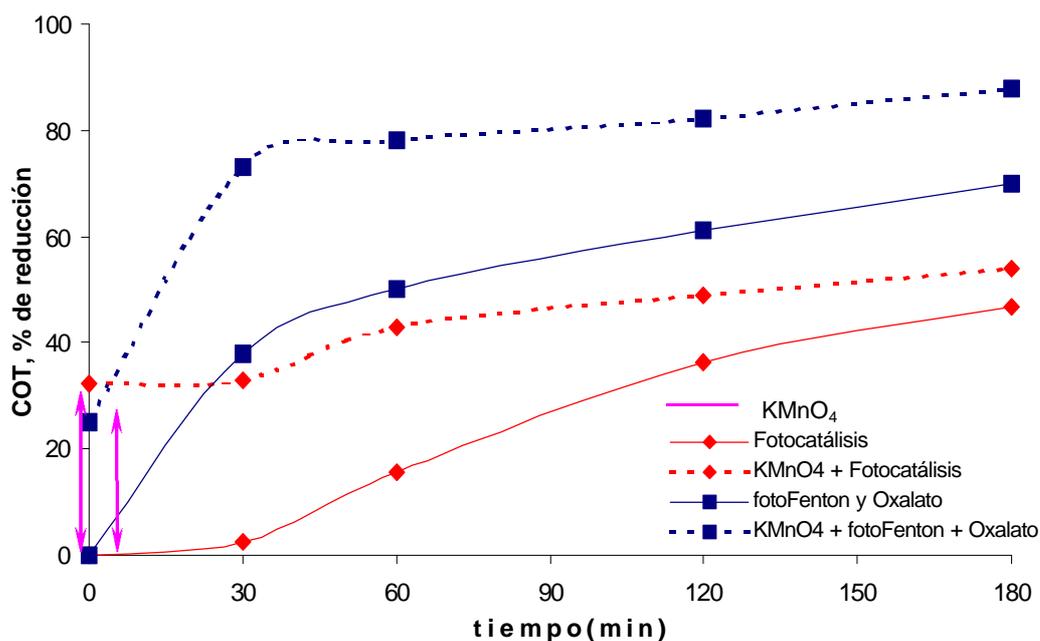
Tabla 4.9. Resultados obtenidos aplicando KMnO_4 , fotocátalisis con TiO_2 y/o fotoFenton a los residuos de nitritos.

Metodología	COT, % reducción
Residuos + Fotocatálisis —	47
Residuos + KMnO_4 + Fotocatálisis	54
Residuos + FFenton + $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ —	70
Residuos+ KMnO_4 +FF+ $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	88

⁹ Combinación de fotoFenton que dio mejor resultado (inciso b, sección 4.3.2.3.).

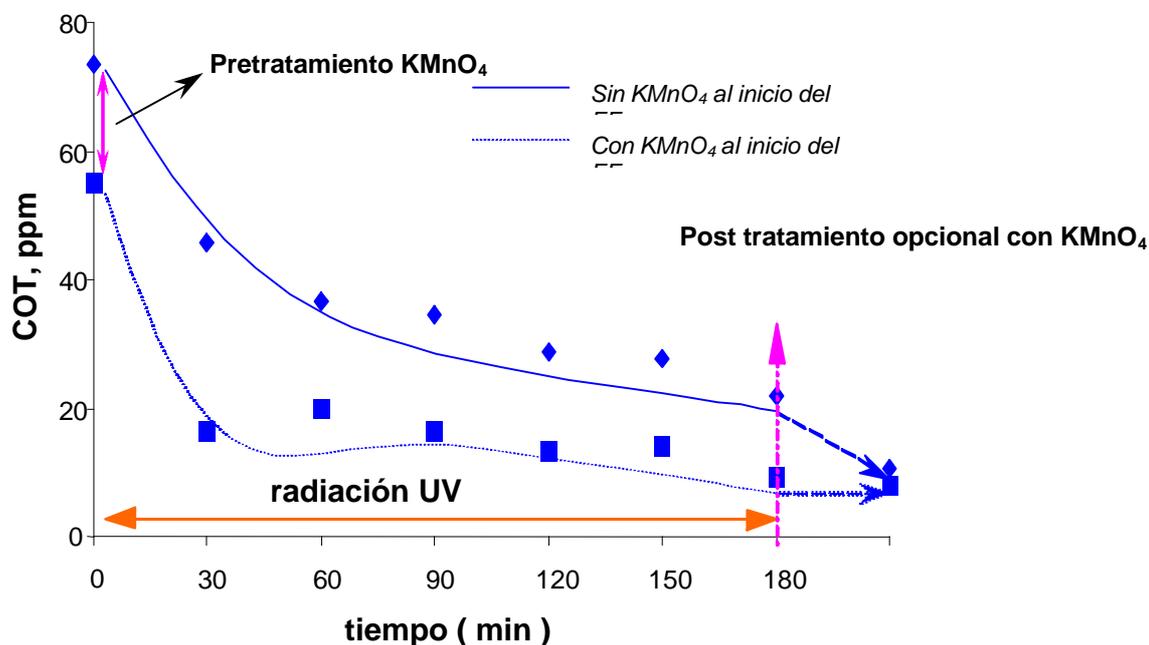
En los resultados obtenidos se observa, que el pretratamiento con KMnO_4 mejora en cierta medida la fotodegradabilidad de los residuos sin que se alcance la mineralización total de los mismos al aplicar los fotométodos (ver Gráfica 4.5.)

En el caso de la fotocatalisis, la contribución del KMnO_4 es de un 7% en la reducción total del COT, por lo que no es un cambio importante en la fotodegradabilidad de los residuos de nitritos. Mientras que el fotoFenton con oxalato, sigue siendo el método que mejores resultados proporciona, ya que el pretratamiento de los residuos con KMnO_4 , mejora la fotodegradabilidad de la muestra incrementando un 18% en la reducción del COT, respecto de la muestra no pretratada.



Gráfica 4.5. Reducción del COT obtenido con fotocatalisis y fotoFenton con KMnO_4 .

A la mezcla resultante del pretratamiento con KMnO_4 y fotoFenton con oxalato mostrado en la Gráfica 4.5, se le añadió KMnO_4 hasta alcanzar el punto de exceso y se obtuvo el comportamiento presentado en la Gráfica 4.6.



Gráfica 4.6. COT después del pretratamiento con $KMnO_4$, fotoFenton con oxalato y tratamiento final con $KMnO_4$.

Como se observa en la gráfica anterior, la reducción del COT obtenida fue muy pequeña, solo fue del 14% (de 9 a 7,7 ppm). Mientras que al agregar $KMnO_4$ al final del tratamiento, a la mezcla no pretratada, el COT se redujo en mayor medida, un 52% (de 22 a 10,5 ppm), lo que significa que los residuos de nitritos sin pretratamiento, contienen compuestos orgánicos que no han sido oxidados durante el proceso de fotoFenton.

Se concluye que lo más interesante es la reducción del tiempo de tratamiento, obteniendo reducciones similares del COT, ya que la muestra pretratada necesita entre 1,5 y 2 horas para alcanzar los mismos resultados alcanzados por la muestra no pretratada en 4 horas. Además se observó que la máxima reducción del COT para los residuos de nitritos se alcanza con la combinación de $KMnO_4$, como pre y post tratamiento, utilizando fotoFenton con

oxalato de potasio. Resultados similares y favorables se obtuvieron con la combinación de permanganato y fotoFenton en el tratamiento de los residuos de la determinación de amonio en agua de mar [30].

4.5. DEGRADABILIDAD DE LOS COMPUESTOS INDIVIDUALES.

En todos los resultados anteriores se observa que no se ha alcanzado la completa mineralización de los residuos, a pesar de las distintas combinaciones utilizadas con los métodos de oxidación. Esto podría deberse a la naturaleza del residuo, que al tratarse de una mezcla de composición química heterogénea muchos de los compuestos presentes pueden ser degradados y otros posiblemente no, quedando en disolución sin ser degradados o por la formación de intermedios más difíciles de degradar.

Por lo anterior, se determinó cuál de los componentes principales de los residuos de nitritos, la sulfanilamida y la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro, es el más difícil de degradar. Para ello se preparó una disolución de sulfanilamida con $COT_0 = 72,1$ ppm y otra de N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro con $COT_0 = 12,13$ ppm, concentraciones similares a las utilizadas en la práctica de laboratorio que dieron lugar a estos residuos. Posteriormente se aplicó fotocátalisis, fotoFenton y $KMnO_4$ a cada una de las soluciones preparadas.

4.5.1. Tratamiento con Fotocátalisis y TiO_2 .

A 100 ml de **sulfanilamida** se le aplicó fotocátalisis con TiO_2 (Luz UV, pH 5, 2 g/l de TiO_2) durante 3 horas, obteniendo una reducción del COT del **34,52%** (de 72,10 ppm a 45,90 ppm). Se realizó el mismo procedimiento con 100 ml de **N-(1-naftil)-etilendiamina**, obteniendo una reducción del COT del **17,99%** (de 12,13 a 9,94 ppm).

4.5.2. Tratamiento con fotoFenton.

A 100 ml de **sulfanilamida** se le aplicó fotoFenton (Luz UV, pH 3, 0,02 g de FeSO₄, 3,0 ml de H₂O₂) durante 3 horas, obteniendo una reducción del COT del **83,10%** (de 78,78 ppm a 13,31 ppm). Se realizó el mismo procedimiento con 100 ml de **N-(1-naftil)-etilendiamina**, obteniendo una reducción del COT de **1,35%**, de 12,13 ppm a 11,96 ppm.

4.5.3. Tratamiento con KMnO₄.

Se realizaron varias mezclas de volúmenes de **sulfanilamida : KMnO₄** para encontrar la que diera la máxima reducción del COT. Se determinó que la mejor relación fue **50:4**, con la que se obtuvo un **44,3 %** (de 76,70 a 42,70 ppm).

De igual forma, se procedió con la solución de **N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro**, encontrando la mayor reducción del COT con la relación **50:0,3**, equivalente a un **40,89%** (de 12,13 a 7,17 ppm).

Tabla 4.10. *Tratamiento de los compuestos individuales, sulfanilamida y N-(1-naftil)-etilendiamina con fotocátalisis, fotoFenton y permanganato de potasio*

Método	Sulfanilamida		N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro	
	% COT	ppm	% COT	Ppm
Fotocatálisis	36,33%	De 72,10 a 45,90	17,99%	De 12,13 a 9,94 ppm
fotoFenton	83,10%	De 78,80 a 13,30	1,35%	De 12,13 a 11,96 ppm
KMnO₄	44,3 %	De 76,70 a 42,70	40,89 %	12,13 a 7,17
<i>v:v (compuesto: KMnO₄)</i>	50:4		50:0,3	

Con los resultados obtenidos, se puede decir que los fotométodos logran reducir el COT de la sulfanilamida, mientras que para la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro los resultados son poco significativos. El uso del KMnO_4 sobre ambos compuestos tiene efectos similares, pero principalmente porque logra reducir el COT de la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro en un 40,89%, con lo que se confirma la conveniencia del KMnO_4 como pretratamiento de los residuos.

Es evidente sin embargo, que la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro es el compuesto más recalcitrante y probablemente sea el responsable del contenido de COT aún remanente en la disolución resultante de los tratamientos. Esto puede deberse, a que este compuesto haya dado lugar a intermedios de reacción o porque participe en la formación de otros compuestos mucho más difíciles de degradar.

4.5.4. Pretratamiento con KMnO_4 y fotoFenton.

Para confirmar el efecto del pretratamiento con KMnO_4 , se utilizaron las mezclas de sulfanilamida y N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro pretratadas (sección 4.5.3.), y se les aplicó fotoFenton (pH 3, 1.1 mM de Fe^{+2} , 3,0 ml de H_2O_2 y 3 horas de irradiación UV). Los resultados se presentan a continuación.

Tabla 4.11. Resultados del pretratamiento KMnO_4 a los compuestos individuales y la posterior aplicación de fotoFenton.

Método	Sulfanilamida		N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro	
	% COT	ppm	% COT	ppm
fotoFenton	69,50 %	De 42,70 a 13,01	5,7 %	De 7,17 a 6,81

Con los anteriores resultados se comprueba una vez más que la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro es el compuesto más recalcitrante, respecto a la sulfanilamida. Con los resultados obtenidos hasta aquí con los tratamientos aplicados a los residuos de nitritos, no se ha logrado la mineralización total de la muestra, quedando una pequeña cantidad de COT en la disolución, equivalente a 7,7 ppm de COT aproximadamente. En vista de lo anterior, se considera que la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro puede ser el compuesto que queda en disolución o bien los intermedios de reacción producidos a partir de ambos compuestos. Para intentar identificar el tipo de compuestos en disolución se utilizó la técnica de FTIR.

4.6. ANÁLISIS CON ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En el capítulo 2, se describieron los fundamentos de las técnicas espectrométricas y específicamente la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Basados en el contenido de COT aún remanente en la disolución después del tratamiento aplicado, esta técnica será utilizada con el objeto de intentar identificar qué compuestos o intermedios de reacción, se formaron y quedaron en disolución. El uso de esta técnica, que utiliza distintos componentes que se acoplan al equipo según sea la naturaleza del análisis, se debe a la versatilidad del uso del infrarrojo, que hace pasar un haz de luz a través de la muestra a analizar, generando información (espectros) de carácter cualitativo, y en algunos casos también cuantitativo, sobre la composición y estructura química de las especies o compuestos formados en la superficie de sistemas sólidos o en sistemas líquidos [47, 155, 170]. La técnica de espectroscopía infrarroja FTIR, ha sido utilizada en muchos trabajos científicos. Se presenta en la Tabla 4.12 un resumen de algunos trabajos realizados con esta técnica.

Tabla 4.12. Resumen de algunos trabajos de investigación que utilizan la técnica FTIR.

TEMA DE ESTUDIO	REFERENCIA
Degradación de fenol en altas concentraciones con fotoFenton	156
Degradación fotocatalítica del fenol y 1,2 propilenglicol, analizando la superficie del TiO ₂	157
Fotodegradación de DSBP (4,4'-Bis(2-sulfostiril)bifenil), analizando la superficie del TiO ₂	158
Estudio de los intermedios de reacción en la foto-oxidación del tricloroetileno. Análisis en la superficie del TiO ₂	159
Estudio de la degradación del etanol, en fase vapor, a diferentes pH con TiO ₂ (H19) anatasa	160
Estudio de los intermedios de reacción en la superficie del TiO ₂ por la degradación fotocatalítica del 4-clorocatecol	161
Estudio de la interacción del ácido salicílico en la superficie de óxidos de aluminio y de hierro (III)	162
Estudio de la superficie del TiO ₂ , analizando las especies responsables de su carga y de sus propiedades de adsorción	163
Estudio del papel de los grupos hidroxilo y su posición estructural de la superficie del TiO ₂	164
Papel del H ₂ O en la identificación del posible mecanismo de oxidación fotocatalítica del tolueno, en fase vapor, utilizando TiO ₂ (anatasa)	116, 168
Estudio del mecanismo de la degradación del fenol y sus intermediarios en la superficie del TiO ₂	263

Los estudios FTIR-ATR realizados a la disolución obtenida del tratamiento de los residuos de nitritos, presentaron el problema de la poca señal de esta disolución en las condiciones de trabajo.

Los espectros obtenidos utilizan las unidades Kubelka-Munk, descritas en el capítulo 2, unidades de reflectancia que se caracterizan porque intensifican las señales que mejor se observan y disminuye aquellas de poca intensidad [47, 167]. En el caso de la baja intensidad de las muestras de nitritos, se logró así el aumento de sensibilidad del equipo, utilizando para ello medidas a 128 scans y 4 cm^{-1} de resolución, substrayéndole el agua a cada espectro realizado.

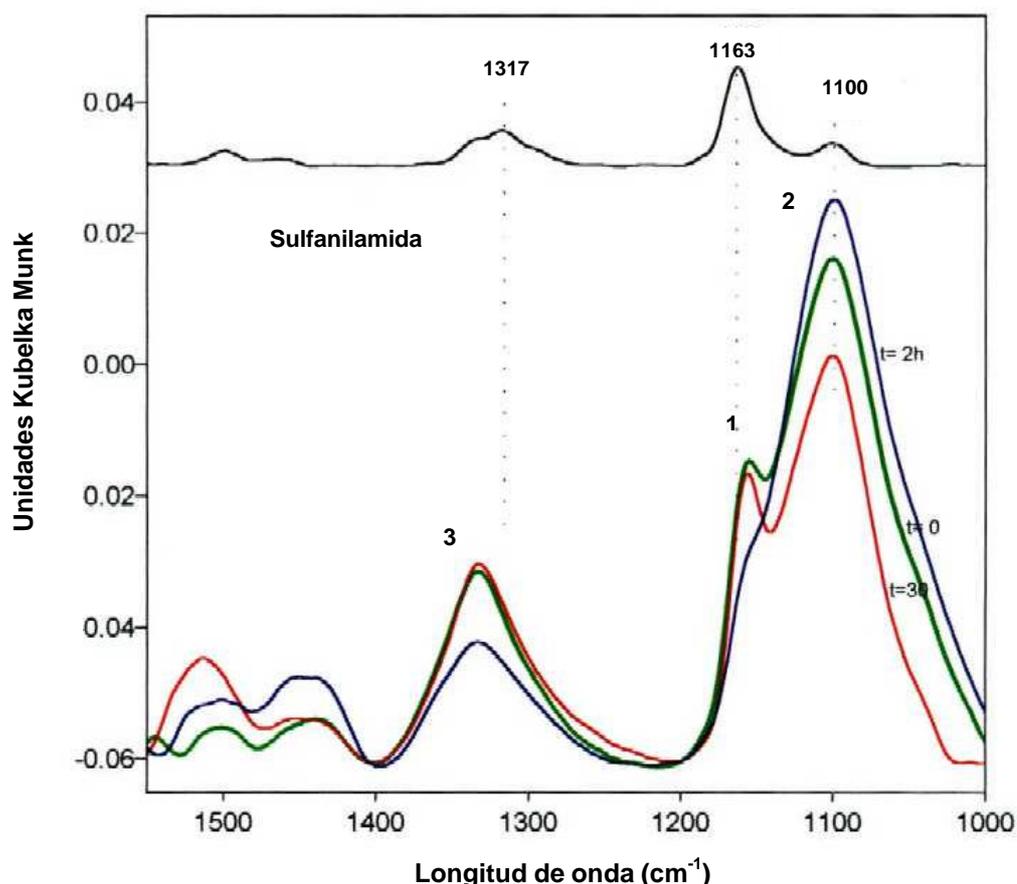


Figura 4.3. Espectros obtenidos de la degradación mediante fotoFenton de los residuos de la determinación de nitritos en agua de mar. $t = 0, 120$ y 180 min.

La Figura 4.3 presenta los espectros de la degradación de los residuos de nitritos con fotoFenton a diferentes tiempos de reacción (0, 0,5 y 2 h). Se puede observar en la figura bandas entre 1000 a 1200 cm^{-1} mucho más intensas que las observadas entre 1300 a 1600 cm^{-1} , lo que demuestra la variación de la composición de la disolución. Las bandas presentes a 1,331 y 1150 cm^{-1} , si se comparan con la banda de la sulfanilamida, pueden atribuirse a ésta como especies derivadas por efectos de la descomposición y por la escasa disminución de la banda sobre 1331 cm^{-1} (punto 3). Se observa además un aumento de la absorción a 1110 cm^{-1} (punto 2) y se evidencia la formación de otro compuesto a 1163 cm^{-1} (punto 1), evidenciándose así intermedios de reacción derivados también de la sulfanilamida.

Debido a la baja señal que proporcionaba la N-(1-naftil) etilendiamina dihidrocloruro, se realizó una prueba en la cual se hizo reaccionar, con NaOH, una porción de los residuos de nitritos, otra de la disolución después del tratamiento con fotoFenton y otra de N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro. En los tres casos se formó un precipitado blanco, este sólido se extrajo y fue analizado mediante FTIR, obteniéndose espectros muy semejantes. Esto significa que existe aún porciones o derivados de la N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro en los residuos de nitritos después del tratamiento con fotoFenton¹⁰.

4.7. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios de la degradación de los residuos de nitritos, se puede decir que:

- a. Las condiciones experimentales para la mineralización de los residuos de la determinación espectrofotométrica de NO_2^- han sido establecidas en un

¹⁰ No se presentan los espectros, ya que la señal era muy baja y no se apreciarían en la Figura 4.3.

- máximo utilizando los métodos de KMnO_4 , fotocátalisis y fotoFenton (y combinaciones).
- b. Después del tratamiento de los residuos, éstos pierden su coloración rosa-amarillenta característica, quedando de color transparente o de un tenue color amarillento.
 - c. La oxidación de estos residuos utilizando KMnO_4 y fotocátalisis con TiO_2 dan similares resultados en la reducción del COT, aproximadamente un 47%.
 - d. La reacción de fotoFenton utilizando Fe^{+2} o Fe^{+3} , da mejores resultados que las técnicas anteriores, alrededor de un 79 ± 2 %. La adición de oxalato al sistema de fotoFenton con Fe^{+2} , no ayuda a la mineralización total de los residuos, pero si se reduce el tiempo requerido para la máxima degradación de los residuos en un 50% aproximadamente.
 - e. La N-(1-naftill)-etilendiamina es el compuesto más difícil de mineralizar en esta mezcla de residuos. Solo el uso de KMnO_4 la degrada en un porcentaje razonable (41% en la reducción del COT).
 - f. El pretratamiento con KMnO_4 incrementa la reducción final del COT en un 10% únicamente, cuando se comparan las muestras pretratada y no pretratada en tiempos similares de irradiación. Sin embargo se observa que se necesita menos tiempo de irradiación para llegar al valor de COT final.
 - g. El pretratamiento con KMnO_4 , seguido de la aplicación de fotoFenton con oxalato de potasio en tiempos de 30 a 60 minutos, se recomienda para el tratamiento de los residuos de la determinación de NO_2^- en agua de mar.

- h. El uso de la técnica FTIR-ATR, para el análisis de las muestras líquidas antes y después del tratamiento, proporciona espectros que demuestran la permanencia de compuestos en disolución que no han sido degradados totalmente, pudiendo ser intermedios de reacción producidos en la reacción de oxidación a la que son sometidos los residuos.

- i. Se han obtenido importantes reducciones del COT de los residuos de nitritos, aplicando fotoFenton con luz artificial o luz solar. Se observa el mejor comportamiento de la reacción, cuando se utiliza luz solar, en las primeras horas del proceso, aunque al final del tiempo sea menor su eficiencia en la reducción del COT respecto a la luz artificial.

- j. Es necesario realizar estudios toxicológicos de los residuos, antes y después de los tratamientos aplicados, ya que tanto en los residuos de amonio (capítulo 3), como en los residuos de nitritos, no se ha logrado la mineralización total del COT y por lo tanto se desconoce si se logró la detoxificación de los residuos.

ANALISIS DE LA TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO.

5. INTRODUCCION

Como ya se ha descrito, un residuo se considera peligroso si posee características de reactividad, corrosión, inflamabilidad o toxicidad, características que deben ser verificadas en los análisis de vertidos o efluentes resultantes del tratamiento de las aguas de entornos urbanos o industriales, determinando así sus características contaminantes previo desecho de los mismos. La característica o factor potencial de la peligrosidad en el manejo y tratamiento de los residuos, se basa principalmente en la cuantificación de la toxicidad que éstos puedan tener si entran en contacto con los seres vivos y en consecuencia con el hombre.

La Toxicología ha adquirido importancia en los últimos años debido a los efectos nocivos que pueden tener las sustancias químicas sobre los tejidos biológicos, por lo tanto esta ciencia se ocupa del estudio y conocimiento de las reacciones químicas e interacciones con los organismos biológicos. Dentro de los factores importantes por los cuales el análisis toxicológico ha tomado importancia en los últimos años, es el aumento de la llamada “conciencia medioambiental y la protección del medio ambiente” en el campo científico por el cuidado del entorno [172].

En lo que respecta a este trabajo, se presentará en esta sección los resultados del análisis de la toxicidad de los tratamientos fotocatalíticos realizados a los residuos de laboratorio (residuos de amonio y de nitritos).

5.1. SOBRE LA TOXICOLOGIA

La palabra "tóxico" es considerada como sinónimo de nocivo o perjudicial cuando se refiere a los efectos de las sustancias químicas al actuar sobre tejidos o células, causando un efecto indeseable a la materia viva [2, 172, 264]. La Toxicología, mas allá del estudio de las acciones nocivas de las sustancias en los organismos biológicos, abarca estudios específicos que hoy en día son de interés general, tales como los mecanismos de acción de los productos nocivos sobre los organismos vivos, el control de la contaminación del agua o del aire al analizar los efectos de los compuestos químicos, la acción de los contaminantes sobre las poblaciones, etc. De este tipo de estudios, la toxicología genera áreas y enlaza con otras ciencias para interpretar los resultados. La Figura 5.1. muestra las áreas y ciencias que se entrelazan y que forman parte de los estudios relacionados con la llamada también "gestión medioambiental" [172, 173].

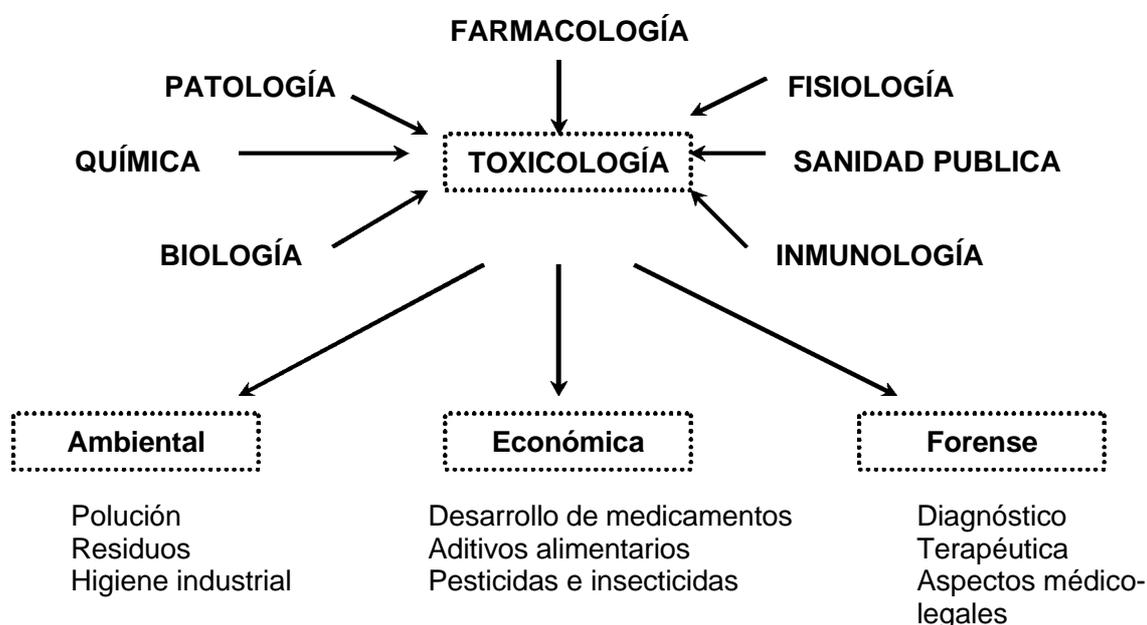


Diagrama 5.1. Esquema de las disciplinas con las que puede relacionarse la toxicología.

Aunque las ramas de la toxicología están definidas en sus campos de acción, la mayoría de los descubrimientos logrados en esta materia se basan en observaciones derivadas parcialmente de estudios realizados en animales y extrapolados a los seres humanos, pudiendo incurrir en inexactitudes al clasificar una sustancia como tóxica o no. Existen varios aspectos de interés en los estudios toxicológicos, por ejemplo en lo referente al tipo de estudio que se realiza de la toxicidad de un compuesto, se habla entonces de bioensayos y estudios de toxicidad a mediano y largo plazo (toxicidad aguda, toxicidad crónica, etc.), en la utilización de los organismos vivos en el que se realiza el análisis de la toxicidad (bacterias, algas, plantas, ratas), interviniendo el llamado factor dosis-respuesta, dilución, etc.

5.1.1. Toxicología ambiental

La toxicología ambiental se ocupa fundamentalmente de los efectos nocivos de las sustancias químicas que el hombre encuentra incidentalmente porque están en la atmósfera, o por contacto durante actividades profesionales o recreativas, por ingestión de sustancias alimenticias que contienen sustancias tóxicas naturales o residuos químicos, o por ingestión de agua que contiene contaminantes químicos o biológicos [172]. En general podemos decir que se ocupa de la exposición de los tejidos biológicos, con mayor incidencia en el hombre, a productos químicos que son fundamentalmente contaminantes del medio ambiente, estudiando las causas, condiciones, efectos y límites de seguridad, de esta exposición a dichas sustancias.

En este sentido, la realización de las pruebas toxicológicas a las sustancias consideradas como peligrosas o tóxicas, se seleccionan en función del entorno al cual pueden afectar primariamente, basándose en la sensibilidad de distintos organismos vivos (bioensayos) o bien, en función de los efectos a largo plazo en otros organismos, como los animales o el hombre, estudiándose

además la bioacumulación o los efectos secundarios que pueden generar el contacto con dichas sustancias (toxicidad aguda, crónica, bioacumulación, genotoxicidad, etc.).

5.1.2. Ecotoxicología

La ecotoxicología es una extensión de la toxicología ambiental, que estudia el efecto de los compuestos tóxicos sobre los sistemas ecológicos o ecosistemas [177]. Surgió durante los años 60 por los efectos adversos que producía el desarrollo industrial y tecnológico sobre los sistemas naturales. Hoy en día, la aplicación de los modelos ecotoxicológicos a la gestión medioambiental es una herramienta muy importante.

Un ecosistema se define como un grupo de especies (microbios, plantas, animales) que viven en un lugar con características ambientales definibles (aire, agua, suelo) de las cuales dependen. Es por ello que los flujos externos (materia orgánica o inorgánica) que interaccionan con el ecosistema, pueden favorecer o reducir la actividad y continuidad del mismo, permitiéndole alcanzar o no, el equilibrio después de que han interaccionado [173].

En este sentido, el estudio de cómo los compuestos químicos pueden afectar el equilibrio de los ecosistemas, es el tema principal de los ecotoxicólogos. En la actualidad existe una serie de clasificaciones de compuestos químicos en función de su grado de toxicidad, la cual puede ser simple, aguda o crónica, así como sus posibles efectos secundarios¹.

5.1.3. Fundamentos y métodos para medición de la ecotoxicidad

Los principales factores que deben ser tomados en cuenta a la hora de realizar estudios ecotoxicológicos, son la **dosis** y el **tiempo de exposición** de los organismos vivos a los contaminantes. Se conoce como "**Dosis Letal (DL)**, a la concentración del contaminante que logra dar muerte a una parte o a toda una población de organismos vivos". Los análisis toxicológicos utilizan parámetros como DL₁₀₀ o DL₅₀, siendo la mayoría de análisis expresados en **DL₅₀**, lo que significa *la concentración de contaminante que produce la muerte al 50% de los organismos experimentales, después de cierto periodo de exposición (minutos, horas, días) al contaminante* [2, 172, 173].

Otro de los conceptos utilizados, es el que se refiere al efecto que producen los contaminantes a ciertas características de los organismos utilizados en el estudio. Cuando una alta concentración de contaminante no produce ningún efecto, el parámetro se define como "*ningún efecto por la concentración*" (NEC)², pero es difícil asegurar que no existe ningún efecto, por lo que se conoce como "*ningún efecto observado por la concentración*" (NEOC)². En contraposición, cuando sí existe algún efecto, esta variable se denomina "**Efecto de la Concentración (EC)** y se refiere a la concentración del contaminante que disminuye, en determinada proporción, los procesos metabólicos de los organismos expuestos; estos parámetros pueden restablecerse al liberarse el sistema de este contaminante". Al igual que la dosis letal, este parámetro se expresa en los análisis como **EC₅₀**, que se refiere a la concentración del contaminante que disminuye al 50% las características propias de una población de organismos (supervivencia, crecimiento, reproducción, mutación) [173, 175-178]. Los análisis ecotoxicológicos se realizan en función de los entornos o ecosistemas a los cuales la presencia del

¹ Por ejemplo la red IRIS de la EPA (USA Environmental Protection Agency), los estudios y publicaciones que realiza constantemente la Organización Mundial de la Salud (OMS), etc.

² De su significado en inglés NEC = No Effect Concentration, NEOC = NOEC = No Observed Effect Concentration" [173].

contaminante (y su concentración) pueda provocar efectos adversos. Para lo anterior, se han desarrollado en los últimos años, una gran variedad de metodologías conocidas como **microbiotest o bioensayos** que se refieren a la exposición de especies unicelulares o pequeñas especies multicelulares a una muestra líquida del contaminante, observando así su efecto sobre dichos organismos. Los bioensayos utilizan distintos organismos en los análisis, tales como bacterias, algas o invertebrados (ver Tablas 5.1, 5.2 y 5.3) [173].

Tabla 5.1. Descripción de Bioensayos que utilizan bacterias.

Organismo / Nombre método comercial	Criterio de medición del test	Exposición requerida	Condiciones del bioindicador.
<i>Photobacterium phosphoreum</i>			
Microtox	Actividad enzimática por Bioluminiscencia	5 a 30 min.	Liofilización
Microtox fase sólida			
<i>Escherichia Coli</i>			
Toxi-cromotest	Actividad de la beta-galactosidasa por colorimetría	60 min.	Liofilización
Cromotest del sedimento			
<i>Escherichia Coli</i>			
METpad	Actividad de la beta-galactosidasa por colorimetría	2 horas	Liofilización (con posibilidades de mutación)
METplate			
<i>Bacillus spec.</i>			
ECHA biomonitor	Actividad de la dehidrogenasa por colorimetría	24 horas	Dipstick impregnado
Existen otros ensayos con <i>Vibrio harveyi</i> (bioluminiscencia, 60 min.) <i>Bacillus subtilis</i> (tamaño de la bacteria, 5 h) y otra especie de <i>Escherichia Coli</i> (medida del ATP, 66 min.).			

Tabla 5.2. Descripción de Bioensayos que utilizan algas.

Organismo / Nombre método comercial	Criterio de medición del test	Exposición requerida	Condiciones del bioindicador
<i>Selenastrum capricornutum</i>			
Algotoxkit F	Inhibición del crecimiento, midiendo la absorbancia	72 horas	Celdas de inmovilización de algas.
<i>Selenastrum capricornutum</i>			
Ensayo de microplatos	Inhibición del crecimiento, midiendo la absorbancia	72 - 96 horas	Requiere cultivo
	Medida del ATP, efecto de luminiscencia	4 horas	Requiere cultivo

Tabla 5.3. Descripción de distintos Bioensayos que utilizan invertebrados.

Organismo / Nombre comercial	Criterio de medición del test	Exposición requerida
<i>Brachionus calyciflorus</i>		
Rotokit F	Mortalidad visual	24 horas
<i>Thamnocephalus platyurus</i>		
Thamnotokit F	Mortalidad visual	24 horas
<i>Daphnia magna</i> (y <i>D. Pulex</i>)		
Daphtokit F	Mortalidad visual	24 - 48 horas
Existen otros ensayos con <i>Brachionus calyflorus</i> (actividad de alimentación y de la esterasa, 60 min.), <i>Ceriodaphnia dubia</i> (Ceriofast™, actividad de alimentación, 60 min.), <i>Daphnia magna</i> (actividad de alimentación, 60 min.)		

Como se ha visto, pueden realizarse una serie de ensayos que nos permitan determinar la ecotoxicidad de una muestra, tomando en cuenta algunos factores:

- No todos los bioensayos son determinantes en sus análisis, es decir, lo que para algunos organismos es tóxico para otros quizá no lo es, al menos en la misma dosis analizada. Es por ello recomendable realizar más de un bioensayo, con el objeto de obtener una mayor cantidad de datos y un mejor criterio de evaluación [173, p. 828]
- Existen varios bioensayos elaborados por organismos internacionales (por ejemplo, de la International Standard Organization –ISO-), muchos de los cuales han sido adoptados por varios países en sus legislaciones medioambientales, por ejemplo en España [9, 12] se recomienda utilizar un bioensayo de luminiscencia (con *Photobacterium phosphoreum* o *Vibrio fischeri*), y un bioensayo de inhibición (*Daphnia magna*), para el análisis de lixiviados de residuos peligrosos.

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos de la medida de ecotoxicidad, de los residuos de amonio (capítulo 3) y los residuos de nitritos (capítulo 4) antes y después de su tratamiento, utilizando para ello un bioensayo de inhibición con algas (*Phaeodactylum tricorutum*, un alga marina) y uno de luminiscencia con bacterias (bacterias marinas *Photobacterium phosphoreum* ó *Vibrio fischeri*). Ambos bioensayos fueron seleccionados por las características de los residuos pues poseen un alto porcentaje de agua de mar.

5.2. BIOENSAYOS APLICADOS A LOS RESIDUOS DE LABORATORIO

5.2.1. Bioensayo de inhibición con algas.

Este método analiza la inhibición del crecimiento de algas según la norma ISO 10253:1995 (E) [178]. Es una de las metodologías recomendadas para el análisis de la calidad de las aguas utilizando *Phaeodactylum*

tricornutum. El procedimiento de preparación y medición de resultados se presenta en el Diagrama 5.2.

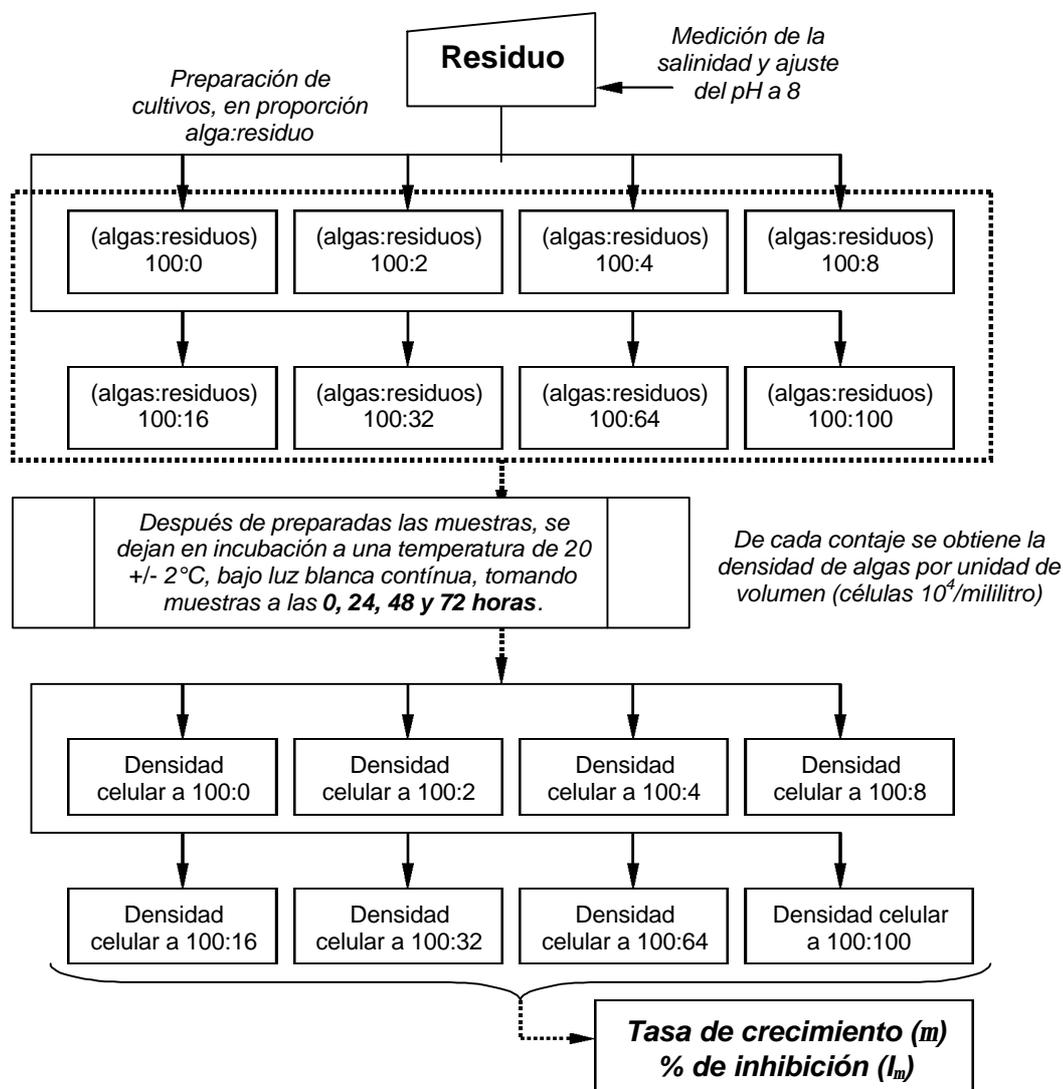


Diagrama 5.2. Diagrama de flujo del bioensayo de inhibición con algas.

Del anterior diagrama se observa que el método consiste en observar el crecimiento o inhibición del crecimiento de microalgas marinas, en proporción a la cantidad de contaminante en un medio de cultivo apropiado. El procedimiento requiere 72 horas de análisis, realizando contajes al inicio de la prueba y en tres tiempos de incubación (24 h, 48 h y 72 h). Al final del método

se obtiene la tasa de crecimiento (μ) y el porcentaje de inhibición del crecimiento ($I\mu$) de las algas. Los cálculos se obtienen así:

1. La **tasa de crecimiento**, que representa la densidad de algas por unidad de volumen en cada muestra de cultivo de diferente concentración de contaminante a 24, 48 y 72 h de incubación, utilizando la siguiente ecuación:

$$\mu = (\ln N_L - \ln N_o) / t_L \quad (\text{ec. 5.1.})$$

- μ es la tasa de crecimiento de algas por hora.
- t_L es el tiempo en horas, a la cual se realiza la medición (24, 48 y 72 h).
- N_o es la densidad inicial de algas en la muestra de control (debe tener entre 2×10^3 a 2×10^4 células / mililitro, como mínimo para la validez del método).
- N_L es la medida de la densidad de algas (células / mililitro) al tiempo (t_L), en las muestras de cada concentración de contaminante analizada.

2. El **porcentaje de inhibición** se calcula utilizando como base “la tasa de crecimiento” por medio de la siguiente fórmula:

$$I_{\mu i} = ((\mu_c - \mu_i) / \mu_c) \times 100 \quad (\text{ec. 5.2.})$$

- $I_{\mu i}$ es el porcentaje de inhibición de la tasa de crecimiento de algas a una determinada concentración de contaminante, en un tiempo determinado.
- μ_c es la tasa de crecimiento de la muestra de control.
- μ_i es la tasa de crecimiento calculada con la ec. 5.1, para cada concentración de contaminante analizada a los distintos tiempos de incubación.

3. Los anteriores datos se utilizan para calcular la EC_{10} y el EC_{50} , que se obtienen de representar gráficamente los valores de ($I_{\mu i}$) para cada una de

las concentraciones de contaminante analizada, principalmente a 72 horas de incubación.

4. Los datos obtenidos de este bioensayo, pueden ser utilizados para predecir la peligrosidad o toxicidad de la muestra ensayada bajo unas determinadas condiciones estándar, sin embargo este dato no puede ser utilizado directamente para predecir los efectos en los ambientes naturales o ecosistemas.

5.2.2. Bioensayo de luminiscencia con bacterias.

Este bioensayo consiste en observar la disminución de la luminiscencia emitida por fotobacterias (*Photobacterium phosphoreum* o *Vibrio fischeri*), expresada en unidades relativas de luz (en inglés RLU, Relative Light Units). Si la sustancia no muestra efectos tóxicos, ésta no tendrá ninguna consecuencia en la intensidad de la luz emitida por las fotobacterias. En cambio, si la muestra presenta efectos tóxicos tras una incubación de 15 minutos a una temperatura determinada, decrecerá la emisión de luz de las fotobacterias, siendo esta pérdida de luz, proporcional a la toxicidad de la muestra o a la concentración de agentes tóxicos [175].

La bioluminiscencia, se refiere a la luz emitida por los organismos vivos como resultado de su actividad bioquímica o enzimática. Este término también se aplica a ensayos con extractos enzimáticos. La bioluminiscencia es poco frecuente en los ecosistemas terrestres, ya que los organismos que pueden emitir luz son principalmente insectos y hongos, en los ecosistemas de agua dulce esta propiedad no se presenta. Sin embargo, en los ecosistemas marinos esta propiedad es frecuente y extendida en varias especies, por ejemplo en ciertas áreas de las Bermudas, el 97% de las especies vivas

poseen propiedades de bioluminiscencia, incluso el 75% de las diferentes especies de peces allí presentes poseen esta propiedad [175].

Para utilizar esta técnica como bioensayo, se utilizó el equipo Microtox[®] por medio del cual se determina el **porcentaje de inhibición (% INH)** de la luminiscencia, que se calcula de la siguiente manera:

$$KF = IC_{30} / IC_0 \quad (\text{ec. 5.3.})$$

- **KF** es el factor de corrección.
- **IC₃₀** es la luminiscencia, en RLU, de la muestra de bacterias 30 minutos después de la incubación a 15°C.
- **IC₀** es la luminiscencia, en RLU, de las bacterias al inicio de la prueba.

$$\% \text{ INH} = 100 - (IT_{30} / KF * IT_0) * 100 \quad (\text{ec. 5.4.})$$

- **IT₃₀** es la luminiscencia (RLU), de la muestra de bacterias con el contaminante, a la concentración determinada, después de 30 minutos a 15°C.
- **IT₀** es la luminiscencia (RLU), de la muestra de bacterias con el contaminante al inicio de la prueba.

Los pasos del método Microtox[®] se resumen en el Diagrama 5.3. Este consiste en el acondicionamiento inicial, a 15°C durante 15 minutos, de las fotobacterias que se encuentran liofilizadas, reconstituyéndolas con NaCl al 2% peso/volumen, condiciones en las que se desarrolla la fotobacteria *Vibrio fischeri*, buscando obtener una emisión de luminiscencia entre 2500 a 3000 RLU idealmente³. Después de este acondicionamiento se realiza un “**screening**” de la muestra a ensayar, que consiste en aplicar, a un volumen determinado de la disolución de bacterias (100 µl regularmente), un volumen

³ Si no se alcanza el nivel de RLU, se diluye y estabiliza a 15°C hasta alcanzarlo o al menos no mayor de 3000 RLU.

similar del contaminante. Se deja incubar durante 30 minutos a 15°C y se determina el porcentaje de inhibición de la luminiscencia.

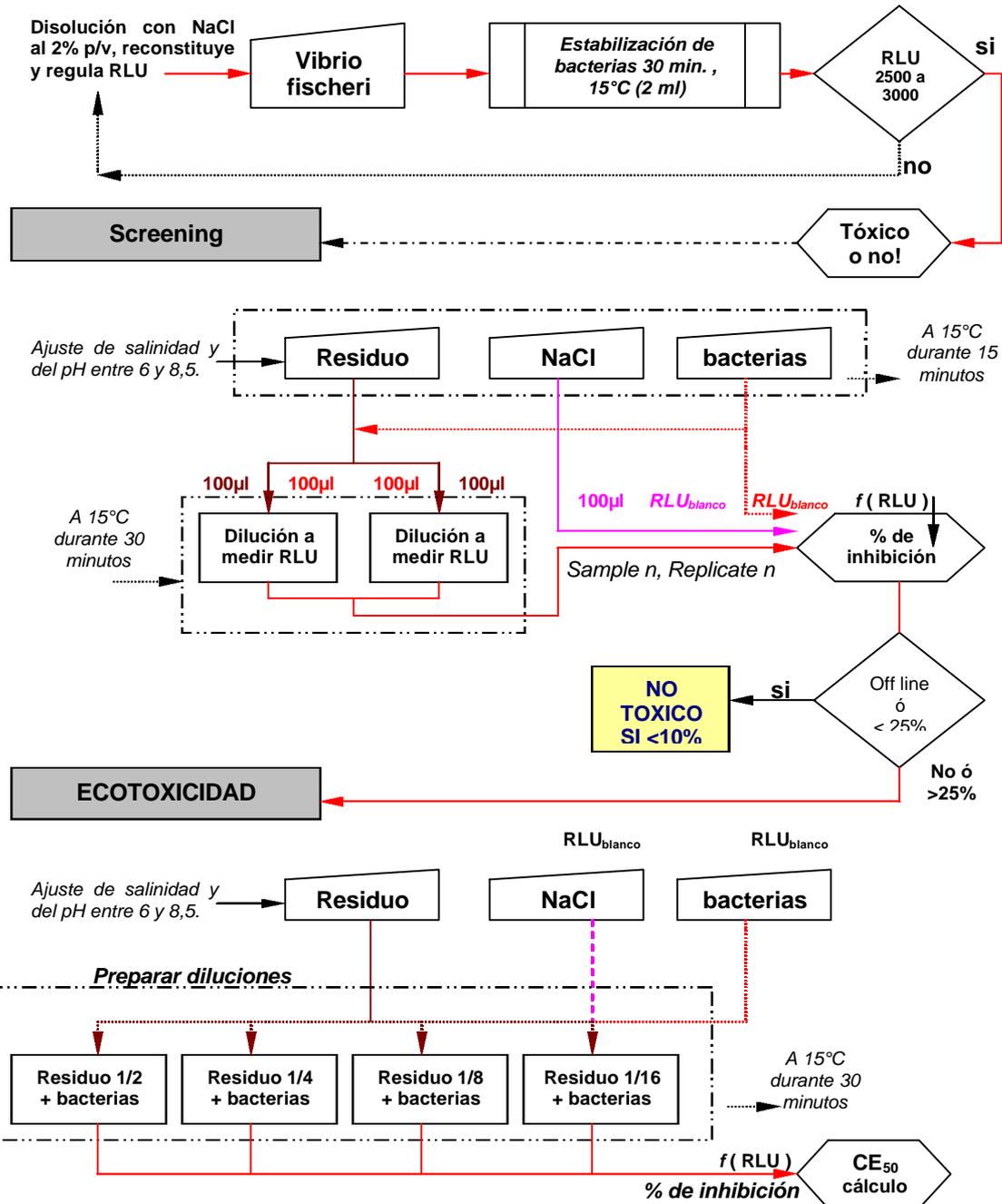


Diagrama 5.3. Bioensayo de luminiscencia utilizando el Microtox®

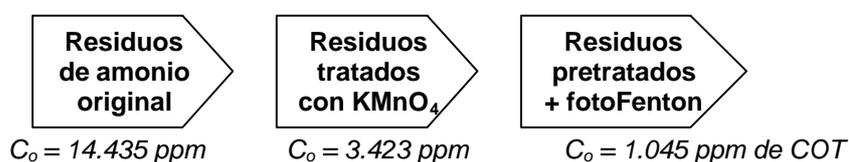
En el screening, si la inhibición es menor del 10% se puede decir que la muestra no es tóxica, si el resultado es entre el 10% y el 25% la muestra tiene propiedades tóxicas las cuales podrían afectar a los microorganismos, por lo cual no puede considerarse totalmente no tóxica. Si el screening supera el 25% de inhibición, es necesario realizar el "**ensayo de ecotoxicidad**" y calcular el valor del **EC₅₀**, realizando para ello una serie de diluciones de la muestra ensayada⁴ y determinar la concentración de contaminante a partir de la cual se alcanza el 50% de inhibición de la luminiscencia.

5.3. ANÁLISIS DE TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS DE AMONIO

A continuación se presentan los resultados de los análisis de toxicidad con algas y bacterias realizados a los residuos de la determinación de amonio (capítulo 3), antes y después del tratamiento aplicado.

5.3.1. Bioensayo de inhibición

El tratamiento aplicado a estos residuos consistió en el pretratamiento con KMnO_4 en una relación de volumen 1:4 (residuos:permanganato). Al sobrenadante obtenido del pretratamiento se le aplicó la reacción de fotoFenton. Con el bioensayo de inhibición se analizaron cada uno de los pasos anteriores, partiendo del residuo original, en el siguiente orden:



Los resultados obtenidos de este bioensayo, pueden observarse en las siguientes tablas y gráficas:

⁴ Hasta 1/16 como máximo, límite permitido por las normativas ISO y adoptado por la legislación española [175].

Tabla 5.4. Bioensayo de inhibición de los residuos de amonio sin tratar.

% de residuo en la muestra	24 h de incubación*	48 h de incubación*	72 h de incubación*	Tasa de crecimiento (m)	% de Inhibición (I _m)
0	1,82E+04	5,70E+05	9,50E+04	0,0313	0,00
2	5,20E+04	5,50E+04	3,70E+04	0,0182	41,89
4	5,20E+04	4,50E+04	3,70E+04	0,0182	41,89
8	4,50E+04	4,50E+04	2,50E+04	0,0127	59,30
16	4,20E+04	4,20E+04	2,20E+04	0,0110	64,98
32	4,00E+04	4,00E+04	2,00E+04	0,0096	69,21
64	3,70E+04	3,00E+04	1,70E+04	0,0074	76,43
100	3,70E+04	3,00E+04	1,70E+04	0,0074	76,43

* = densidad de algas x 10⁴ / mililitro (densidad celular inicial del patrón = 1 x 10⁴ células ml⁻¹)

Tabla 5.5. Bioensayo de inhibición de los residuos de amonio con KMnO₄

% de residuo en la muestra	24 h de incubación n*	48 h de incubación*	72 h de incubación*	Tasa de crecimiento (m)	% de Inhibición (I _m)
0	1,37E+05	5,50E+05	8,16E+05	0,0515	0,00
2	8,08E+05	3,45E+05	9,50E+04	0,0216	57,99
4	7,84E+05	3,10E+05	9,00E+04	0,0209	59,44
8	5,52E+05	3,05E+05	8,00E+04	0,0193	26,54
16	3,50E+05	2,38E+05	8,00E+04	0,0193	33,22
32	2,10E+05	4,75E+04	3,00E+04	0,0056	89,07
64	2,10E+04	1,75E+04	1,50E+04	-0,0040	107,76
100	1,50E+04	1,25E+04	1,10E+04	-0,0083	116,12

* = densidad de algas x 10⁴ / mililitro (densidad celular inicial del patrón = 2 x 10⁴ células ml⁻¹)

* Las zonas grises son datos que no aparecen graficados.

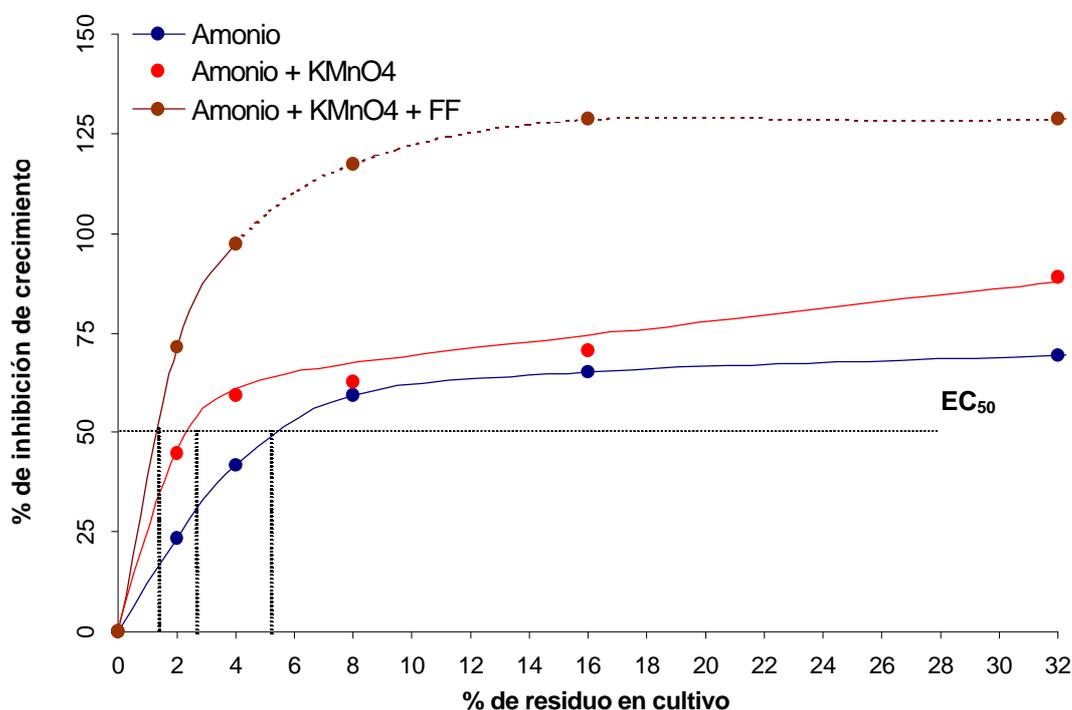
Tabla 5.6. Bioensayo de inhibición residuos de amonio + KMnO₄ + fotoFenton

% de residuo en la muestra	24 h de incubación*	48 h de incubación*	72 h de incubación*	Tasa de crecimiento (m)	% de Inhibición (I _m)
0	9,50E+04	2,48E+05	9,20E+05	0,0488	0,00
2	8,25E+04	8,25E+04	7,50E+04	0,0139	71,42
4	4,75E+04	3,50E+04	3,00E+04	0,0012	97,52
8	4,00E+04	3,00E+04	1,50E+04	-0,0084	117,27
16	2,25E+04	2,00E+04	1,00E+04	-0,0141	128,82
32	2,25E+04	1,75E+04	1,00E+04	-0,0141	128,82
64	2,00E+04	1,75E+04	7,50E+03	-0,0180	137,01
100	1,50E+04	1,25E+04	7,50E+03	-0,0180	137,01

* = densidad algas x 10⁴ / mililitro (densidad celular inicial del patrón = 2,75 x 10⁴ células ml⁻¹)

* Las zonas grises son datos que no aparecen graficados.

La Tabla 5.4 resume el comportamiento del crecimiento e inhibición del crecimiento de las algas con los residuos de amonio sin ningún tratamiento. De los resultados obtenidos se puede decir que el residuo de amonio tiene efectos tóxicos, ya que con una concentración del 2% se alcanza un 41,89% de inhibición del crecimiento de las algas. Sin embargo, los bioensayos realizados al residuo después del pretratamiento con KMnO_4 y fotoFenton, muestran que la inhibición del crecimiento aumenta (Gráfica 5.1).



Gráfica 5.1. Cálculo del EC_{50} para cada una de las muestras de los residuos de amonio.

De la gráfica anterior, podemos obtener el valor aproximado del EC_{50} para cada uno de los bioensayos realizados. En el caso de los residuos de amonio originales (línea azul), el valor aproximado del EC_{50} correspondería a una concentración del 5%⁵ que provoca la inhibición del crecimiento de algas en un 50%.

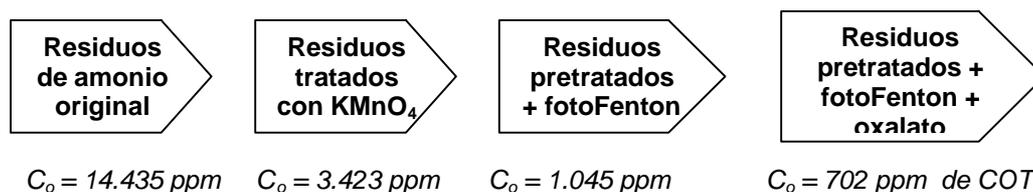
⁵ Esta concentración equivaldría a 860,7 ppm de COT de 14.435 ppm de COT iniciales.

Luego del tratamiento de los residuos de amonio con KMnO_4 (línea roja), se observa un comportamiento similar al de los residuos originales, a medida que aumenta la concentración del residuo pretratado éste se vuelve más tóxico que el residuo original, incluso el valor del EC_{50} es al 2,5%⁶. En el caso del bioensayo realizado a la muestra obtenida del tratamiento con fotoFenton (línea roja continua y discontinua), se observa un comportamiento muy definido desde el principio, se obtiene que a una concentración del 1%⁷ del residuo, correspondería al valor del EC_{50} de esta muestra.

Según los resultados obtenidos con el bioensayo se puede resumir que *la toxicidad de los residuos de amonio, aumenta con cada tratamiento aplicado*. En vista de ello, se procedió a realizar un segundo bioensayo, obteniendo resultados muy similares a los anteriores, confirmando el comportamiento obtenido en el primer bioensayo.

5.3.2. Bioensayo de luminiscencia

En este bioensayo se utilizaron las mismas muestras utilizadas en el bioensayo de inhibición, además de la obtenida del tratamiento con fotoFenton y oxalato.



Para realizar este bioensayo, después de acondicionar las bacterias a los niveles de luminiscencia requeridos, se procedió a realizar el *screening* de cada una de las anteriores muestras. Los resultados mostraron que el porcentaje de inhibición de la luminiscencia es mayor del 25%, por lo que se

⁶ (línea roja) Esta concentración equivaldría a 85,6 ppm de 3.423 ppm de COT_0 .

⁷ (línea roja continua y discontinua) Esta concentración equivaldría a 10, 4 ppm de 1.045 ppm de COT_0 .

realizó el ensayo de ecotoxicidad tal y como lo sugiere el método. Los resultados obtenidos se observan en las siguientes tablas y gráfica:

Tabla 5.7. *Bioensayo de los residuos de amonio sin tratamiento.*

Dilución del residuo	Concentración (mg/l o ppm)	Luminiscencia (RLU)	% Inhibición (% INH)
RLU inicial de las bacterias	0	1390	0
Sin diluir	14.345	12	99,14
2 veces	7.173	63	95,47
4 veces	3.586	192	86,19
8 veces	1.793	346	75,11
16 veces	897	488	64,89

Tabla 5.8. *Bioensayo de los residuos de amonio con $KMnO_4$ (relación 1:4).*

Dilución del residuo	Concentración (mg/l o ppm)	Luminiscencia (RLU)	% Inhibición (% INH)
RLU inicial de las bacterias	0	1390	0
Sin diluir	3.423	15	98,92
2 veces	1.712	35	97,48
4 veces	856	107	92,30
8 veces	428	308	77,84
16 veces	214	870	37,41

Tabla 5.9. *Bioensayo de los residuos de amonio pretratados con fotoFenton.*

Dilución del residuo	Concentración (mg/l o ppm)	Luminiscencia (RLU)	% Inhibición (% INH)
RLU inicial de las bacterias	0	1390	0
Sin diluir	1045	156	88,78
2 veces	523	215	84,53
4 veces	261	457	67,12
8 veces	131	807	41,94
16 veces	65	1124	19,14

Tabla 5.10. Bioensayo de los residuos pretratados con fotoFenton y oxalato.

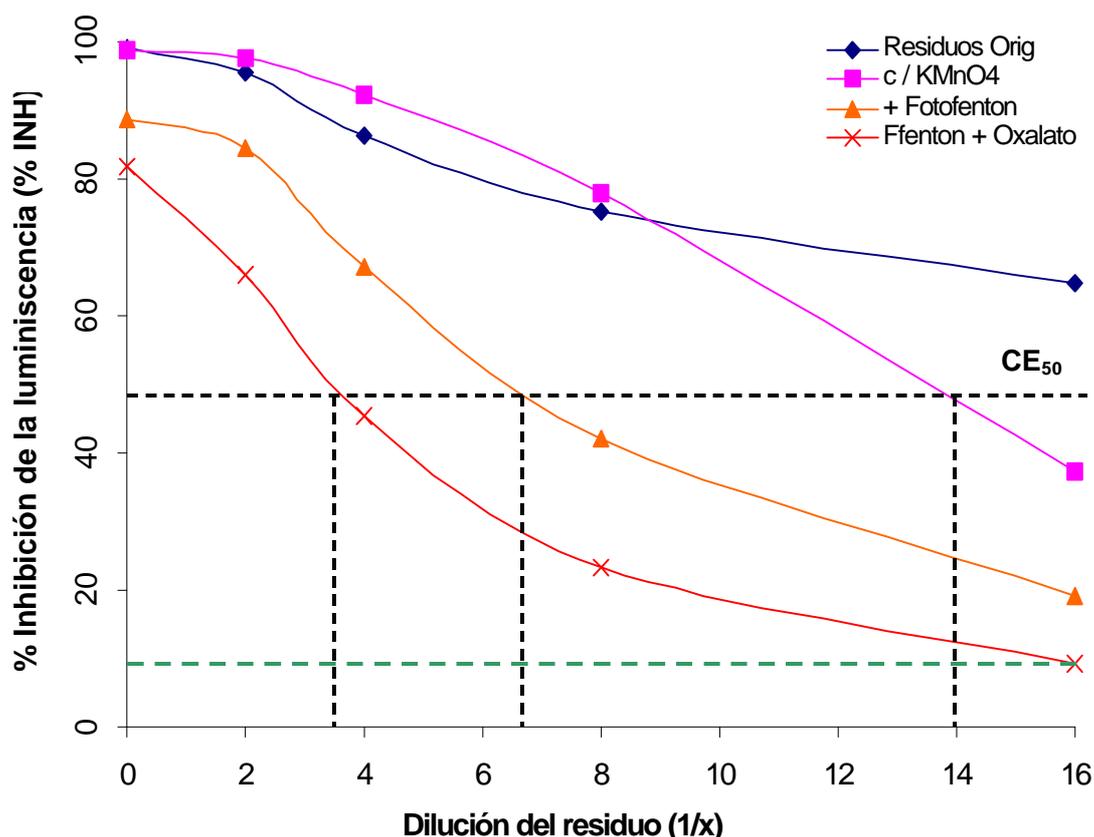
Dilución del residuo	Concentración (mg/l o ppm)	Luminiscencia (RLU)	% Inhibición (% INH)
RLU inicial de las bacterias	0	1390	0
Sin diluir	702	253	81,80
2 veces	351	473	65,97
4 veces	176	758	45,47
8 veces	88	1067	23,24
16 veces	44	1260	9,35

De las tablas anteriores se puede resumir que la toxicidad de los residuos de amonio, según este bioensayo, disminuye con cada tratamiento aplicado. Se observa que los residuos originales sin diluir muestran 99% de inhibición de la luminiscencia [INH] (Tabla 5.7), el pretratamiento con KMnO_4 mejora únicamente en 1% respecto de la anterior (Tabla 5.8), posteriormente en la aplicación de fotoFenton a la muestra pretratada, la inhibición mejora en 10% más (Tabla 5.9) y la aplicación de fotoFenton con oxalato a la muestra pretratada, logró mejorar otro 9% (Tabla 5.10).

Los resultados anteriores se representan en la Gráfica 5.2, y se puede observar que los residuos de amonio originales (*línea azul*) son tóxicos para las bacterias ya que inhiben en un alto porcentaje la luminiscencia de éstas, incluso diluyendo la muestra en un factor de 16 veces. En el caso del tratamiento de los residuos con KMnO_4 (*línea violeta*), se observa que la muestra sigue siendo tóxica y que diluyendo la muestra va disminuyendo ésta, alcanzando a una dilución de 14 veces el valor del EC_{50} , es decir, que a concentraciones mayores de 245 ppm de COT los residuos inhiben más del 50% la luminiscencia de las bacterias.

Al aplicar fotoFenton a la muestra pretratada con KMnO_4 (*línea roja con D*), la toxicidad disminuye. A una dilución de la muestra de 6,5 veces se alcanza el valor del EC_{50} , es decir que a concentraciones de esta muestra mayores de 160 ppm de COT se inhibe más del 50% la luminiscencia de las

bacterias. La otra muestra analizada es la obtenida del tratamiento de los residuos con fotoFenton y oxalato (*línea roja con X*), obteniendo el valor del EC_{50} a una dilución de 3,5 veces, que equivale a unas 200 ppm de COT, concentraciones mayores a esta inhibirán más del 50% la luminiscencia.



Gráfica 5.2. Resumen de los bioensayos de luminiscencia realizados a los residuos de amonio antes y después de los tratamientos aplicados.

En ninguna de las muestras tratadas se redujo la toxicidad desde el principio, es decir, se requiere diluir las muestras para determinar a qué concentración disminuye la toxicidad. Por ejemplo, en la muestra de residuos obtenida después del pretratamiento con $KMnO_4$ y fotoFenton con oxalato, diluida 16 veces, se redujo el porcentaje de inhibición de la luminiscencia a 9,35%, valor que se ubica en el límite máximo (10%) a partir del cual se puede considerar que la muestra no tiene efectos tóxicos.

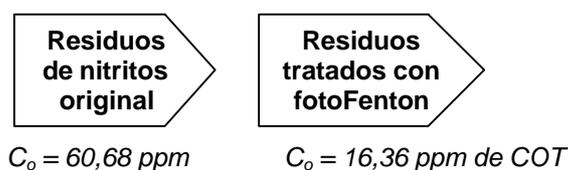
Si se comparan los resultados de este bioensayo con los obtenidos en el bioensayo con algas, se observa que con este método se detecta que las técnicas de oxidación convencional y los fotométodos disminuyen la toxicidad de los residuos, mientras que los resultados con las algas demostraron lo contrario, que la toxicidad aumentó con los tratamientos aplicados. Según estudios realizados por Williemsen en 1995 [173] este tipo de comportamiento fue observado en bioensayos con algas y la inhibición de su crecimiento, fue atribuido a la especial sensibilidad de estas a metales y agentes oxidantes, los cuales pueden afectar los resultados del bioensayo.

5.4. ANÁLISIS DE TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS DE NITRITOS

A continuación se presentan los resultados de los análisis de toxicidad con algas y bacterias realizados a los residuos de nitritos (capítulo 4), antes y después del tratamiento aplicado.

5.4.1. Bioensayo de inhibición

Siguiendo el mismo procedimiento del bioensayo con algas aplicado a los residuos de amonio, se presentan a continuación los resultados obtenidos del uso de esta metodología a los residuos de nitritos, para evaluar la toxicidad de este residuo antes y después del tratamiento con fotoFenton aplicado. Las muestras ensayadas fueron:



Los resultados obtenidos de este bioensayo, pueden observarse en las siguientes tablas y gráficas.

Tabla 5.11. Bioensayo de inhibición de los residuos de nitritos.

% de residuo en la muestra	24 h de incubación*	48 h de incubación*	72 h de incubación*	Tasa de crecimiento (m)	% de Inhibición (L)
0	8,20E+04	1,80E+05	6,73E+05	0,0585	0,00
2	5,50E+05	1,70E+05	1,10E+05	0,0333	43,03
4	6,11E+05	1,32E+05	7,00E+04	0,0270	53,77
8	2,93E+05	6,70E+04	2,70E+04	0,0138	76,40
16	6,00E+04	4,30E+04	4,00E+04	0,0193	67,06
32	5,50E+04	3,70E+04	3,00E+04	0,0153	73,90
64	5,50E+04	5,00E+04	4,50E+04	0,0209	64,27
100	5,70E+04	5,50E+04	3,70E+04	0,0182	68,92

* = densidad de algas $\times 10^4$ / mililitro (densidad celular inicial del patrón = $1,0 \times 10^4$ células ml^{-1})

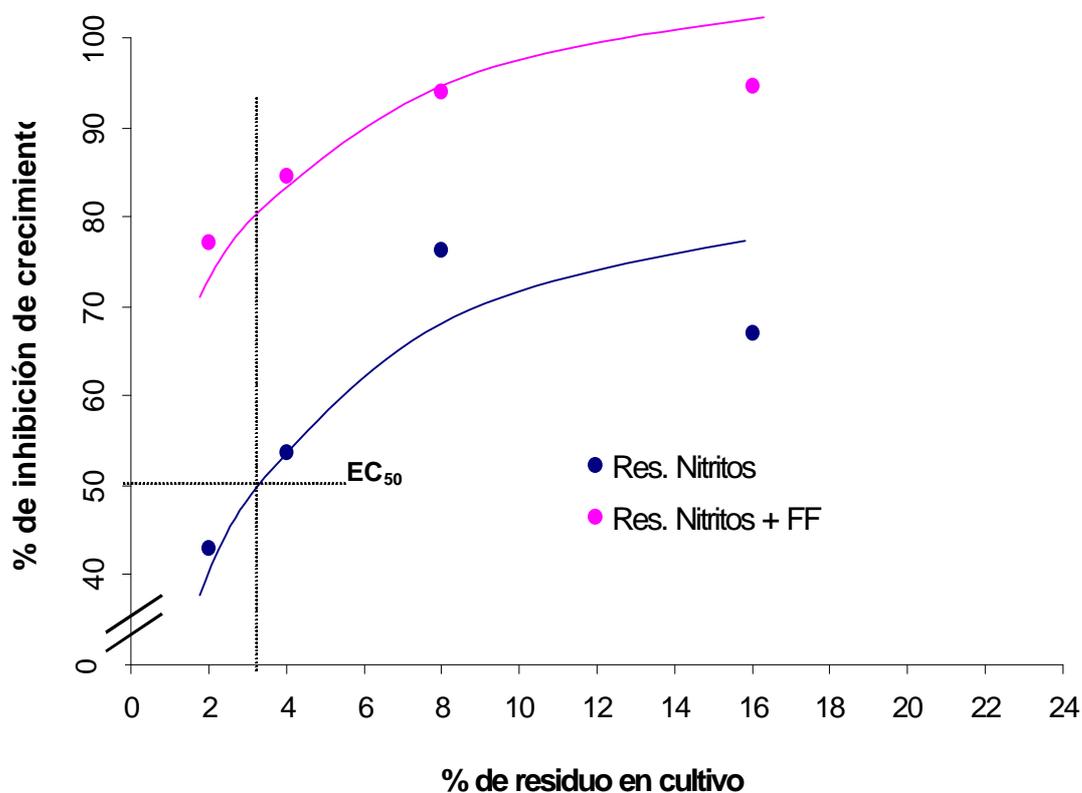
Tabla 5.12. Bioensayo de inhibición de los residuos de nitritos + fotoFenton.

% de residuo en la muestra	24 h de incubación*	48 h de incubación*	72 h de incubación*	Tasa de crecimiento (m)	% de Inhibición (L)
0	1,90E+05	5,40E+05	1,85E+06	0,0392	0,00
2	2,11E+06	5,00E+05	2,10E+05	0,0090	77,09
4	2,48E+06	5,80E+05	1,70E+05	0,0060	84,58
8	2,39E+06	6,00E+05	1,30E+05	0,0023	94,08
16	6,00E+05	1,30E+05	1,28E+05	0,0021	94,63
32	6,25E+04	3,00E+04	2,50E+04	-0,0206	152,49
64	7,75E+04	1,75E+04	7,50E+03	-0,0373	195,15
100	9,75E+04	3,75E+04	5,00E+03	-0,0429	209,52

* = densidad algas $\times 10^4$ / mililitro (densidad celular inicial del patrón = $1,0 \times 10^4$ células ml^{-1})

* Las zonas grises son datos que no aparecen graficados.

Como puede observarse en los resultados de la Tabla 5.11, los residuos de nitritos producen un efecto de inhibición en el crecimiento de las algas del 43%, el cual se da a partir de una concentración del 2% en el cultivo. Sin embargo, después del tratamiento del residuo con fotoFenton, parece que la toxicidad de éste aumentó, al aumentar la inhibición del crecimiento de algas del 43% al 77% a la misma concentración de contaminante en el cultivo de algas (ver Gráfica 5.3).



Gráfica 5.3. Cálculo del EC_{50} para cada una de las muestras de los residuos de nitritos.

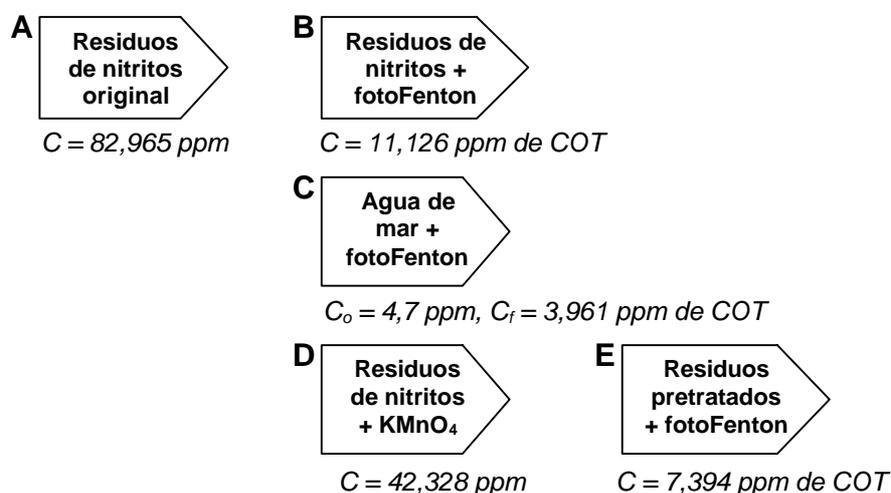
Del gráfico anterior se puede observar, ajustando los puntos obtenidos en el recuento celular de algas, que los residuos de nitritos originales (línea azul) poseen un valor aproximado de EC_{50} del 3% de concentración del residuo en el cultivo. Sin embargo se observa que la muestra de residuos de nitritos, después del tratamiento con fotoFenton (línea rosa), ha aumentado su toxicidad y la diferencia con la muestra original de residuos es bastante notoria.

Esta situación también se observó en el bioensayo realizado con los residuos de amonio, lo que significa que este bioensayo aplicado en ambos casos sugiere que la destoxificación de los residuos no se alcanzó con los métodos oxidación convencional o los fotocatalíticos, sino que aumento la toxicidad de los mismos.

Con los resultados obtenidos con el bioensayo de algas, tanto con los residuos de amonio y nitritos, se justifica aquí lo sugerido en toxicología referente a la no utilización de un solo bioensayo para determinar la toxicidad de un compuesto, mezcla o efluente, ya que los resultados que se obtengan con un solo bioensayo no pueden ser tomados como determinantes. La utilización de una “batería de bioensayos” para la obtención de la toxicidad se realiza con el objeto de obtener mayor cantidad de información sobre el efecto tóxico de los compuestos analizados utilizando otro tipo de microorganismos, como bacterias o invertebrados, observando las respuestas de cada uno de ellos al efecto tóxico del contaminante [173, 265-268].

5.4.2. Bioensayo de luminiscencia

Las muestras de los residuos de nitritos a las cuales se aplicó este bioensayo son las siguientes:



A las anteriores muestras se les aplicó el *screening* del bioensayo de bacterias obteniendo más del 25% de inhibición de la luminiscencia, por lo que se procedió a realizar el ensayo de ecotoxicidad para cada una de ellas. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 5.13. Valores de RLU de los residuos de nitritos, antes y después de los tratamientos aplicados.

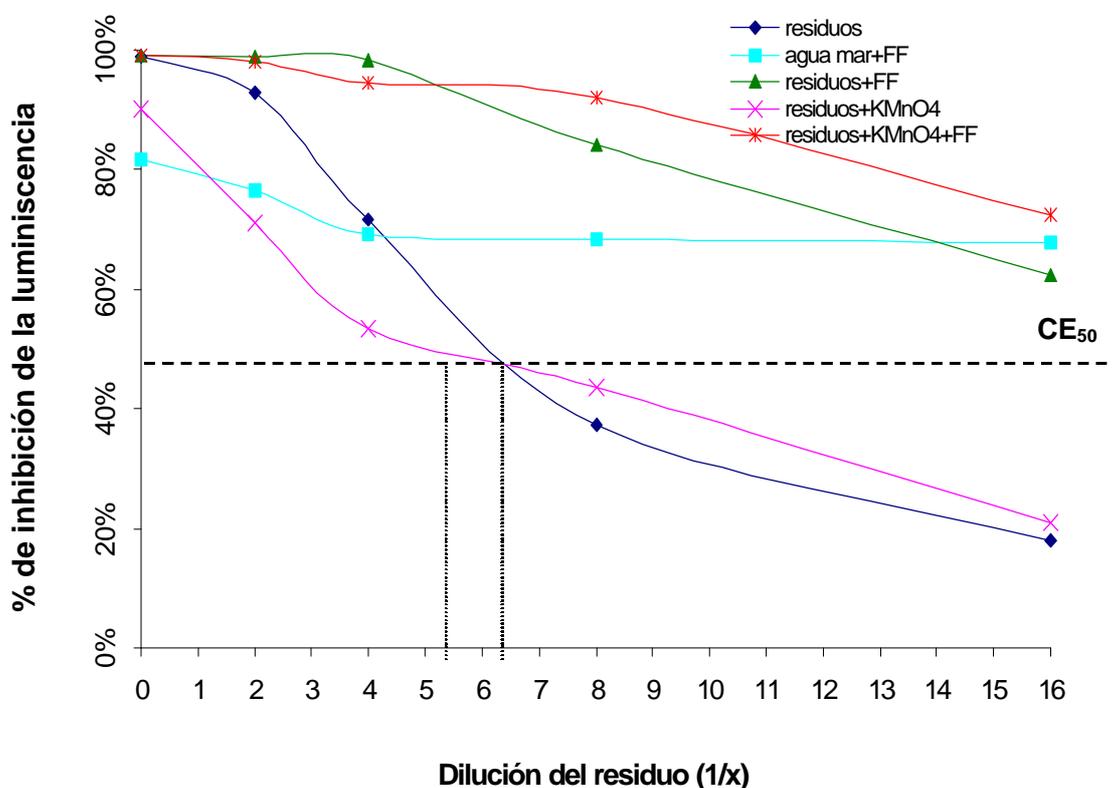
	Luminiscencia (RLU)				
Dilución del residuo	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D	Muestra E
RLU inicial de las bacterias	2766	3505	2306	2839	2335
Sin diluir	31	17	419	276	22
1 / 2	194	26	538	817	43
1 / 4	784	35	709	1323	127
1 / 8	1735	364	732	1602	182
1 / 16	2268	864	743	2246	641

De los resultados anteriores se observa que los tratamientos aplicados a los residuos de nitritos (fotoFenton –B-, KMnO_4 –D- y KMnO_4 y fotoFenton –E-) aumentaron la toxicidad de la muestra, inhibiendo la luminiscencia de las bacterias en mayor porcentaje que el residuo sin tratar. Estos mismos resultados se obtuvieron en el bioensayo de algas aplicado a esos residuos.

En la Gráfica 5.4. se observa que los residuos de nitritos originales (línea azul) son tóxicos, alcanzando a una dilución de 1/6 el valor equivalente al EC_{50} ⁸. El ensayo de inhibición de la luminiscencia, como se dijo anteriormente, considera que si la toxicidad es menor al 10% en alguna de las diluciones realizadas (1/16 como máximo) puede considerarse no tóxico. En el caso de los residuos de nitritos originales no se alcanza esta condición en ninguna de las diluciones realizadas, ya que aún presenta el 20% de inhibición a una dilución de 1/16 que equivale a 5,2 ppm de COT.

En la gráfica también se observa el comportamiento de los residuos después de los tratamientos aplicados. La muestra que mantiene un comportamiento similar a los residuos originales, es la obtenida del tratamiento con KMnO_4 que alcanza el valor del EC_{50} diluyendo la muestra 5 veces aproximadamente (8,66 ppm de COT).

En el caso del tratamiento de los residuos de nitritos con fotoFenton (muestra B) y la combinación de KMnO_4 y fotoFenton (muestra E) con los que se alcanzaron porcentajes de reducción del COT del 86,5% (11,126 ppm) y 91% (7,394 ppm) respectivamente, el resultado del bioensayo reflejó un aumento importante de la toxicidad después de los tratamientos, incluso no puede calcularse un valor del EC_{50} directamente de la gráfica. Resultados similares a estos fueron obtenidos con el bioensayo de inhibición con algas. *Puede decirse que el tratamiento de estos residuos, aunque reduce el COT en altos porcentajes, no significa una inminente reducción de la toxicidad.*



Gráfica 5.4. Cálculo del EC_{50} de los residuos de nitritos antes y después de los tratamientos aplicados.

⁸ Equivalente a 13,8 ppm de COT

Una de las razones por las cuales se pudo obtener el mismo resultado en el análisis de la toxicidad para estos residuos, tanto con algas como bacterias, puede ser por la naturaleza de los residuos, compuestos principalmente por aminas aromáticas, las que durante el tratamiento produjeron intermedios de reacción más tóxicos que la mezcla original [269, 270]. Varios autores sugieren especial cuidado y un seguimiento efectivo de los intermedios de reacción que puedan obtenerse de la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, aplicando técnicas analíticas que permitan la posible identificación de estos intermedios de reacción [40, 150, 269, 271].

Para intentar determinar el porqué se da este comportamiento con los residuos de nitritos, se ensayó la toxicidad de una muestra de agua de mar⁹.

A esta muestra de agua de mar se le aplicó la reacción de Fenton, añadiéndole las mismas concentraciones de Fe^{+2} y H_2O_2 utilizadas en el ensayo de fotoFenton aplicado a los residuos de nitritos. El bioensayo de Microtox de esta muestra no advierte de toxicidad alguna. Se toma la muestra anterior y se procede a irradiarla durante 5 horas con luz UV (muestra C). La concentración inicial del agua de mar era de 4,7 ppm de COT y al final del tratamiento quedó con 3,9 ppm que equivale al 17% de reducción. Sin embargo, al realizar el bioensayo de toxicidad de esta muestra (línea celeste en la Gráfica 5.4) los resultados reflejan que la muestra es tóxica después de iluminarla, incluso el porcentaje de inhibición de la luminiscencia obtenido es mayor que la muestra de residuos de nitritos original.

Después de los bioensayos realizados a los residuos de nitritos, antes y después de su tratamiento y, a la muestra de agua de mar tratada con fotoFenton, puede decirse que varios factores pueden afectar la destoxificación de los residuos. Entre los factores posibles pueden estar la conversión de las

⁹ base principal de los residuos de nitritos.

aminas aromáticas a intermedios de reacción más tóxicos, también puede decirse que la presencia del hierro (Fe^{+2}) utilizado o por los cloruros presentes en el agua de mar, puede promover la formación de otras especies, en forma de complejos por influencia de la luz UV, produciendo también compuestos tóxicos. En futuras líneas de investigación podría realizarse esta misma experimentación utilizando agua destilada en lugar del agua de mar, y determinar si se obtienen los mismos resultados en la reducción del COT de los residuos, como en la toxicidad de las muestras.

Respecto de la técnica, el bioensayo de luminiscencia (Microtox[®]) se considera de rápida respuesta para la determinación de la toxicidad, el uso en múltiples análisis lo hace de bajo coste *versus* el tiempo de respuesta, no requiere de controles especiales ni tiempos prolongados de análisis para obtener resultados fiables. Estas razones son algunas por las cuales esta metodología se utiliza habitualmente en varios grupos de investigación [40, 150, 265, 268].

5.5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos de los bioensayos utilizados en el análisis de toxicidad de los residuos de amonio y de nitritos con o sin tratamiento, se concluye:

- a. Es necesario y recomendable tener el resultado de dos o más bioensayos, idealmente una batería de bioensayos, para determinar con acierto la toxicidad de una muestra, antes y después de ser tratada con el objeto de detoxificarla.
- b. La obtención de altos porcentajes en la reducción del COT de los residuos, aplicando métodos de oxidación convencional y/o fotocatalíticos, no significa siempre que se haya alcanzado la destoxificación de los mismos.

Por lo tanto las técnicas de bioensayos para determinar la toxicidad deben ser siempre consideradas en cualquier tratamiento de residuos ó contaminantes orgánicos que apliquen métodos de oxidación o biológicos.

- c. En el caso de los residuos de amonio se obtuvieron diferentes resultados en los bioensayos de toxicidad aplicados (algas y bacterias). En base a los resultados obtenidos el método de inhibición de la luminiscencia (Microtox[®]), da resultados en menor tiempo respecto al ensayo con algas, por lo que éste método se perfila como el más adecuado para pruebas de toxicidad en este tipo de investigaciones.
- d. En el caso de los residuos de nitritos los resultados fueron diferentes, ya que los dos bioensayos reflejaron resultados similares, por lo que se confirma que la toxicidad de los residuos aumentó después de los tratamientos de oxidación aplicados.
- e. Tanto en los residuos de amonio como en los residuos de nitritos, los métodos avanzados de oxidación no lograron la completa mineralización de los mismos. Con este tipo de residuos se abre una línea de investigación en la que se pueden combinar técnicas de oxidación y biológicas, con el objetivo de alcanzar la mineralización total o bien la destoxificación sin que se llegue a la mineralización total. Algunos autores ya han presentado este tipo de estudios combinando la técnica de fotoFenton con tratamientos biológicos para el tratamiento de residuos de herbicidas y contaminantes industriales biorecalcitrantes [40, 41, 42, 137].
- f. El contar con técnicas analíticas adecuadas que permitan dar seguimiento a las reacciones e intermedios de reacción que se producen con este tipo de tratamientos, es de suma importancia para darle mayor fiabilidad a los resultados obtenidos en la degradación y/o eliminación de cualquier contaminante orgánico.

ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE FENOL EN ALTAS CONCENTRACIONES MEDIANTE LA REACCION DE FOTOFENTON¹.

6. INTRODUCCION.

En este capítulo se estudia la degradación del fenol en altas concentraciones (de 1 a 5 g/l) aplicando la reacción de fotoFenton, centrándose en la identificación de los intermedios de reacción y en el posible mecanismo de degradación del fenol a estas concentraciones. Una de las características del proceso es la formación de compuestos orgánicos similares al grupo de los taninos, debido a la interacción de los intermedios de degradación del fenol y el Fe^{+3} presente en el proceso de fotoFenton. Dentro de las técnicas analíticas utilizadas está la medida del Carbono Orgánico Total (COT), mediante la cual se sigue el proceso de reducción de la materia orgánica en la disolución y la técnica de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-ATR), con la cual ha sido posible identificar algunos de los productos e intermedios de la reacción. Se presentarán a continuación los resultados que conducen a la completa mineralización del fenol y sus derivados.

6.1. EL FENOL COMO MATERIA PRIMA Y DESECHO.

Desde el punto de vista ambiental el fenol es uno de los compuestos aromáticos más importantes. Por ejemplo, algunos de sus derivados tales como fenoles isoméricos dihidróxidos (catecol, resorcionol, hidroquinona) o trihidróxidos (pirogalol o ácido pirogálico) [272], son contaminantes difíciles de

¹ Se basa en "Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photofenton reaction. Mechanism study by FTIR-ATR". (2000) Chemosphere, en prensa [156].

eliminar cuando se encuentran en altas concentraciones [117]. El fenol se utiliza desde hace muchos años como germicida y desinfectante [272].

Actualmente, junto con el cresol y otros derivados fenólicos sustituidos, es utilizado en la industria para la fabricación de resinas sintéticas y preservantes de la madera [54, 117, 273]. También se emplean para la fabricación de otros productos como el bisfenol A, clorofenoles, alquifenoles, xilenoles, colorantes, productos para la limpieza de metales, químicos para fotografías, pinturas, barnices, productos químicos para la agricultura [273], así como en refinerías de aceite, papel, electroplateado y la industria metálica [117].

Por ejemplo, las resinas de fenol-formaldehído se preparan con formaldehído al 40% en volumen, por lo que se producen 750 litros de agua por cada tonelada de producto final. Cuando se emplea formaldehído sólido solamente se eliminan 160 litros de agua de condensación de la mezcla final, por lo que estos residuos fenólicos contienen entre 600 a 2.000 mg/l de fenol y entre 500 a 1.300 mg/l de formaldehído. En la Tabla 6.1 se presentan algunos residuos fenólicos provenientes de procesos industriales.

Tabla 6.1. *Residuos fenólicos producidos en diferentes procesos industriales.*

Químicos	Proceso	Residuos generados	Cantidad
1. Fenoles y formaldehído	Resina de Fenol-formaldehído	Agua de condensación con menos de 2.000 mg/l de fenoles y formaldehído.	500 l/ton de resinas fenólicas.
2. Fenoles	Tanques de almacenamiento	Aguas de lavado con Menos de 15.000 mg/l	0.1% en peso de la producción total diluida en 60 vol. de agua.
3. Fenoles	Producción de fenoles	Vertidos, agua de lavado.	Igual que el inciso 2

Fuente: Solardetox, Ecosystem, S.A.. España.

Desde el punto de vista toxicológico, el fenol puede considerarse un compuesto tóxico en altas dosis, sin embargo no se han observado efectos cancerígenos en los humanos [273].

En la mayoría de los tratamientos biológicos de las plantas de tratamiento se acepta una concentración máxima de compuestos fenólicos, en torno a 1 o 2 mg/l, debido a la gran solubilidad y estabilidad de los fenoles [117]. Aunque también estos tratamientos están en función del proceso aplicado, existen datos de tratamientos biológicos de residuos fenólicos con concentraciones de hasta 500 mg/l [272]. Concentraciones de fenol mucho menores (de 1 a 10 µg/l) en aguas destinadas a consumo humano, pueden producir olor y sabor notorio durante el proceso de cloración de éstas. Actualmente, los residuos fenólicos son diluidos antes de ser descargados a una planta de tratamiento biológico, o bien, son incinerados [Solardetox, Ecosystem, S.A., España].

A raíz del extendido uso del fenol en la industria y la generación de residuos fenólicos en aguas de proceso, en los últimos años la investigación para la reducción de residuos fenólicos en las aguas ha crecido, apareciendo diversas publicaciones sobre formas de tratamiento y eliminación [34, 54, 103, 274, 275-277].

6.2. POLIMEROS FENOLICOS - TANINOS -

La formación de sólidos en suspensión con características similares a la de los taninos, a los que se hace referencia en este capítulo, nos lleva a estudiar sus características e importancia. Los taninos son compuestos fenólicos hidrosolubles con peso molecular entre 500 y 3.000. Contienen radicales hidroxilo o carboxílicos capaces de formar fuertes complejos [278, 279]. Como reactivo son un polvo brillante, débilmente amarillo, de escamas brillantes o

masa esponjosa, que se ennegrece al contacto con el aire. Pertenecen a una amplia gama de compuestos fenólicos, obtenidos de plantas que se caracterizan por su capacidad para precipitar proteínas, pudiendo ser algunos más tóxicos que otros, dependiendo de la fuente. Por ejemplo, algunos de ellos son cancerígenos y otros no (los que se hallan en el té o café son virtualmente no tóxicos) [21]. Son solubles en agua, alcoholes y solventes, variando la solubilidad según el grado de polimerización. Como todos los fenoles, reaccionan con el cloruro férrico [279]. Una de las principales fuentes de taninos, es la presencia de éstos de forma natural y extensa en cortezas de árboles, tales como agallas de roble, zumaque, encina, abeto y en otras partes de las plantas [21, 279, 280].

Los taninos se clasifican según su estructura y su origen biogénico en dos grupos (ver Figura 6.1):

1. **Condensados**, resistentes a la hidrólisis (ejemplo el catecol).
2. **Hidrolizables**, en medio ácido o alcalino, son ésteres de ácidos fenólicos: ácido gálico - taninos gálicos – y los taninos elágicos (mas frecuentes). Los hidrolizables se dividen a su vez en dos subgrupos según los productos obtenidos de su hidrólisis, glucosa y ácido elágico ó ácido gálico [21].

Los taninos, relacionados con el ácido tánico [21, 281], tienen usos industriales aplicados. Históricamente se les relaciona con sus propiedades de transformar la piel fresca en un material imputrescible, tal como el cuero (industria de la curtiembre) [279]. Desde el punto de vista alimenticio, son interesantes en nutrición animal debido a la habilidad que tienen de formar complejos con numerosos tipos de moléculas, tales como los carbohidratos, proteínas, polisacáridos, enzimas, metales, etc. Los complejos que forman los taninos pueden ser solubles o insolubles, lo cual depende de la presencia de proteínas o taninos en la disolución. Serán insolubles cuando los taninos están

en exceso y solubles cuando lo están las proteínas [280]. En la siguiente figura se presenta algunas estructuras de taninos.

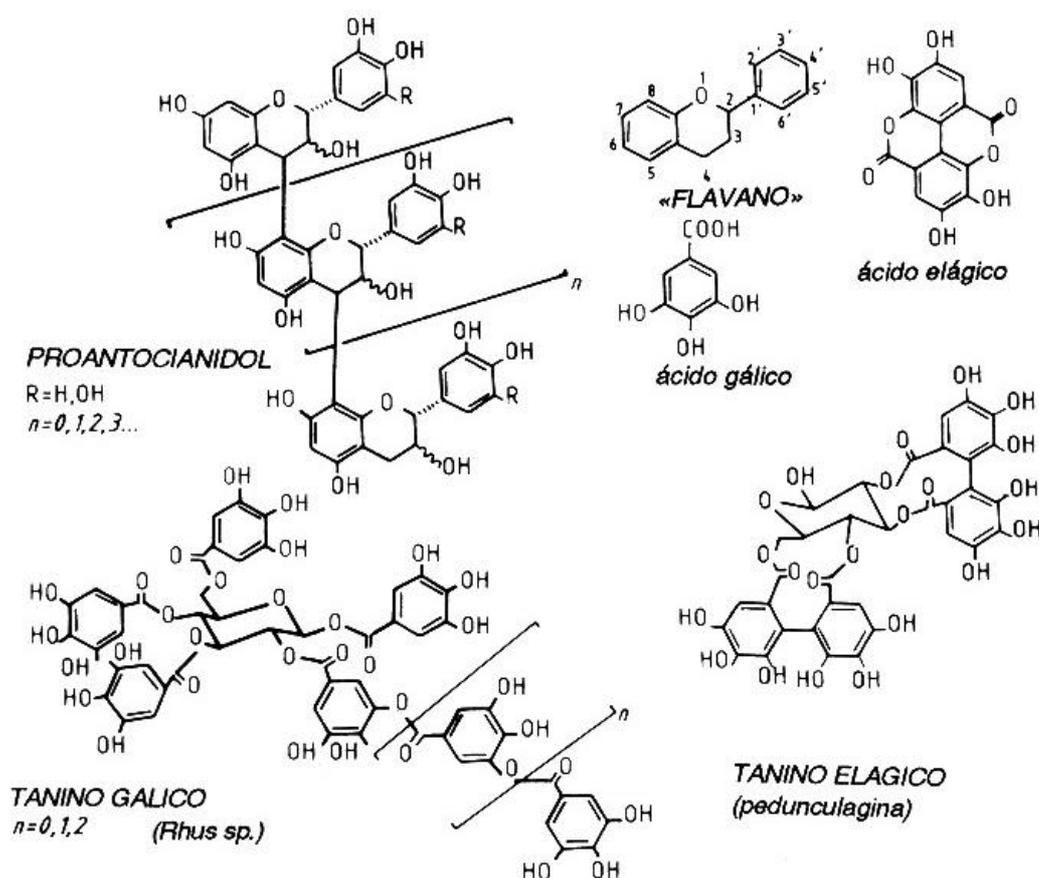


Figura 6.1. Estructuras de algunos taninos [175].

En la industria se utilizan para la fabricación de productos químicos, tales como los tanatos, ácido gálico, pirogálico, hidrosoles de metales nobles y como desnaturalizadores del alcohol [21]. En la industria de los tejidos, como mordiente y fijador; en la industria del galvanizado y galvanoplásticos, como precipitador de la gelatina. Se emplean también como agentes clarificantes en la elaboración de vino y cerveza, en la fabricación de tintas, productos farmacéuticos, desodorización del aceite bruto, sustitutos del caucho, fotografía, papel (encolado y mordiente para papeles coloreados), barniz para estufas, etc. Otro de los usos de los taninos, proveniente de fuentes naturales,

es en la fabricación de drogas utilizadas en la fitoterapia para el tratamiento de diarreas y para fabricar medicinas que se utilizan por vía externa, como lociones o gargarismos [21, 279].

Los métodos de obtención e identificación de los taninos surgen por la complejidad de su determinación, ya que no se puede obtener siempre una extracción completa de ellos basándose en su carácter fenólico. Sin embargo por la importancia de sus efectos nutricionales o tóxicos ha sido determinante su obtención. La extracción es uno de los métodos más utilizados, de forma que los taninos se extraen con una mezcla acuosa de disolvente orgánico, 70% acetona y 30% agua, la cual es tan efectiva como los también utilizados solventes alcohólicos. Entre los métodos de identificación se pueden mencionar:

- **Técnicas colorimétricas** (el método de Folin-Dennis ó Folin-Ciocalteu), consistente en la reducción del ácido fosfomolibdico, por la solución fenólica en medio alcalino. Su problema es que no diferencia claramente, entre los compuestos que son taninos y los fenólicos que no lo son [282].
- **Técnicas gravimétricas** con yterbio, utilizado para determinar taninos solubles, cuenta con la ventaja de la selectividad del yterbio con los polifenoles. No detecta bajas concentraciones de taninos, pero es muy útil para otros análisis posteriores (colorimétricos y cromatografía) [283].

6.3. TRATAMIENTO DEL FENOL CON FOTOFENTON.

Durante la degradación del fenol en altas concentraciones con fotoFenton, se observó la formación de un sólido disperso en la disolución, con características similares a los polímeros fenólicos descritos. Se ha deducido que este sólido se forma por la presencia previa de un complejo de Fe^{+3} -

pirogalol, y que se propone como parte del proceso de degradación del Fenol. La formación de este último complejo se atribuye a la presencia de Fe^{+3} [21, 156, 280] el cual puede ser responsable de la disminución de la actividad del proceso de fotoFenton en la degradación del fenol.

La presencia de este sólido interfiere en la mineralización de la disolución de fenol ya que parte del Fe^{+3} en la disolución, en lugar seguir participando en la reacción de fotoFenton, se adhiere al polímero en formación ayudando al aumento de éste y disminuyendo así la eficiencia del proceso. La separación del sólido formado en la disolución, mediante filtración convencional, y con la reposición de reactivos del fotoFenton, ha dado lugar a que continúe el proceso de degradación de la disolución, llegando incluso a la mineralización total de la muestra.

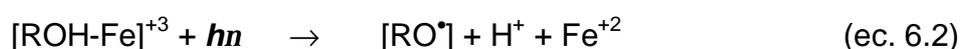
En nuestro caso, el proceso de degradación del fenol lo relacionamos con la reducción del COT en la disolución durante el tiempo de reacción. Además se asume que el catecol es el primer paso para la formación de los polímeros fenólicos (taninos). Con los resultados obtenidos se propone un mecanismo para la degradación del fenol en altas concentraciones, mediante la reacción de fotoFenton.

6.3.1. Los procesos avanzados de oxidación y el fenol.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) son métodos con los que se han obtenido buenos resultados en el tratamiento y la mineralización total de contaminantes orgánicos en disolución. Existe gran número de publicaciones donde se indica que la degradación del fenol, mediante fotocatalisis heterogénea, requiere de oxígeno y es una reacción pH-dependiente. En el caso de reacciones en medio ácido, los valores de pH han oscilado en torno a $3,5 \pm 0,5$ alcanzando altos porcentajes de degradación o la degradación total

del fenol. A medida que se incrementa el valor del pH a valores neutros o básicos, la eficiencia del proceso va en disminución [54, 117].

La posibilidad de la degradación de compuestos aromáticos mediante la complejación del Fe^{+3} con grupos carboxílicos (-COOH) ó hidroxílicos (-OH), también ha sido propuesta por otros investigadores [135] que se han basado en las siguientes reacciones:



Se ha indicado también que la participación de los intermedios de reacción o complejos de Fe^{+3} , en el proceso de la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , sucede sin que éste forme complejos con los radicales orgánicos en disolución, productos de la oxidación de la materia orgánica disuelta, como proponen las siguientes ecuaciones [112]:



$\text{L}_n = \textit{ligando}$

Se ha considerado que estas especies o complejos pueden ser los responsables del aumento de la velocidad de reacción en el proceso de degradación [130]. A raíz de varias investigaciones se han propuesto distintos mecanismos de la degradación del fenol por medio de fotocatalisis heterogénea, sugiriendo que el fenol es oxidado por efecto de los radicales $\bullet\text{OH}$ y convertido en catecol e hidroquinona, los cuales se degradan posteriormente en ácidos alifáticos y finalmente en CO_2 [105, 107, 120].

El mecanismo global de la completa mineralización del fenol es muy complejo, implica diferentes pasos en los que participan varios intermedios de

reacción. Cada uno de éstos tiene sus propias condiciones experimentales que permite sean degradados totalmente, condición responsable de que en muchos casos no se alcance la completa eliminación del carbono orgánico disuelto de la disolución.

6.3.2. Degradación de fenol en altas concentraciones por fotoFenton.

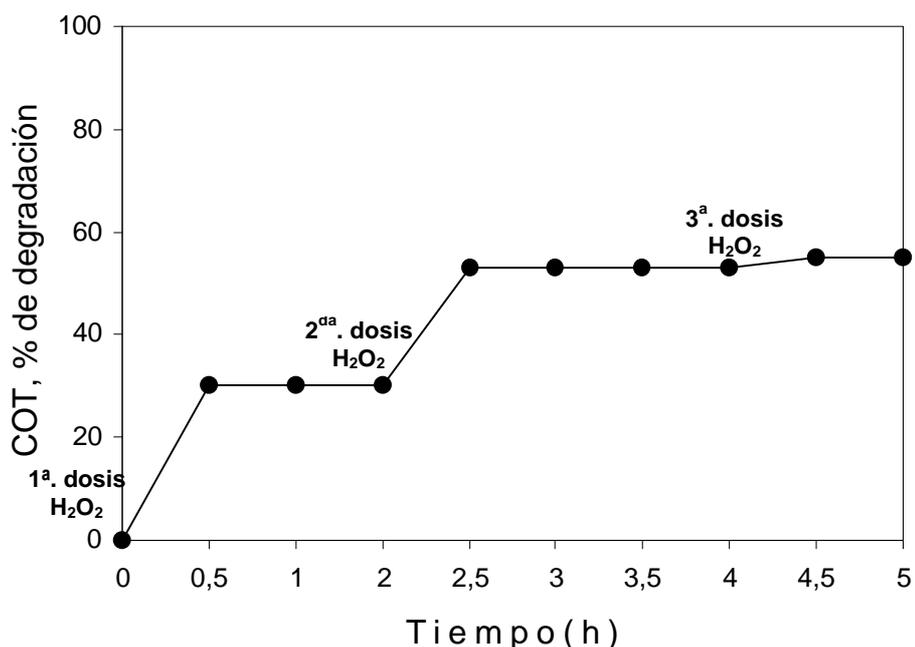
En este trabajo, para iniciar el estudio de la degradación de fenol en altas concentraciones utilizando la reacción de fotoFenton, se prepararon disoluciones con concentraciones de 1 a 5 g/l de COT. En primer lugar se presentarán los resultados obtenidos con la disolución de 5 g/l, a la que llamaremos disolución "**fenol-5**". Los valores de las variables de fotoFenton a utilizar, serán los mismos expuestos en el capítulo 3 (tratamiento de los residuos de la determinación de amonio).

El procedimiento utilizado fue el siguiente: a un volumen de 200 ml de la disolución de **fenol-5** dispuestos en un reactor cilíndrico de vidrio, se le añadió HNO₃ (0,5 N) para ajustar el pH a 3, 0,02 g/l de Fe⁺² (en forma de FeSO₄) y tres dosis de H₂O₂ con una concentración aproximada de 2 g/l cada una. Cada dosis de H₂O₂ fue añadida al reactor a las 0, 2 y 4 horas de un total de 5 horas de reacción. Las mediciones del COT de la reacción se realizaron tomando muestras cada 30 minutos; los resultados se presentan en la Gráfica 6.1. Hay que hacer notar que durante los primeros 5 ó 10 minutos de reacción se produce un cambio de coloración en la disolución hacia un tono amarillo-naranja, además de la progresiva aparición de un precipitado de una coloración muy similar y que se encuentra disperso en la disolución.

Como podemos observar en la Gráfica 6.1, la reducción del COT se inicia de forma progresiva, alcanzando un 30% (de 5,0 g/l a 3,5 g/l), durante los primeros 30 minutos de reacción. Durante los siguientes 90 minutos el valor del

COT no cambia. En este punto, a $t = 2$ horas, se le añade la siguiente porción de H_2O_2 a la disolución. A partir de este momento y en los siguientes 30 minutos de reacción se produce otra reducción del COT, estabilizándose este efecto en un 53% (unos 2,35 g/l aproximadamente). Como se observa en la Gráfica 6.1, el comportamiento del COT es similar cuando es añadido el H_2O_2 a la disolución durante las primeras 2 horas de reacción.

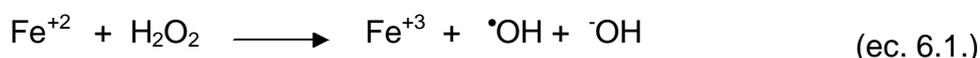
La tercera y última porción de H_2O_2 que se agregó a las 4 horas de reacción, no produjo una reducción importante del COT, ya que solo aumentó en un 2%, o sea de 53% a 55% (de 5,0 a 2,25 g/l). Por lo tanto puede decirse que la reacción alcanzó la máxima reducción del COT a partir de las 2,5 horas de proceso prácticamente. Debe hacerse notar que durante la reacción se produjo un sólido de color marrón en la disolución.



Gráfica 6.1. Reducción del COT de la disolución de fenol-5 con fotoFenton.

Algunos autores han observado comportamientos similares al que se observa en la Gráfica 6.1, y han indicado que la reducción del COT se debe

solamente al efecto de los radicales $\cdot\text{OH}$ producidos por el reactivo de Fenton (ec. 6.1), que al inicio de la reacción es independiente del efecto de la luz UV [100].



6.3.2.1. Estudio FTIR de la degradación de la disolución fenol-5.

La técnica de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-ATR), se utilizó para la posible identificación de los intermedios de la reacción producidos en la disolución de **fenol-5**, dicha técnica ha sido ampliamente utilizada para cometidos similares por otros autores [159-167].

Los resultados obtenidos de los análisis FTIR permitieron un rápido análisis del sólido formado y de las especies presentes en la disolución, en un intento de elucidar cómo participaron o se degradaron en el proceso de oxidación [156, 157]. Los espectros obtenidos se representan en unidades Kubelka-Munk [47, 167] las cuales se utilizaron para el análisis y obtención de los espectros de las muestras que presentan señales de baja intensidad para el infrarrojo.

En la Figura 6.2 se presenta el espectro de la disolución de **fenol-5** después de 3 horas de reacción con fotoFenton, además de los espectros del catecol y la hidroquinona a efecto comparativo, ya que estos compuestos forman parte del proceso de la degradación del fenol [34, 105, 120]. En el espectro realizado a la disolución se han podido determinar bandas a 1519, 1480, 1385 y 1100 cm^{-1} , que también se encuentran en los espectros de referencia del catecol y la hidroquinona. Sin embargo, las bandas 1289, 1270 y 1020 cm^{-1} , se encuentran únicamente en el catecol, mientras que las obtenidas a 1230 y 1210 cm^{-1} se encuentran en la hidroquinona.

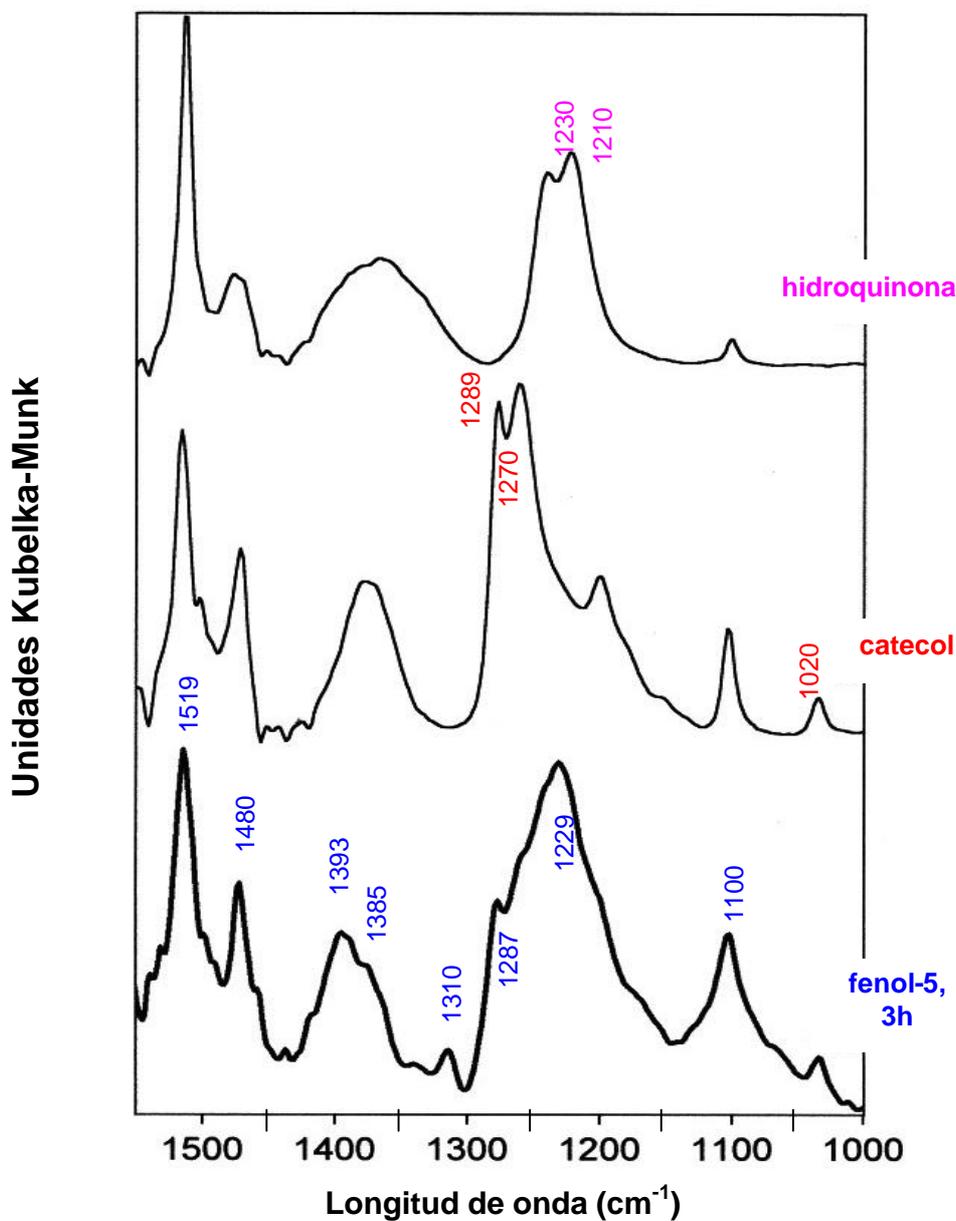


Figura 6.2. Espectro Infrarrojo de la degradación de la disolución de fenol-5, comparado con los espectros del catecol y la hidroquinona.

También se puede observar en la Figura 6.2, un desplazamiento de la banda debido a la vibración O-H hacia 1393 cm⁻¹ que se atribuye a la presencia de otras especies presentes en la disolución. En vista de lo anterior se sustrajo, al espectro de **fenol-5**, los espectros de referencia del catecol y la

hidroquinona, el espectro resultante (que no se muestra en la Figura 6.2.) presentaba aún bandas a 1393, 1310, 1287 y 1229 cm^{-1} , con lo cual se confirmó la presencia de otras especies en la disolución.

Con los resultados obtenidos hasta aquí se puede deducir que la reacción de fotoFenton no logra la mineralización total del fenol en concentraciones de 5 g/l de COT (**fenol-5**). Sin embargo el estudio de la evolución del COT y los espectros FTIR de la disolución reflejan la transformación del fenol durante la reacción. A continuación se presentan los resultados del estudio FTIR del precipitado que se formó durante la reacción anterior.

6.3.2.2. Estudio del precipitado que se forma en la disolución de **fenol-5**.

Una vez finalizada la reacción de fotoFenton con la disolución **fenol-5**, se observó que dicha disolución quedó de color marrón debido al precipitado presente en suspensión. Este precipitado fue eliminado por filtración al vacío utilizando un filtro de membrana de 0,45 μm . Al sólido obtenido se le realizaron pruebas de solubilidad, encontrándose que es altamente soluble en agua, alcohol, acetona y poco soluble en éter, estas características son propias de los polímeros fenólicos tipo tanino [21, 278-280, 282, 283]. El sólido, una vez filtrado y seco, pudo ser analizado mediante FTIR para obtener su espectro (Figura 6.3). *Por las características de solubilidad encontradas, se realizó la comparación de este espectro con el del ácido tánico, observando una gran similitud entre ambos.*

Para comprobar si otros compuestos fenólicos pueden tener el mismo comportamiento del fenol al aplicarle fotoFenton, se realizaron pruebas similares, por separado, utilizando catecol y pirogalol. A un volumen de 20 ml de cada compuesto se les aplicó la reacción de fotoFenton manteniendo las condiciones que se utilizaron con el fenol (pH 3, 0,02 g/l de Fe^{+2} , 2 g/l de H_2O_2

al 33%, 5 h UV)². Al final de esta reacción se observó, en ambas muestras, la formación de un precipitado en disolución, los cuales se retiraron mediante filtración y se analizaron con FTIR.

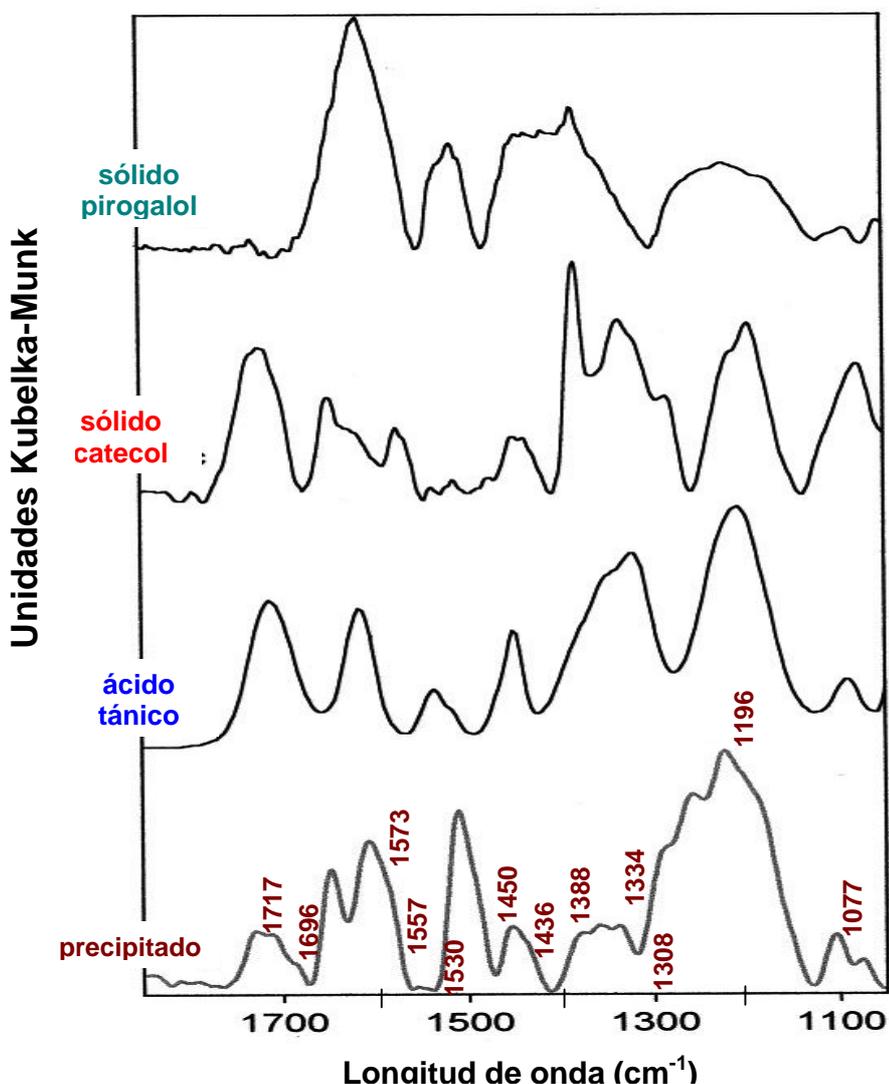


Figura 6.3. Espectro de los sólidos de la disolución de fenol-5, comparado con el espectro del ácido tánico, y los sólidos obtenidos del catecol y pirogalol.

En la Figura 6.3 se presenta el espectro del sólido que se obtuvo de la

² Estas condiciones utilizadas en el fotoFenton fueron, entre varias combinaciones de reactivos realizadas, las que mejores resultados proporcionaron en la reducción del COT, a esta concentración de fenol.

disolución **fenol-5**, el cual se identifica como **precipitado**. Este espectro presenta bandas a 1717, 1696, 1573, 1557, 1530, 1450, 1436, 1388, 1334, 1308, 1196, 1077 cm^{-1} , las cuales coinciden con las obtenidas de los sólidos retirados de la reacción de fotoFenton del catecol (**sólido catecol**) y pirogalol (**sólido pirogalol**). Algunos autores confirman la alta reactividad de los compuestos fenólicos con el Fe^{+3} [279], por lo que se puede justificar la baja eficiencia de la reacción de fotoFenton en la disolución de **fenol-5**, probablemente debido a la disminución del Fe^{+3} libre, al incorporarse al precipitado que se formó durante la reacción.

A continuación se comparan los resultados obtenidos en la degradación de la disolución **fenol-5**, con los resultados de la degradación de disoluciones de fenol de 1,0 g/l de COT (**fenol-1**) utilizando también fotoFenton.

6.3.3. Degradación de fenol en bajas concentraciones por fotoFenton.

De una disolución preparada de fenol de 1,0 g/l de COT, se tomaron 200 ml y se dispusieron en un reactor cilíndrico de cristal para luego aplicarles la reacción de fotoFenton (pH 3, 0,01 g/l de Fe^{+2} , 0,5 g/l de H_2O_2 , 5 h UV)³, analizándose el contenido de COT cada 30 minutos. A esta disolución la llamaremos **fenol-1a** y el procedimiento seguido se observa en el Diagrama 6.1.

Luego de ajustar el pH, colocar el Fe^{+2} , H_2O_2 y antes de iniciar la irradiación UV (a $t = 0$ h), se produjo una reducción del COT de la disolución del 7,2%. Esto se debe probablemente al efecto que ejerce el reactivo de Fenton (Fe^{+2} y H_2O_2) sobre la materia orgánica disuelta debido a la presencia de radicales $\cdot\text{OH}$ generados por el cambio de estado del Fe^{+2} a Fe^{+3} [120]. Podría considerarse que esta disminución del COT es el paso inicial del

³ Estas concentraciones produjeron los mejores resultados en la reducción del COT, con 1 g/l de fenol.

proceso de la degradación del fenol.

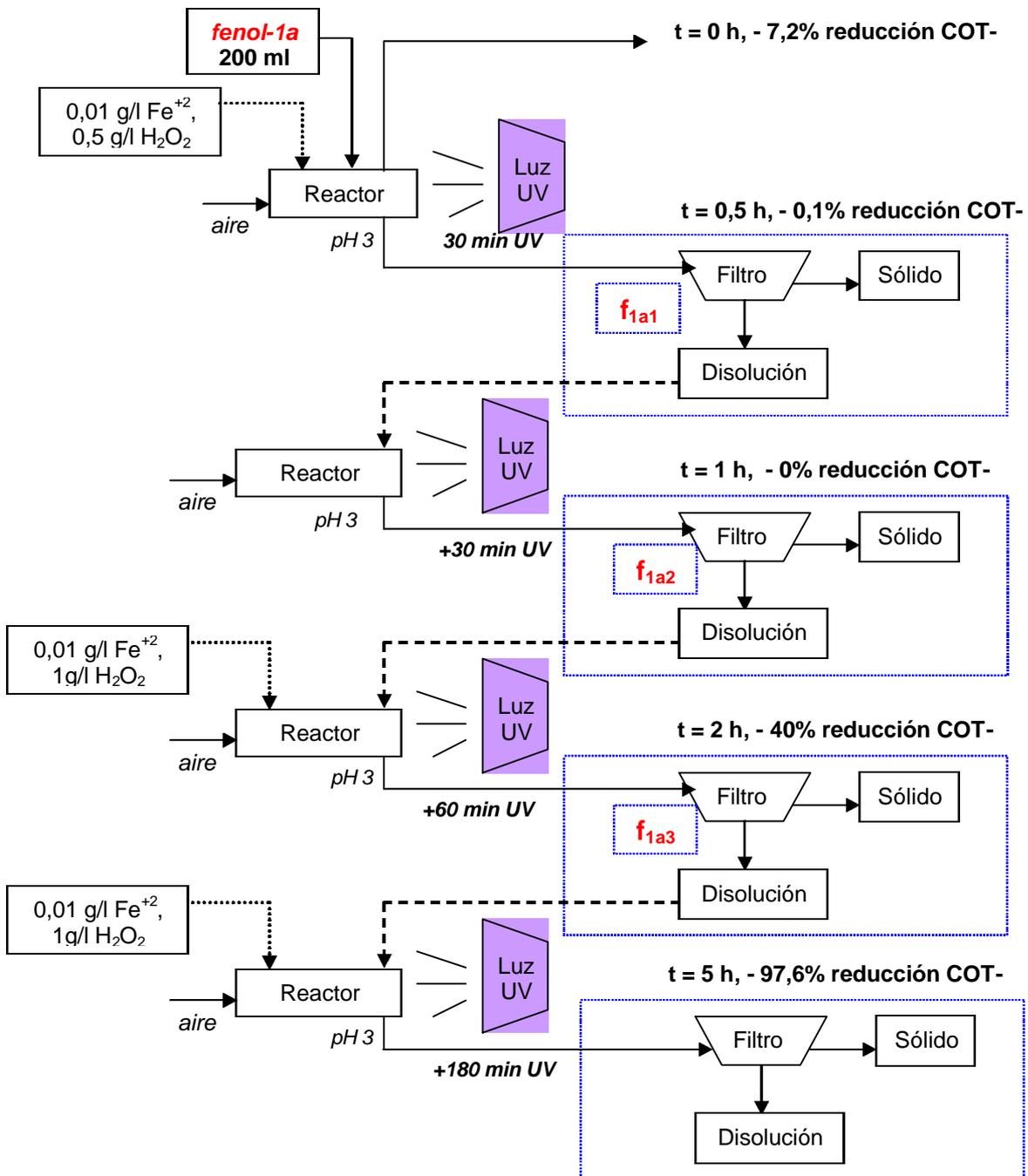


Diagrama 6.1. Degradación de disolución de **fenol-1a**, filtrando y renovando reactivos de fotoFenton.

Como se observa en el anterior Diagrama, durante los siguientes 30 minutos de la reacción aumentó en 0,1% la reducción del COT, un cambio insignificante. Sin embargo durante la reacción se observó la formación de un precipitado en la disolución con características similares al obtenido en la disolución de **fenol-5**; este precipitado fue separado mediante filtración (**f_{1a1}**).

La disolución resultante de **f_{1a1}**, se siguió iluminando durante 30 minutos (hasta t = 1 h), sin obtener ninguna reducción del COT adicional, por lo que se filtró la disolución (**f_{1a2}**), separando también las pequeñas cantidades del sólido formado. Se continuó el proceso, y a la disolución resultante de la filtración, se le agregó una nueva porción de 0,01 g/l de Fe⁺² y 1 g/l de H₂O₂.

Esta disolución, durante los siguientes 60 minutos de reacción (hasta t = 2 h) alcanzó una reducción del COT de 7,3% a 40%, formándose también un precipitado en la disolución. Se procedió a filtrar la disolución (**f_{1a3}**), y a la disolución resultante se le agregó otra porción de 0,01 g/l de Fe⁺² y 1 g/l de H₂O₂, repitiendo el ciclo de la reacción fotoFenton nuevamente.

A partir de este punto se logra alcanzar una considerable reducción del COT de la disolución, obteniendo a t = 3 h un 90% y durante el intervalo de t = 3 h a t = 5 h, solo aumentó un 7,6%, alcanzándose al final del proceso el 97,6% de reducción del COT. Los resultados obtenidos del procedimiento anterior se resumen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Proceso de fotoFenton seguido para la disolución **fenol-1a**.

		f _{1a1}	f _{1a2}		f _{1a3}							
t (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	
Fe ⁺²	0,01	-----	0,01	-----	0,01	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ O ₂	0,5	-----	1	-----	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
%COT	7,3	7,2	10,9	20	40	66	90	93,2	94,9	96,8	97,6	

f_{1an} = filtración, Fe⁺² y H₂O₂ = concentración en g/l, %COT = 100 * (1 - (COT/COT₀)).

A continuación se presenta el procedimiento que se siguió *al aplicarle a otra disolución de fenol-1 una mayor concentración de reactivos y solo un proceso de filtración durante la reacción de fotoFenton*, a esta muestra se le llamará **fenol-1b** (ver Diagrama 6.2).

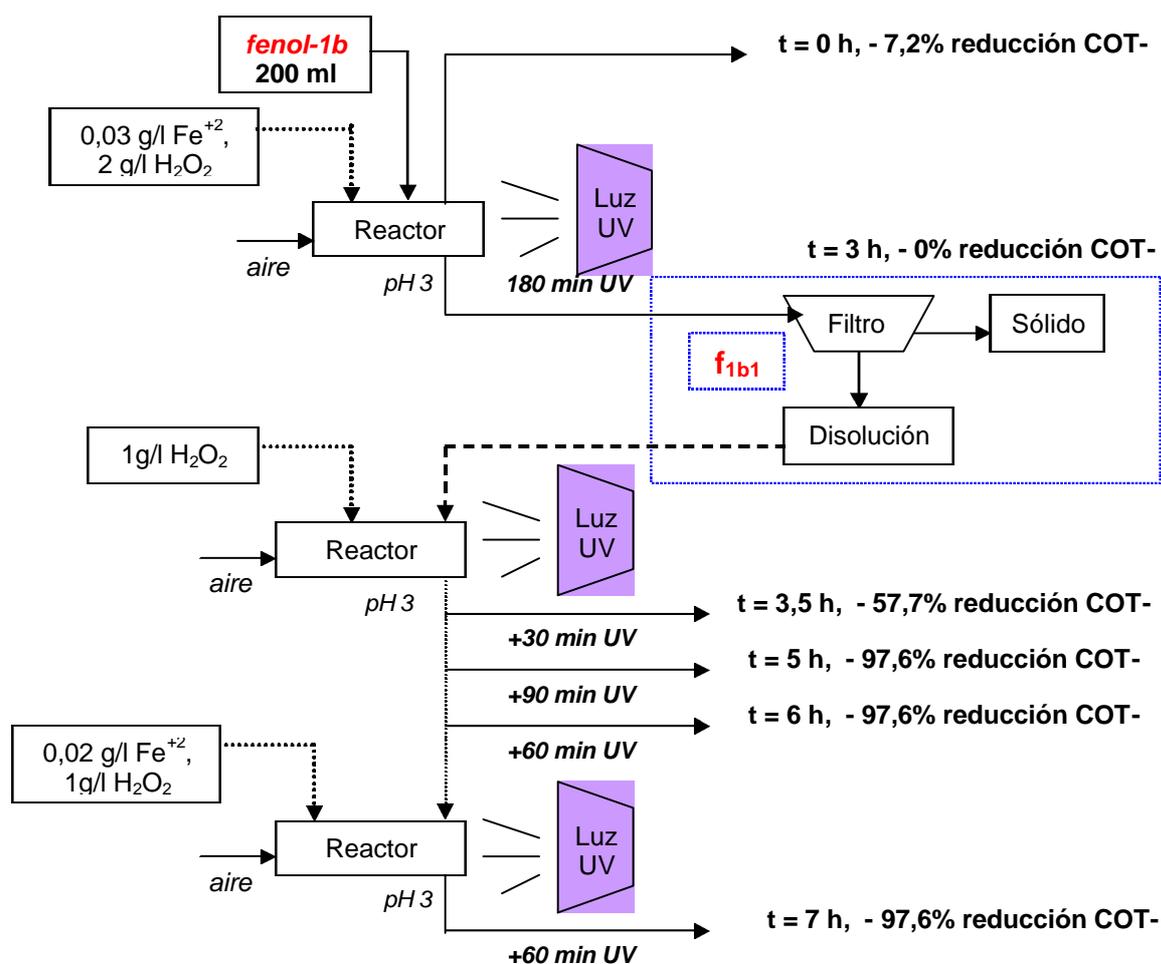


Diagrama 6.2. Procedimiento fotoFenton aplicado a la disolución de **fenol-1b**.

Como se observa en el anterior Diagrama, a 200 ml de la disolución **fenol-1b**, se le aplicó la reacción de fotoFenton utilizando las condiciones⁴ de pH 3, 0,03 g/l de Fe^{+2} , 2 g/l de H_2O_2 y 5 h de irradiación UV. El contenido de COT se cuantificó en intervalos de 30 minutos.

⁴ Concentraciones elegidas para utilizar así mayor concentración a la aplicada a la disolución **fenol-1a**.

Al inicio de la reacción (t = 0 h) se observó una reducción del COT del 7,2%, igual que el proceso anterior. Durante las siguientes 3 horas de reacción (de t = 0 h a t = 3 h) no se produjo ninguna disminución del COT, sin embargo se formó un precipitado en la disolución, en mayor proporción respecto al que se que se produjo en la disolución **fenol-1a**.

A las 3 horas de reacción (t = 3 h) se filtró la disolución (paso **f_{1b1}**) separando el precipitado que se formó. A la disolución resultante se le agregó 1,0 g/l de H₂O₂ y se continuó con la irradiación, obteniendo en los siguientes 30 minutos (t = 3,5 h) una reducción del COT de 7,3% a 57,7%. Es a partir de este punto que aumentó la velocidad de la reacción y al final del proceso (t = 5 h), se obtuvo el 97,6% de reducción del COT de la disolución.

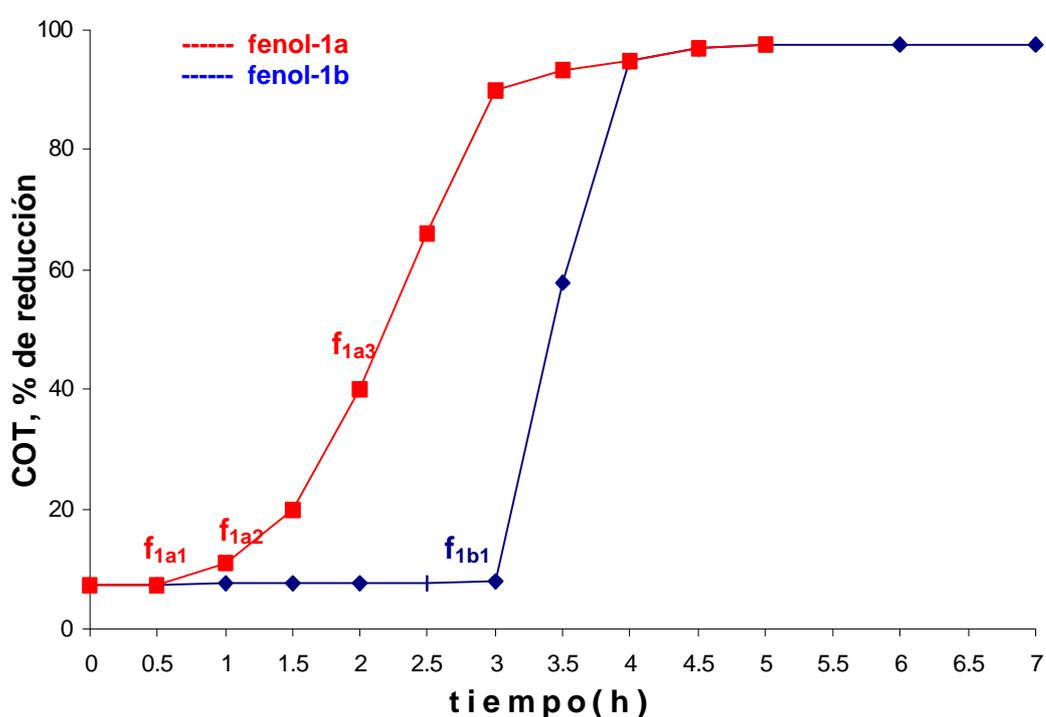
Si se observan los resultados obtenidos en ambas disoluciones, **fenol-1a** y **fenol-1b**, vemos que se alcanzó el mismo nivel de reducción del COT. Como comprobación, la disolución de **fenol-1b** a t = 5 h, se siguió iluminando durante 1 hora más (t = 6 h) sin que se produjera ningún cambio en el contenido del COT. Se agregó nuevamente Fe⁺² (0,02 g/l) y H₂O₂ (1 g/l) y se irradió durante 1 hora más (hasta t = 7 h), pero esto no mejoró el porcentaje de reducción de COT alcanzado a t = 5 h. Los resultados obtenidos del procedimiento anterior se resumen en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3.: Resultados de la reacción de fotoFenton aplicado a **fenol-1b**.

	f _{1b1}												
t (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	6	7
Fe ⁺²	0,03	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,02	-----
H ₂ O ₂	2	-----	-----	-----	-----	-----	1	-----	-----	-----	-----	1	-----
%COT	7,2	7,3	7,5	7,5	7,6	7,7	7,9	57,7	94,9	96,8	97,6	97,6	97,6

f_n = filtración, Fe⁺² y H₂O₂ = concentración en g/l, %COT = 100 * (1 - (COT/COT₀)).

Una comparación del comportamiento del COT obtenido por la aplicación de fotoFenton a las disoluciones *fenol-1a* y *fenol-1b* se puede observar en la Gráfica 6.2. De la gráfica se extrae que después de los procesos de filtración, eliminación del precipitado y renovación de los reactivos de Fe^{+2} y H_2O_2 , en ambos casos cuando la reducción del COT llega al 90-95%, el proceso no experimenta un cambio considerable, sino que se mantiene casi constante.



Gráfica 6.2. Porcentaje de COT en las disoluciones *fenol-1a* y *fenol-1b*.

En la misma gráfica se observa que el COT se estabiliza a partir de $t = 5$ h, lo cual se puede atribuir a la presencia de los polímeros disueltos (o el precipitado) que no fueron eliminados y que se formaron en ambas disoluciones, después de $t = 2$ h para *fenol-1a* y de $t = 3$ h para *fenol-1b*.

Con los resultados obtenidos anteriormente, y después de observado el comportamiento de la reducción del COT de estas disoluciones en presencia o no del precipitado en la disolución, se puede concluir que la formación de este polímero influye en la eficiencia del método de oxidación, evitando la degradación del fenol al detenerse la reducción del COT en diferentes etapas del proceso, la cual no continúa si el polímero no es retirado mediante filtración.

6.4. ACCION DE LOS INTERMEDIOS DE REACCION DEL FENOL.

Como se ha mencionado anteriormente, el catecol y la hidroquinona son compuestos intermedios de la degradación del fenol, los cuales han sido identificados en los estudios FTIR realizados a la disolución de fenol durante la reacción de fotoFenton. Con el objeto de determinar qué papel juegan los intermedios de reacción del fenol en el proceso de degradación, se realizaron estudios con disoluciones de catecol e hidroquinona a distintas concentraciones.

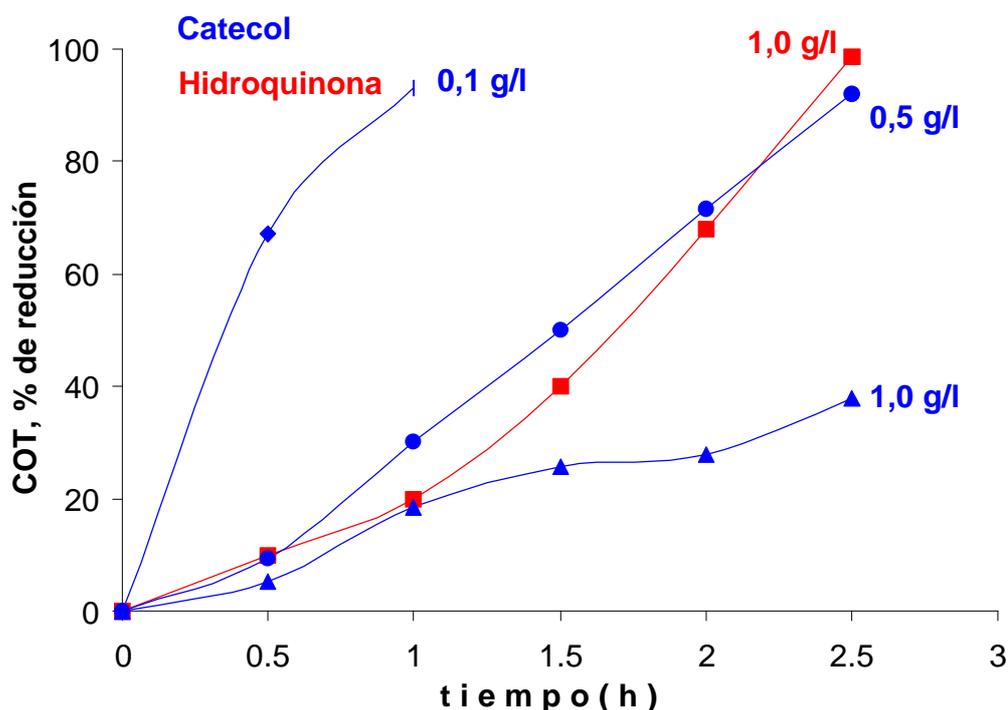
6.4.1. Tratamiento de disoluciones de catecol con fotoFenton.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la degradación de catecol utilizando la reacción de fotoFenton. Los resultados son del tratamiento de disoluciones con concentraciones de 2,5, 1, 0,5 y 0,1 g/l de COT a partir de catecol. Las condiciones utilizadas para fotoFenton⁵ fueron pH 3, 0,2 g/l de Fe⁺², 2 g/l de H₂O₂ y 3 horas de iluminación UV.

En el tratamiento de las disoluciones de 2,5, 1,0 y 0,5 g/l se observó, durante la reacción con fotoFenton, *la formación de un precipitado en la disolución de aspecto similar al obtenido en el tratamiento de las disoluciones*

⁵ Condiciones elegidas en el intervalo de concentraciones utilizadas en anteriores pruebas de fotoFenton.

de fenol, mientras que en la disolución de 0,1 g/l no se produjo precipitado alguno. Se observó en las disoluciones de 1,0, 0,5 y 0,1 g/l de catecol, que durante las primeras dos horas de reacción se alcanza la máxima reducción del COT. En la Gráfica 6.3. se presenta el porcentaje de reducción del COT de las disoluciones respecto al tiempo. No se muestra el resultado de la disolución de 2,5 g/l ya que a esta concentración no se obtuvo ninguna reducción del COT.



Gráfica 6.3. Porcentaje de reducción del COT de diferentes concentraciones de catecol (0,1, 0,5 y 1,0 g/l) e hidroquinona (1,0 g/l), al aplicar fotoFenton.

Como podemos observar en la Gráfica 6.3, a mayor concentración inicial de catecol a tratar, la velocidad de reducción del COT es menor. La mineralización de la disolución de catecol de 0,1 g/l es completa en la primera hora de reacción, sin que se observe ningún polímero en disolución, mientras que la disolución de 0,5 g/l es mineralizada en 2,5 h y la de 1,0 g/l, a 2,5 h, se redujo el COT en un 37,8%. En la Figura 6.4. se presenta el espectro FTIR de la disolución de 2,5 g/l de catecol a distintos tiempos de reacción.

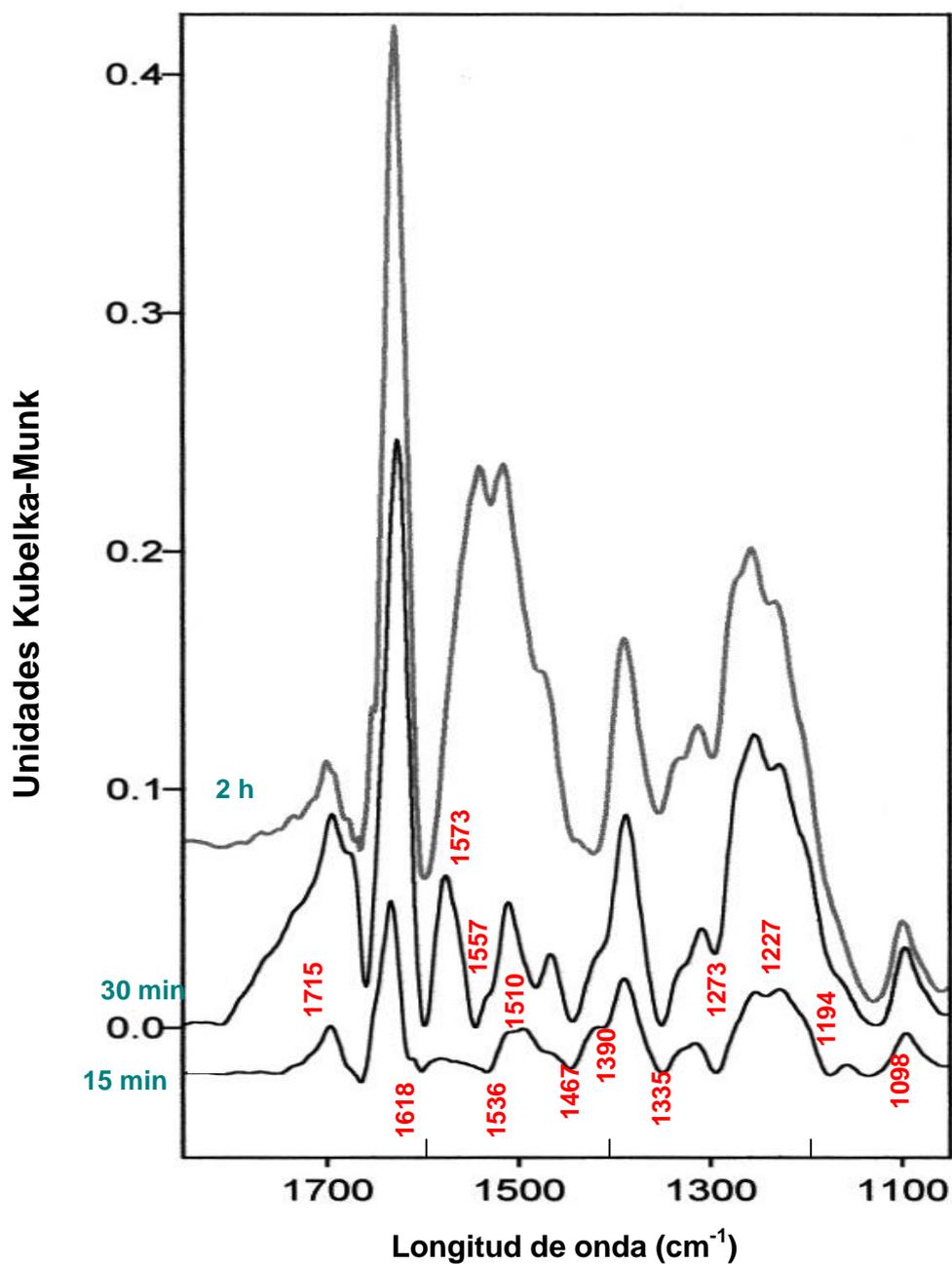


Figura 6.4. Espectro Infrarrojo de la disolución de catecol de 2,5 g/l.

En la figura anterior se pueden comparar los espectros de la disolución obtenidos a $t = 0,25$ h, 0,5 h y 2 h. Se puede observar que las bandas a 1618, 1573, 1557, 1536, 1510, 1467, 1390, 1335, 1273, 1227, 1194 y 1098 cm^{-1}

cambian progresivamente a medida que transcurre el tiempo de reacción.

Estas bandas de absorción pueden ser atribuidas a complejos de Fe^{+3} -*pirogalol* o de Fe^{+3} -*catecol* disueltos, que son producto de la interacción de la disolución con los iones de Fe^{+3} provenientes de la reacción de fotoFenton. Bandas de absorción similares fueron también observadas en los espectros obtenidos de los sólidos filtrados de las disoluciones en alta concentración de ***catecol y pirogalol*** que se presentaron en la Figura 6.3.

El espectro de la disolución de catecol obtenido a $t = 30$ min (Figura 6.4.) presenta bandas entre 1680 y 1715 cm^{-1} , las cuales pueden ser atribuidas a las tensiones que experimentan los grupos carboxílicos que se han formado en la disolución al interactuar con, el anillo aromático o con grupos alifáticos de doble enlace que se encuentran también presentes en la disolución.

6.4.2. Tratamiento de disoluciones de hidroquinona con fotoFenton.

Experiencias similares a la del catecol, fueron realizadas a disoluciones de concentración $2,5$ y $1,0$ g/l de COT a partir de hidroquinona. Las condiciones de fotoFenton fueron de pH 3, $0,2$ g/l de Fe^{+2} , 2 g/l de H_2O_2 y 3 horas de iluminación UV, similares a las utilizadas en el inciso anterior.

En la Gráfica 6.3. se presentó el comportamiento de una disolución de hidroquinona de 1 g/l. Como podemos observar, en comparación con la muestra de catecol a la misma concentración, la mineralización total se logra a $t = 2$ h.

A esta concentración, la hidroquinona no produce ningún precipitado en la disolución. En el caso de la hidroquinona a $2,5$ g/l, al aplicar fotoFenton, no se logra reducir el COT de la muestra, sin embargo se observa la formación de

un precipitado en la disolución de características similares a los obtenidos de las disoluciones de fenol y catecol en altas concentraciones.

6.5. CONCLUSIONES.

- a. El mecanismo de la degradación del fenol mediante fotoFenton en altas concentraciones, dependerá de la concentración inicial, de las características de la reacción y los intermedios de reacción que se producen y participan en la misma. Mediante los análisis FTIR, se realizaron los estudios de los productos e intermedios de reacción presentes en el tratamiento del fenol entre 1 y 5 g/l de COT.

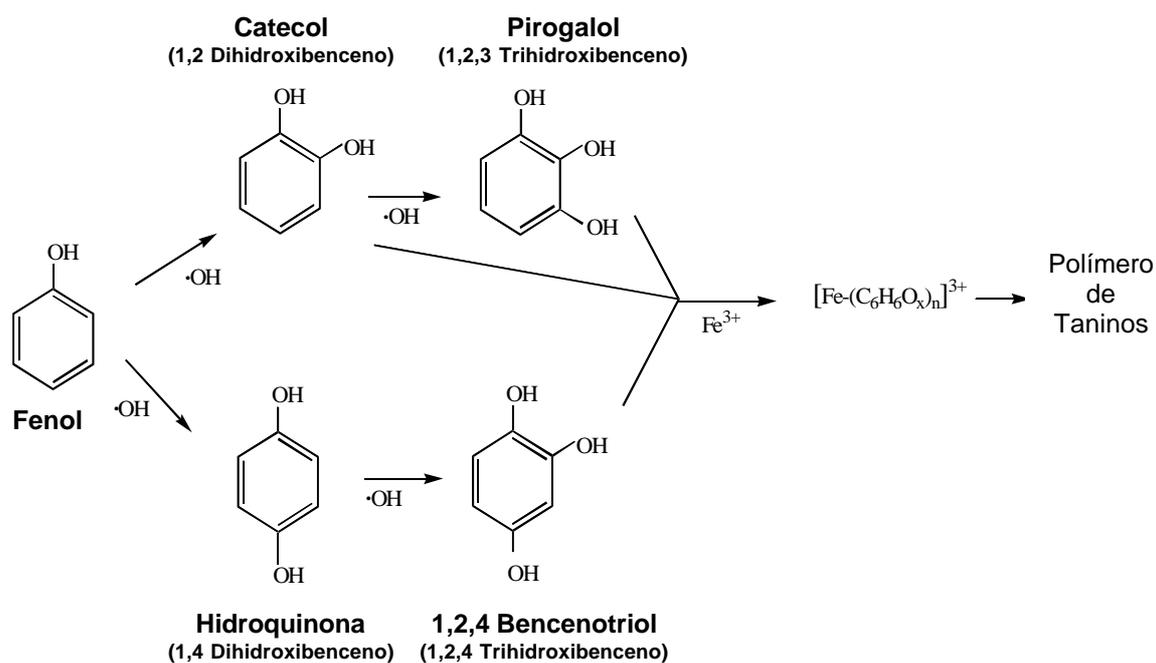


Figura 6.5. Mecanismo de la degradación del fenol en altas concentraciones con fotoFenton.

- b. Los mecanismos presentados en la Figura 6.5 se proponen como las posibles rutas de degradación del fenol, en altas concentraciones, utilizando la reacción de fotoFenton. Mediante FTIR se detectaron catecol e hidroquinona, productos intermedios de la reacción, así como pirogalol y 1,2,4 bencenotriol, productos de la degradación del catecol y la hidroquinona. Los anteriores compuestos también han sido identificados como intermedios de reacción en estudios de la degradación del fenol con fotocatalisis y TiO_2 [105, 120], lo que confirma la efectiva degradación del fenol utilizando fotoFenton.
- c. El catecol y el pirogalol pueden reaccionar con iones de Fe^{+3} dando lugar a complejos, de forma que la disminución de la concentración de los iones de Fe^{+3} libres da lugar a la reducción de la eficiencia del proceso de degradación mediante fotoFenton. *En estas condiciones, las disoluciones de catecol y pirogalol en altas concentraciones, producen precipitados poliméricos con características similares a las de los taninos.*
- d. La disminución de la eficiencia del fotoFenton, observada en la degradación de las disoluciones de fenol y catecol en altas concentraciones, puede deberse a:
- d.1. El efecto pantalla producido por la formación del sólido en la disolución, dando lugar al oscurecimiento de ésta y a la reducción de la penetración de la luz UV.
- d.2. La disminución de la concentración de Fe^{+3} en disolución, como consecuencia de la formación de complejos del metal con los intermedios de reacción.
- e. *El efecto de estos factores puede ser reversible, de forma que al ser eliminados, aumentando la dosis de H_2O_2 y/o filtrando, el COT de la disolución puede ser mineralizado en su totalidad.* Los sucesivos

volúmenes de H_2O_2 añadidos a la disolución, promueven la formación y el incremento de radicales $\cdot OH$, que participan en la degradación de los intermedios de reacción y la consecuente desaparición de los sólidos en suspensión.

- f. El mecanismo de reacción propuesto para la degradación de fenol mediante fotoFenton (Figura 6.5), nos indica que éste y sus derivados, que también se consideran compuestos tóxicos, se pueden eliminar al condensarse como polímeros. La eliminación de estos sólidos en suspensión logra que el proceso de degradación del fenol continúe hasta la completa mineralización de los derivados fenólicos remanentes en la disolución.

- g. Estos polímeros formados durante la reacción y que son retirados mediante filtración, pueden ser eliminados de distintas formas, mediante sistemas biológicos adecuados, por incineración a altas temperaturas (si se asegura la completa combustión y conversión en CO_2) o bien su vertido final de comprobarse que no son residuos tóxicos. Estas opciones formarían parte de futuras líneas de investigación para este tipo de tratamiento de residuos.

- h. Hay que destacar que la formación de estos polímeros fenólicos puede ser de interés como pretratamiento de aguas residuales industriales, al eliminar sustancias difíciles de degradar en la disolución, que al ser transformadas en sólidos o complejos, pueden ser retiradas de la disolución y destruidas.

TRATAMIENTO FOTOCATALITICO DE FENOL Y PROPILENGLICOL EN ALTAS CONCENTRACIONES MEDIANTE TiO_2/UV . REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR¹.

7. INTRODUCCION

En el capítulo anterior se hizo referencia al fenol y sus derivados como contaminantes, y la posibilidad de encontrarlos en aguas residuales industriales [284], o como residuos de laboratorios. En este sentido, han sido numerosos estudios los realizados, en los últimos años, con el objeto de establecer procedimientos efectivos para su degradación [34, 54, 79, 80, 83, 94, 100, 103, 120, 285, 286, 287]. En el caso de la degradación fotocatalítica del fenol utilizando TiO_2 , se han conseguido resultados limitados, ya que el proceso de degradación depende de la concentración inicial del contaminante. Además, se ha observado la existencia de diferentes vías de degradación de este compuesto. Una de ellas se lleva a cabo en la superficie del catalizador, situación que influye en la posibilidad de la reutilización del mismo por una posible reactivación de los sitios activos del catalizador, que está bastante relacionado con la concentración del sustrato degradado.

Se puede decir que el proceso fotocatalítico en disoluciones de bajas concentraciones, se basa principalmente en la generación de radicales O^{\bullet}_2 y posterior generación de $\bullet\text{OH}$ [111, 113] que tiene lugar en la superficie del catalizador. Debe hacerse notar que la presencia de quimisorbatos, de otras especies en bajas concentraciones en la superficie del catalizador, no afectan ni desplazan a las especies generadas (O^{\bullet}_2 y $\bullet\text{OH}$).

¹ Se basa en "High concentrated phenol and 1,2 propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis. Catalyst recovery and re-use". (2000). Applied Catalysis B: Environmental. En Prensa [157].

En el caso del tratamiento de disoluciones con altas concentraciones de contaminantes, la concentración del catalizador es una variable importante ya que pueden darse procesos de quimisorción de reactivos o productos que podrían controlar el proceso. Esto significa que muchos sustratos orgánicos son adsorbidos por el par electrón-hueco fotogenerado en el proceso fotocatalítico, directamente o a través de los intermedios de reacción producidos por la superficie del catalizador, principalmente compuestos hidroxilados [113, 208 - 210].

7.1. FOTOCATALISIS DEL FENOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES.

En este capítulo se realizaron experimentos donde se estudió la degradación del fenol, a diferentes concentraciones iniciales de COT, en un intervalo de 200 a 1000 ppm. Al mismo tiempo se estudió la influencia y la forma de interacción entre el catalizador y la disolución en el proceso de degradación. Uno de los fundamentos en los cuales se basa este estudio, es que los procesos de fotocatalisis aplicados en descontaminación, no sólo deben ocuparse de la degradación y mineralización total de los contaminantes, también deben proponer alternativas de aprovechamiento y/o destino del catalizador utilizado después de cada proceso. Es decir, debe investigarse si se puede seguir utilizando el catalizador para futuras degradaciones o si se ha inactivado, constituye una investigación de interés científico y económico.

7.1.1. Fotocatálisis de fenol a 180 ppm de COT.

Los estudios se iniciaron con concentraciones bajas de fenol (menos de 200 ppm de COT). En este caso se preparó una disolución con una concentración de 180 ppm de COT, a partir de fenol, a la cual se le aplicó fotocatalisis con

TiO₂. En las pruebas de fotocatalisis se utilizaron volúmenes de 200 ml de la disolución preparada, 2 g/l de TiO₂, pH 5, inyección con aire y 8 horas de irradiación UV.

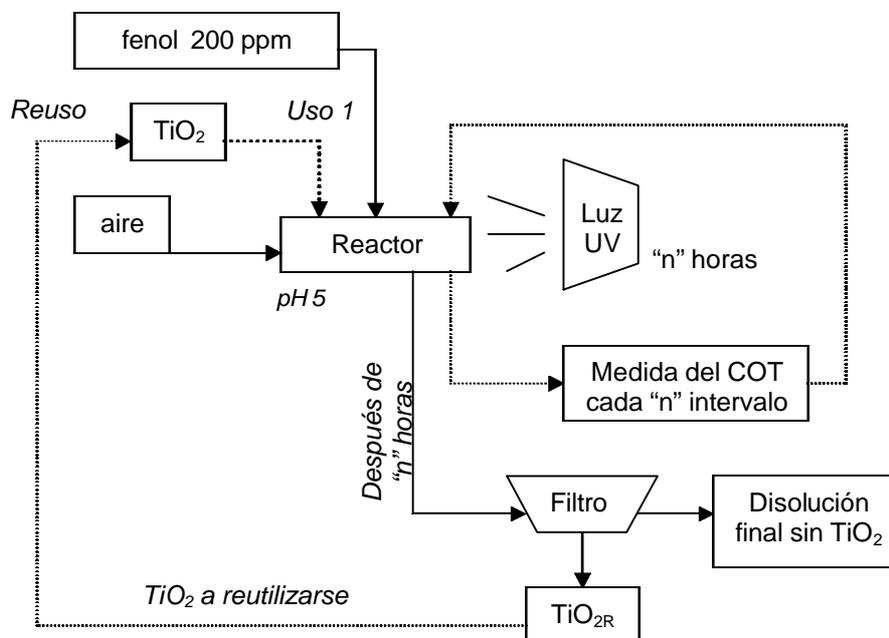


Diagrama 7.1. Reutilización del catalizador en disoluciones de 200 ppm de COT a partir de fenol.

De la primera etapa de fotocatalisis realizada, a la que se le llamó **uso 1** del catalizador, se obtuvo una reducción del COT del 98,33%, de 180 ppm a 3 ppm, equivalente a la mineralización total de la disolución de fenol.

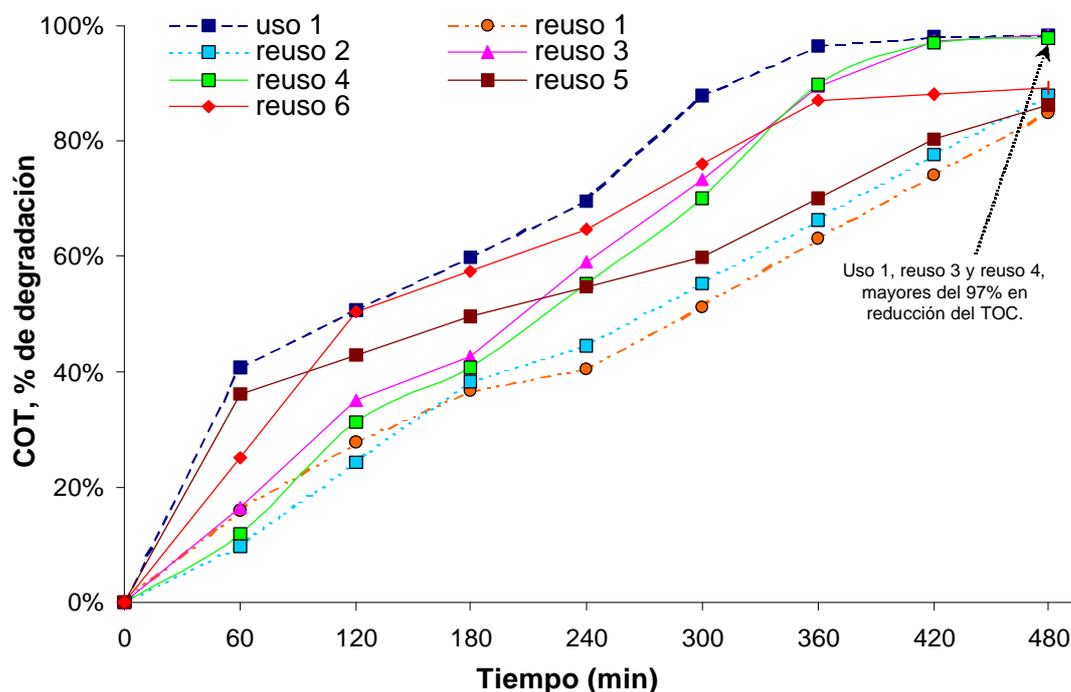
Como se observa en el Diagrama 7.1, después del **uso 1** del catalizador, la disolución final es filtrada al vacío (con filtro de 0,45 µm de celulosa) para separar el TiO₂ utilizado. El catalizador separado se deja secar a 37°C durante 45 minutos, una vez seco se redispersa en un volumen de 200 ml de la disolución de fenol de 180 ppm de COT y se aplica fotocatalisis, a las mismas condiciones de pH e irradiación UV anteriores. A esta etapa se le designa como **reuso 1**. De este último proceso se obtuvo un 84,8% de reducción del COT. Este proceso se repitió varias veces para observar si la eficiencia del

proceso en la reducción del COT disminuía con varios reusos del catalizador. Los resultados se observan en la Tabla 7.1 y Gráfica 7.1.

Tabla 7.1. Fotocatálisis de fenol a 180 ppm de COT, uso 1 y reusos del TiO_2

		fenol	uso 1	reuso 1	reuso 2	reuso 3	reuso 4	reuso 5	reuso 6
muestra	t min	ppm COT	% COT	% COT	% COT	% COT	% COT	% COT	% COT
Inicial	0	179,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	60	106,6	40,58	15,91	9,75	16,48	11,77	36,1	25,15
2	120	88,45	50,73	27,70	24,02	34,09	31,30	42,83	50,30
3	180	72,24	59,70	36,50	38,20	42,69	40,66	49,54	57,46
4	240	54,58	69,60	40,37	44,36	58,93	55,33	54,71	64,62
5	300	21,61	87,96	51,31	55,34	73,22	70,01	59,87	75,90
6	360	6,21	96,54	63,13	66,31	89,43	89,65	70,05	87,18
7	420	3,43	98,09	74,21	77,67	97,30	96,97	80,23	88,18
8	480	3,00	98,33	84,80	87,89	98,39	97,77	86,14	89,18

- *% COT = porcentaje de reducción del COT respecto el valor inicial
- **reuso "n" = uso del catalizador (TiO_2), "n" veces sin ningún tratamiento previo.



Gráfica 7.1. Fotocatálisis de fenol a 180 ppm de COT, reuso del TiO_2 .

De los resultados anteriores, se deduce que el catalizador después de varios reusos no disminuye la eficiencia del proceso de forma importante, pues

entre los 6 reusos se produjo en promedio un 90,69% de reducción el COT, solo un 7,63% menos que el resultado obtenido en el **uso 1₂₀₀**. Esto significa que el catalizador, simplemente filtrándolo, secándolo y volviéndolo a utilizar, no pierde su capacidad fotocatalítica en disoluciones de fenol de menos de 200 ppm de COT.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de realizar la misma experimentación anterior, con disoluciones en las que la concentración de fenol es mayor.

7.1.2. Fotocatálisis de fenol a 800 ppm de COT.

A un volumen de 200 ml de esta disolución se le aplicó fotocatalisis, equivalente al uso 1 del catalizador a las mismas condiciones del inciso 7.1.1, siguiendo el procedimiento del Diagrama 7.1, variando las horas de irradiación UV de 8 a 10 horas. Los resultados del **uso 1₈₀₀** se resumen en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. *Fotocatálisis de fenol a 800 ppm de COT (uso 1 de TiO₂).*

Muestra	t (min)	CT	CI	COT	pH	COT, % reducción
inicial	0	821,3	5,086	816,21	4,7	0.00%
1	60	758,5	5,077	753,2	5,19	7,69%
2	120	751,2	5,514	745,69	4,68	8,64%
3	180	718,4	5,32	713,08	5,18	12,64%
4	240	715,3	5,375	709,93	4,43	13,02%
5	300	705,2	6,166	699,03	5,19	14,36%
6	360	692,7	6,082	686,62	4,42	15,88%
7	420	658,2	4,723	653,48	5,27	19,94%
8	480	647,7	4,459	643,24	5,25	21,19%
9	540	583,5	4,687	578,81	5,32	29,09%
10	600	574,1	4,91	569,19	5,31	30,26%

De esta prueba, se obtuvo una reducción del COT no mayor del 30,26 % (de 816 a 569 ppm), si se comparan los resultados obtenidos con los de la

Tabla 7.1 se puede decir que a medida que aumenta la concentración de fenol, la eficiencia del proceso de fotocátalisis, utilizando la misma concentración de TiO_2 (2 g/l), disminuye, situación que puede atribuirse a factores como:

- Que la concentración de TiO_2 utilizada, no sea la adecuada para obtener la mayor reducción del COT.
- O bien, que la naturaleza del compuesto químico y los intermedios de reacción que se generan en el proceso, impidan la degradación de la disolución.

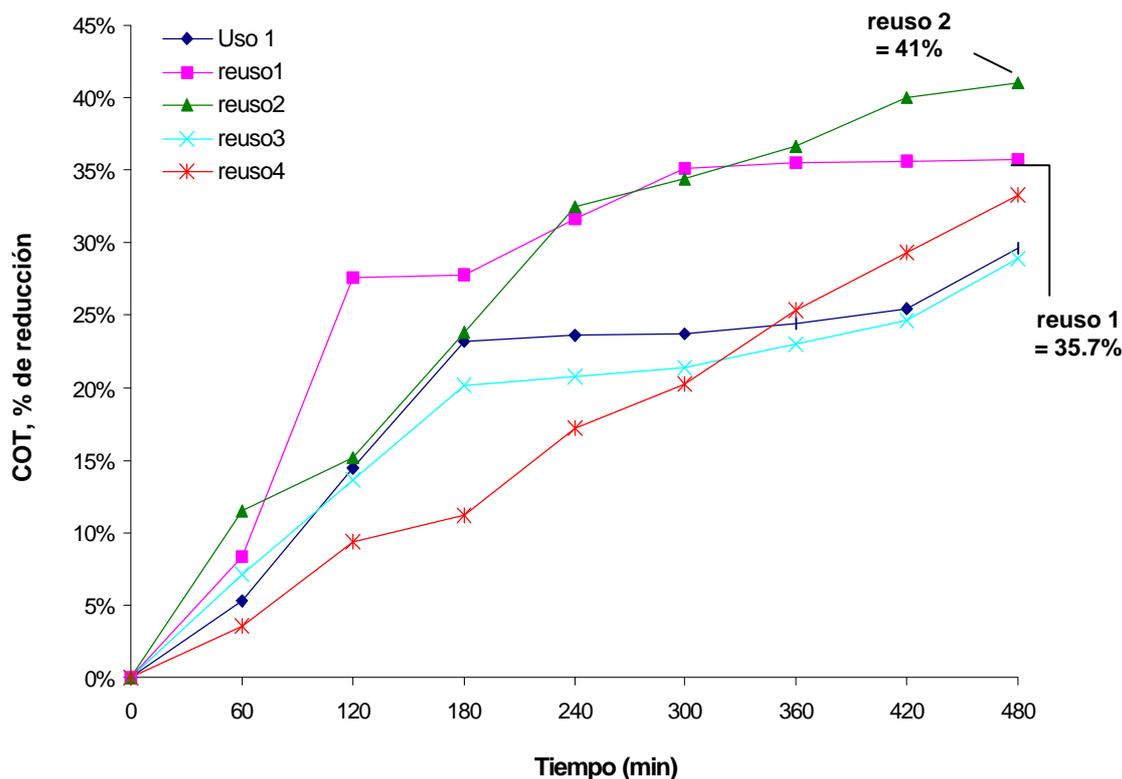
En función de lo anterior, se realizaron varias pruebas utilizando distintas concentraciones de TiO_2 en la fotocátalisis de la disolución de 800 ppm de COT. Para ello se utilizó un volumen de 100 ml de la disolución de fenol y las mismas condiciones de fotocátalisis hasta ahora utilizadas (pH 5 y 5 h UV). Las concentraciones de TiO_2 fueron de 0,1, 0,2, 0,5, 0,7, 1,0, 1,5 y 2,0 g/l, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. *Porcentaje de reducción del COT de una disolución de fenol a 800 ppm utilizando distintas concentraciones de catalizador.*

g/l de TiO_2	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0
% Reducción COT	18,62	21,3	20,2	22,16	30,83	30,76	30,08	30,26

Como se observa, los porcentajes de reducción del COT entre 0,7 y 2,0 g/l de catalizador son muy similares. Además, el valor obtenido con 2,0 g/l de TiO_2 es reproducible tal como se observa en la Tabla 7.2, por lo que se establece esta concentración como la más adecuada, para la prueba de fotocátalisis de la disolución de fenol a 800 ppm. De la misma manera que la disolución de fenol a 200 ppm, se procederá a determinar la capacidad del catalizador de ser reutilizado en las disoluciones de 800 ppm de COT.

Para lo anterior, se aplicó el mismo procedimiento de reutilización del catalizador (Diagrama 7.1) haciendo 4 reusos del mismo. En estas pruebas se utilizaron volúmenes de 100 ml de la disolución y las mismas condiciones de la fotocátalisis utilizadas (pH = 5, 2 g/l de TiO_2) en 8 horas de irradiación UV. Los resultados se muestran en la Gráfica 7.2.



Gráfica 7.2. Reutilización del TiO_2 en fotocátalisis de fenol (800 ppm de COT).

Con los resultados obtenidos se observa que la reducción del COT oscila en el intervalo del 28% al 41% en 1 uso y 4 reusos del catalizador, que equivale al 34% en promedio de todas las pruebas. *Es importante resaltar la presencia de un cambio de coloración (marrón) en la superficie del catalizador al final de cada proceso de fotocátalisis.*

La aplicación de la fotocátalisis con TiO_2 en la degradación de disoluciones de fenol a 200 y 800 ppm de COT, ha sido con el objeto de

determinar el comportamiento del catalizador en la reducción del COT, al ser reutilizado sin ningún tipo de tratamiento ni modificación. En el caso de la disolución de 200 ppm de COT se obtenía una mineralización casi total, sin embargo, en el caso de la disolución de 800 ppm, la “*disolución final libre de TiO₂*” contiene alrededor del 70% de COT, que sigue siendo una concentración elevada. La siguiente prueba consistirá en reutilizar el catalizador (de color marrón) en la fotocatalisis de la disolución filtrada.

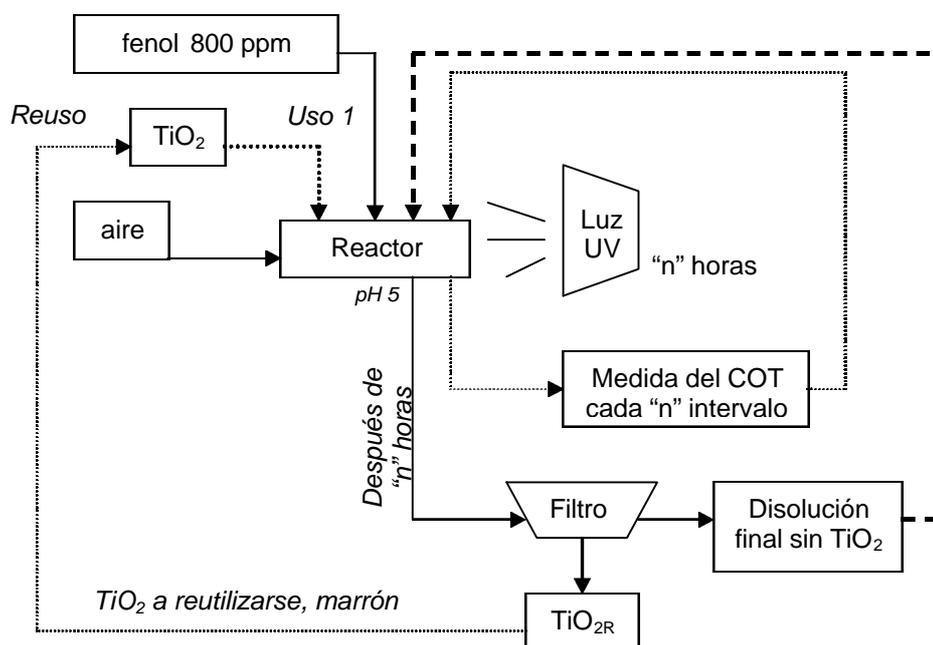


Diagrama 7.2. Reutilización del catalizador en la disolución final sin TiO_2 de la disolución de 800 ppm de COT a partir de fenol.

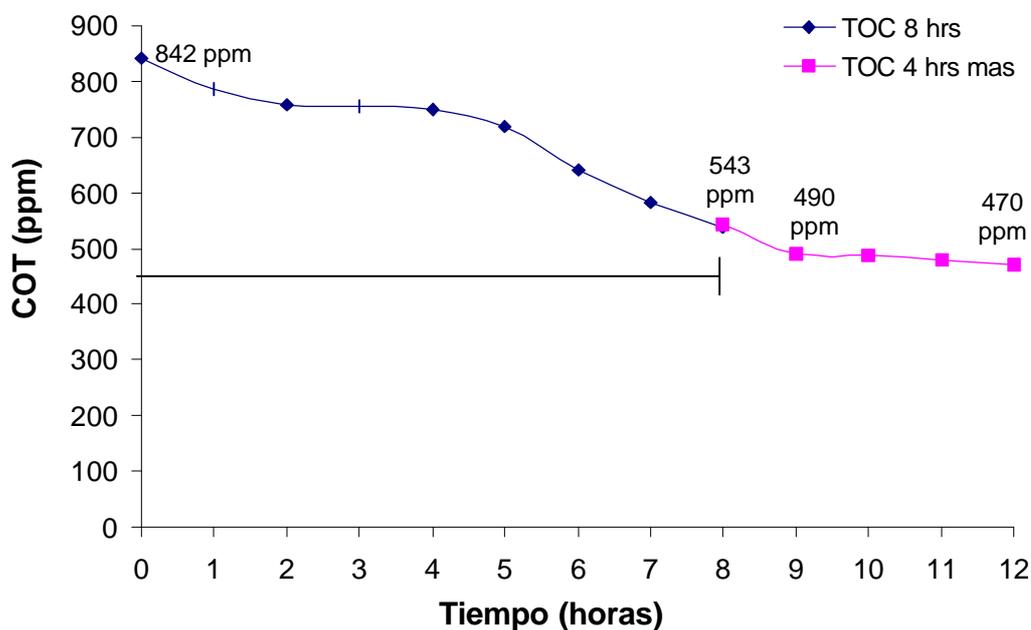
En el Diagrama 7.2, se puede observar el procedimiento utilizado para la fotocatalisis (2 g/l de TiO_2 , pH 5) de una disolución de fenol de 840 ppm de COT, en 8 horas de irradiación UV. Después del **uso 1** del catalizador se obtuvo un 36,24% de reducción del COT (de 842 ppm a 543 ppm). Al final del proceso se filtró la disolución y se separó el TiO_2 (marrón). El catalizador se dejó secar, y una vez seco se redispersó en la disolución filtrada (**reuso 1**), iluminándose con luz UV durante 4 horas.

Tabla 7.4. Resultados del reuso del TiO_2 en la disolución degradada de fenol.

Muestra	t (min)	CT	CI	COT	pH	COT, % de reducción
0	0	550,97	7,27	543,7	5,3	0,00%
1	60	498,44	7,651	490,79	5,02	9,73%
2	120	497,33	9,038	488,29	4,87	10,19%
3	180	488,97	9,158	479,81	4,79	11,75%
4	240	479,23	8,29	470,94	4,85	13,38%

* $1-(COT/COT_0)$.

En la Gráfica 7.3. se observan dos trayectos, **color azul** para el uso 1 del catalizador (8 horas UV), y **color violeta** para el reuso 1 del catalizador durante 4 horas, como se describió antes. Se observa que el trayecto violeta, durante la primera hora de irradiación (de 8 h a 9 h) el COT disminuye un 9,73%, y durante las siguientes 3 horas (de 9 h a 12 h) solo se produce un 3,65%, para una reducción total de 13,38%.



Gráfica 7.3. Fotocatálisis con TiO_2 -marrón de la disolución de fenol-a.

De forma global, con los resultados obtenidos, se puede decir que la reacción y el catalizador han llegado a un punto, después de la irradiación, en

el cual la disminución del COT se detiene, quizá porque las propiedades del catalizador variaron o por la aparición de sustancias difícilmente degradables.

Con los resultados obtenidos hasta aquí, puede decirse que la fotocatalisis con TiO_2 de fenol en bajas concentraciones (menos de 200 ppm de COT), logra la mineralización total en 8 horas de reacción, mientras que la fotocatalisis de altas concentraciones de fenol (hasta 800 ppm de COT) reduce 1/3 del COT en el mismo tiempo. Los siguientes estudios se centraron en obtener la mineralización total de la disolución de fenol (800 ppm), por lo que se evaluó:

- El cambio de catalizador (reemplazo del catalizador usado por una porción nueva) en la solución degradada, realizando varias etapas de fotocatalisis hasta llegar a la degradación total.
- La aplicación de un tratamiento al catalizador, de forma que pueda seguir siendo utilizado hasta obtener la degradación total de la disolución.

En el caso de reemplazar el TiO_2 usado por una porción nueva, la posibilidad de obtener un residuo por acumulación del catalizador debe considerarse. Es por eso que es importante obtener el máximo rendimiento del catalizador antes de ser descartado definitivamente. Ya hemos visto que el catalizador puede ser reutilizado varias veces, obteniendo los mismos resultados de reducción del COT de disoluciones nuevas de fenol en bajas concentraciones. En el caso de disoluciones de alta concentración, llega a un punto en que la reacción se estabiliza. Es en este caso donde se considera aplicar algún tratamiento al catalizador usado, intentando mejorar el rendimiento del proceso de degradación, o al menos, evitando que se reduzca.

La reutilización y/o regeneración del catalizador en procesos fotocatalíticos es importante, a nivel de proceso (rendimiento máximo), a nivel económico (ahorro de reactivos) y a nivel ambiental principalmente. Sin embargo la

optimización del uso del catalizador dependerá de las propiedades físicas y químicas de éste, de su estructura, de las propiedades de los compuestos sobre los cuales es utilizado, etc. [150], factores que deben ser tomados en cuenta para obtener resultados óptimos.

7.2. LAVADO DEL CATALIZADOR PARA SU REUTILIZACION.

Con el objetivo de buscar un tratamiento que permita regenerar el catalizador, una vez ha quedado desactivado, se realizaron distintas pruebas de degradación fotocatalítica (2,0 g/l de TiO_2 , pH 5, 5 hr UV) de disoluciones de fenol en concentraciones de 0,2, 0,5 y 1,0 g/l aproximadamente. El proceso se basa también en el Diagrama 7.2. para cada una de las disoluciones de fenol a tratar. A la “*disolución final libre de TiO_2* ” obtenida después del **uso 1** del catalizador, se le llamará ***disolución-a***.

Las reducciones del COT de cada una de las disoluciones de fenol, después del primer uso del catalizador (5 horas de proceso), fueron del 58% para la de 0,2 g/l (de 209 – 87 ppm), del 20,47% para la de 0,5 g/l (de 459 – 365 ppm) y de 20,2% para la de 1,0 g/l de fenol (de 1066 – 850 ppm), resultados que se observan en la Tabla 7.5.

Como se observa en la Tabla 7.5 la disolución de fenol de 0,2 g/l no alcanza a mineralizarse totalmente. En el caso de las disoluciones de 0,5 y 1,0 g/l de fenol se observa que, a parte de la baja reducción del COT obtenida, el catalizador adquiere un color marrón, como ya se ha hecho mención en secciones anteriores de este capítulo.

Tabla 7.5. Medida del COT y concentración de fenol de disoluciones de fenol, a distintas concentraciones, tratadas con fotocátalisis y TiO₂.

Tiempo (horas)	Fenol 0,2 g/l	Fenol 0,5 g/l	Fenol 1,0 g/l	Medida del COT 0,2 g/l	Medida del COT 0,5 g/l	Medida del COT 1,0 g/l
0	195	462	1000	209	459	1066
1	134	408	741	215	450	992
3	55	356	605	141	398	950
5	23	290	528	87	365	850
10	0 ²	202	482	3 ³	313	682
15		170	304	(98,5%)	250	536
20		30	187		185	412
25		0 ²	98		4 ³	338
30			26		(> 99%)	145
35			12			86
40			0 ²			7 ³

(>99%)

- la zona gris corresponde al 1er uso del catalizador, cada 5 horas significa un reuso del TiO₂.

Para poder reutilizar el catalizador se procedió a eliminar la coloración marrón mediante el “**lavado del catalizador**”.

El “*lavado del catalizador*” consiste en filtrar el TiO₂ utilizado en las disoluciones de fenol después de cada proceso de fotocátalisis, posteriormente es colocado en 200 ml de agua limpia, se le inyecta aire y durante 4 horas⁴ se irradia con luz UV. Pasado este tiempo, el TiO₂ no presenta la coloración marrón que adquirió en los procesos de degradación, se procede a filtrar el catalizador limpio y se seca durante 30 minutos en un horno a 37°C. El agua de lavado que se obtiene de la filtración se reserva para seguirla utilizando en los siguientes procesos de lavado. Una vez lavado el catalizador, se vuelve a

² El método HPLC estaba programado para detectar un mínimo de 5 ppm de fenol en la muestra.

³ Debe notarse que aunque el fenol desaparece, la medida del COT aún da valores que no son cero, esto se debe a la presencia de intermedios de reacción no degradados. Por estos resultados se hace interesante realizar estudios de toxicidad para determinar a partir de qué momento ya no es tóxica la disolución y quizá decidir parar la reacción, puede que no sea necesario llegar a la mineralización total.

⁴ También se utilizaron 2 y 3 h de lavado con UV, pero al utilizar el catalizador lavado en la solución degradada, los resultados fueron menos efectivos que los obtenidos usando 4 h.

añadir a la disolución de fenol (o disolución a), y se aplica tratamiento fotocatalítico durante 5 h.

En el Diagrama 7.3 se muestra el procedimiento de fotocatalisis para cada una de las disoluciones de fenol en estudio y el proceso de lavado del catalizador.

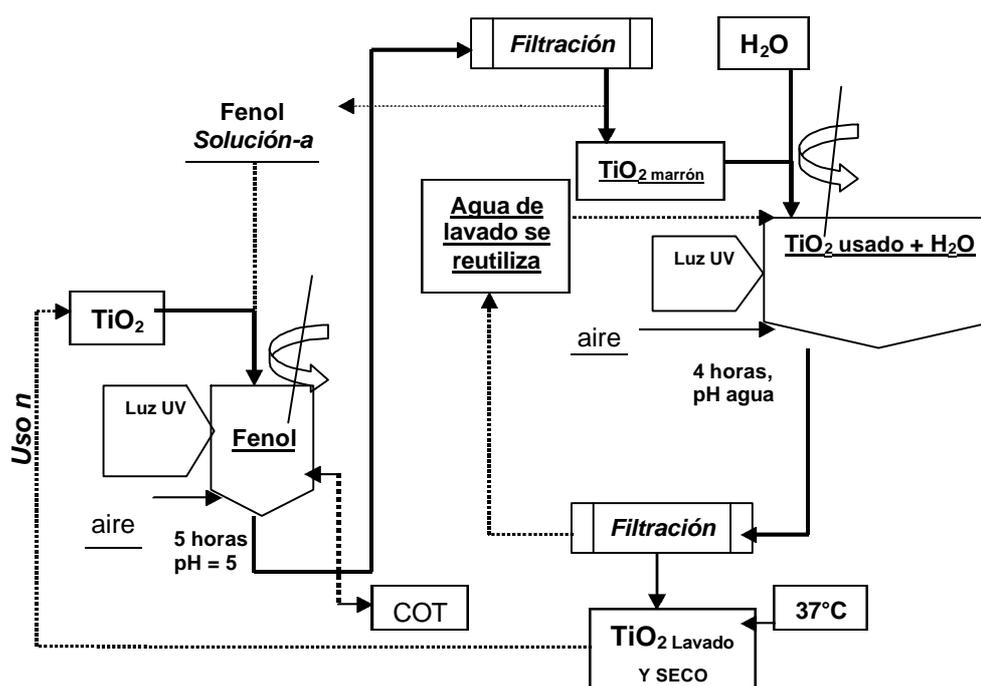


Diagrama 7.3. Proceso de degradación de disoluciones de fenol y lavado del catalizador.

El procedimiento de *lavado del catalizador* y su *reutilización* en la degradación del fenol, se repite cuantas veces sea necesario hasta alcanzar la mineralización total de la disolución y la eliminación del fenol. En este sentido, otro de los métodos analíticos utilizados para monitorizar el proceso de degradación del fenol, fue la cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Se utilizó un HPLC Varian 9010/9001 equipado con un detector UV-Visible de longitud de onda variable 9050, una columna de fase reversa (C18) marca Zorbax ODS de 5 μm (Jones Chromatography) y como la fase móvil esta

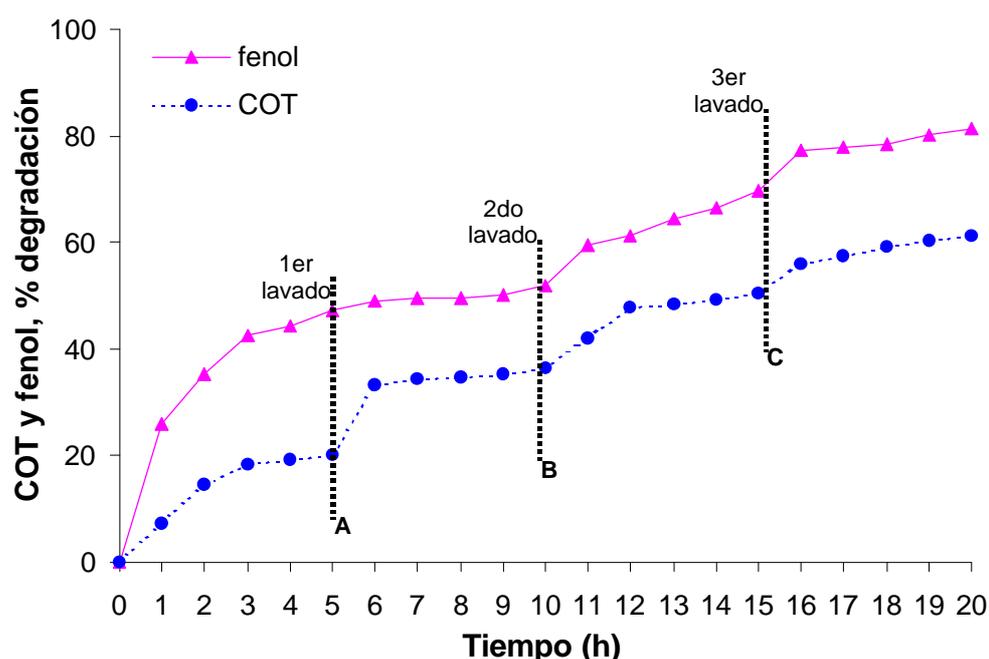
compuesta por 79% de agua, 20% de acetonitrilo y 1% de ácido acético. Las muestras que se tomaban durante el proceso para la medida del COT, también fueron analizadas por HPLC, determinando la concentración de fenol remanente en la disolución. Estos datos fueron tabulados en la Tabla 7.5 presentada anteriormente, observándose la concentración de COT y del fenol de las disoluciones de 0,2, 0,5 y 1,0 g/l de fenol durante la fotocatalisis de las disoluciones hasta lograr, en combinación con los lavados del catalizador, la degradación del fenol. Con los resultados obtenidos de estas pruebas, se determinó que para lograr la mineralización casi total de las disoluciones de fenol, se realizaron varios procesos de fotocatalisis y de lavado del catalizador.

En el caso de la disolución de 200 ppm, se alcanzó un 88% de reducción de la concentración de fenol en 5 horas de fotocatalisis, mientras que el COT alcanzaba un 58% de reducción. Al aplicar el procedimiento de lavado del catalizador, el fenol desaparece totalmente. Haciendo una comparación entre las disoluciones, se observa que la de 0,5 g/l de fenol disminuyó un 37,2%, mientras que el COT redujo un 20,4%; situación similar se observó para la de 1,0 g/l de fenol, la cual disminuyó un 47,2%, mientras que el COT un 20,2%. Se observa que a medida que aumenta la concentración del fenol, será requerida mayor cantidad de ciclos de fotocatalisis y lavados del catalizador para la mineralización total del fenol.

Por ejemplo, para la disolución de 0,5 g/l fueron necesarias 5 etapas de fotocatalisis y 4 lavados del catalizador para lograr la degradación total del fenol, equivalente a 25 horas de proceso (41 horas de UV utilizadas). El mismo análisis podemos realizar en la disolución de 1,0 g/l de fenol.

Otro de los aspectos importantes a destacar es la diferencia entre la medida del COT y el fenol durante el proceso, la cual se atribuye a la presencia de intermedios de reacción propios de la descomposición del fenol, tales como hidroquinona, catecol y pirogalol [34, 105, 120]. Dichos compuestos se

identificaron por HPLC en bajas concentraciones de fenol (0,2 g/l y 0,5 g/l), en cambio, en concentraciones de 1,0 g/l no se encontraron los mismos compuestos, pero sí pequeñas concentraciones de hidroquinona y compuestos alifáticos, como el ácido maleico, situación que se discute más adelante. Ahora nos centraremos en la disolución de fenol de 1,0 g/l, y el efecto del lavado del catalizador en la reducción del fenol y del COT.



Gráfica 7.4. Fotocatálisis con TiO_2 de una disolución de 1,0 g/l de fenol, efecto del lavado del catalizador.

Analizando el comportamiento del fenol en la Gráfica 7.4, se observa que en el trayecto “0 - A”, las primeras 5 horas de fotocatálisis (uso 1 del TiO_2) el COT se reduce en un 20,2%. Cumplidas las 5 horas, se procede al lavado del catalizador⁵ (reuso 1) para continuar con la degradación de la **disolución-a** obtenida con el TiO_2 lavado. Durante las siguientes 5 horas ($t = 10$), en el trayecto “A - B” el COT se reduce un 16% (de 20% a 36%).

⁵ Ver el procedimiento de lavado en el Diagrama 7.3.

Luego se repite el mismo procedimiento de separación, lavado y reutilización del catalizador (reuso 2), para aplicar la fotocatalisis a la disolución filtrada. En el trayecto “**B – C**” las variaciones del COT y del fenol siguieron en aumento, en el caso del COT se paso del 36% al 49%. En los reusos del 3 al 7 del catalizador (de 20 h a 40 h de reacción), se alcanza la degradación total del fenol, desapareciendo antes de las 40 horas, y la reducción del COT alcanza un 99% de reducción.

El cambio de color de la superficie del catalizador sugirió la aplicación del lavado del catalizador, y de esta forma se observó que es posible obtener la degradación casi total del fenol por vía catalítica. Esta situación supone la influencia de intermedios quimisorbidos en la superficie del catalizador, por lo que se procedió a realizar los estudios siguientes.

7.3. ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR.

Como se ha visto, la degradación fotocatalítica con TiO_2 del fenol da resultados razonablemente aceptables en función de la concentración inicial de éste, además de que la superficie del catalizador juega un papel importante en la degradación. Varios autores han descrito que el proceso fotocatalítico, se sustenta principalmente en la generación de los radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$ y $\bullet\text{OH}$ [111, 113] que se producen principalmente en la superficie del catalizador, sin embargo debe considerarse que la alta concentración y la quimisorción del fenol y los subproductos de la reacción, pueden afectar la capacidad del catalizador en el proceso fotocatalítico [157]. Además debe considerarse que la presencia de sustratos orgánicos, adsorbidos en la superficie del catalizador, pueden competir con los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilo [208 - 210].

El estudio de la superficie del catalizador mediante FTIR, técnica ampliamente utilizada por investigadores en régimen gas-sólido simulando el

estado real líquido-sólido [163 - 165, 168, 288, 289], reveló la posible presencia de derivados alifáticos. En la Figura 7.1 se presentan los espectros obtenidos del análisis de la superficie del TiO_2 utilizado en la fotocatalisis de una disolución de fenol de 1,0 g/l (Tabla 7.5 y Gráfica 7.4).

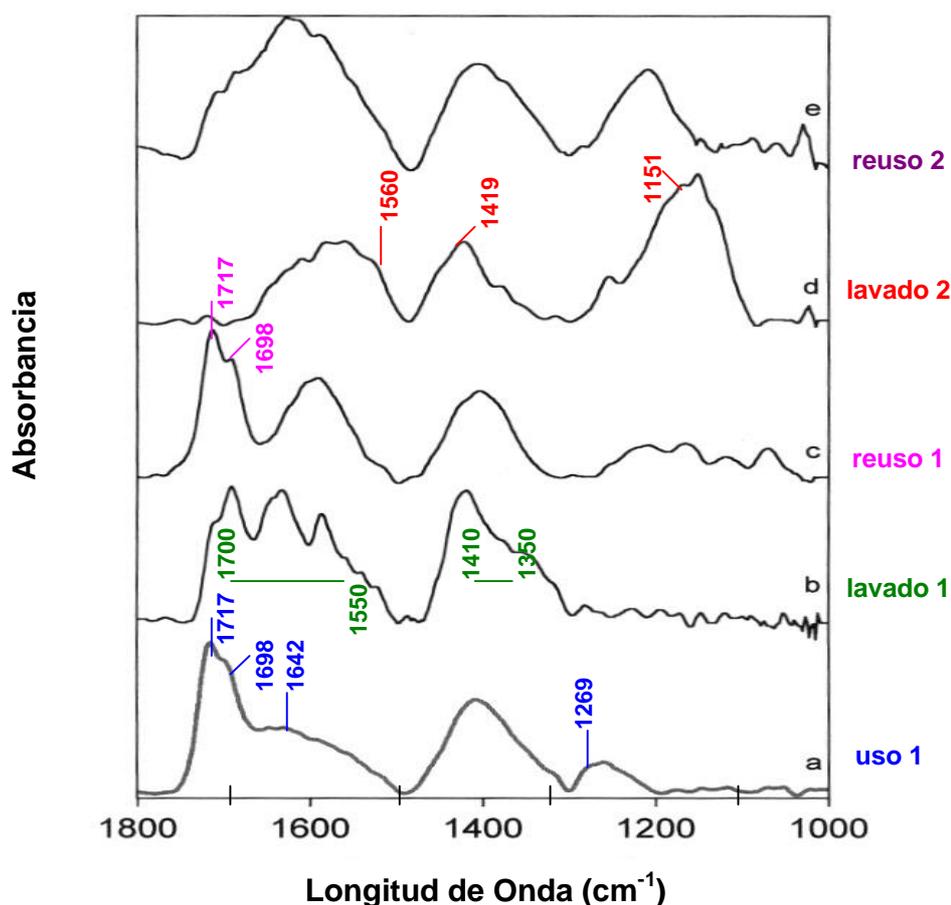


Figura 7.1. Espectros del TiO_2 , durante la degradación del fenol a 1,0 g/l.

En la Figura 7.1, se muestra el espectro “a” **uso 1** que corresponde a la superficie del catalizador después de 5 horas de reacción, donde se observan bandas a 1717, 1698 con un hombro centrado a 1642 y 1269 cm^{-1} .

Después de que el catalizador es filtrado, sumergido en agua e iluminado (proceso de lavado), se obtiene un espectro bastante diferente

(espectro **“b” lavado 1**) con bandas en la región entre 1700 y 1550 cm^{-1} que están bien definidas, además de una banda ancha entre 1350 y 1410 cm^{-1} .

Cuando el catalizador, después de lavado, es utilizado en un nuevo proceso de fotocatalisis (10 horas de reacción en total), el espectro obtenido del catalizador (espectro **“c” reuso 1**) es muy semejante al obtenido durante las primeras 5 horas en reacción (espectro **“a” uso 1**). Las bandas a 1717 y 1698 cm^{-1} pueden ser atribuidas a las vibraciones de moléculas de carbono de ácidos carboxílicos quimisorbidos y no disociados semejantes a los resumidos en Tabla 7.6 [290, 291].

Tabla 7.6. Valores de las regiones espectrales de compuestos que contienen moléculas C=O.

Compuesto	C=O, regiones espectrales (cm^{-1})
Formiatos	1725 -1720
Ácido Carboxílico dimérico	1720 -1680
Carbomatos	1740 -1683

Bandas semejantes a las anteriores han sido observadas en la degradación fotocatalítica del ácido fórmico (**Figura 7.2, espectro “a”**). En ese espectro las bandas entre 1590-1100 cm^{-1} son principalmente atribuidas a especies formiato y ortoformiato [290, 291].

Siguiendo con el fenol (1,0 g/l), después que el TiO_2 es filtrado y lavado por segunda vez (espectro **“d”, lavado 2**), se observan principalmente bandas a 1560 y 1419 cm^{-1} que se pueden atribuir a vibraciones simétricas y asimétricas de grupos COO- [290, 291], además de una banda a 1151 cm^{-1} .

En el segundo reuso del catalizador (espectro **“e” reuso 2**), el espectro obtenido después de 15 horas en reacción, muestra solamente bandas que corresponden a formiatos y ortoformiatos.

7.3.1. Efecto del lavado del TiO₂ en la degradación del fenol.

Retomando los espectros observados en la Figura 7.1, parece ser que el lavado del catalizador favorece la reestructuración de las especies presentes en su superficie. Esto puede deducirse de la presencia de especies del tipo ortoformiato que se produjeron después del proceso de lavado, y podría ocurrir que las especies tipo formiato reaccionaran con las moléculas de fenol en la superficie del catalizador. Para comprobar lo anterior, se realizó el análisis FTIR de la superficie del TiO₂ utilizado en la degradación fotocatalítica del ácido fórmico.

En la Figura 7.2, las bandas del espectro señaladas como **“a” (TiO₂ del ácido fórmico)** corresponden al análisis de la superficie del TiO₂ utilizado en la degradación fotocatalítica de una disolución de ácido fórmico con una concentración inicial de 0,1 g/l. Las bandas obtenidas demuestran comportamientos típicos de las vibraciones de moléculas de carbono del ácido fórmico quimisorbido y las especies formiato. Con el objeto de confirmar si las especies formiato interactúan con el fenol en el proceso fotocatalítico, se filtró la disolución del ácido fórmico y se separó el TiO₂, el cual fue suspendido en una disolución de 1,0 g/l de fenol, durante 1 hora en ausencia de luz, luego se filtró la disolución y se analizó el catalizador con FTIR.

En la Figura 7.2, se puede observar el espectro del experimento anterior, distinguido como **“b” (TiO₂ fórmico-fenol)**, en el cual desaparecen las bandas del ácido fórmico y de las especies tipo formiato, sin embargo se generan bandas a 1715, 1692, 1643, 1634, 1577, 1416, 1394, 1347, 1330, 1286 y 1130 cm⁻¹, que podrían ser atribuidas a ácidos benzoicos hidroxilados [292]. Con los resultados obtenidos se puede decir que la interacción entre las especies formiato adsorbidas en la superficie del catalizador y el fenol presente en la disolución, tiene lugar durante la degradación fotocatalítica del fenol.

Esta interacción puede ser la explicación de la diferencia entre los porcentajes de reducción del COT obtenidos en la degradación de disoluciones de fenol de 1,0 g/l, principalmente al reutilizar el TiO_2 varias veces, como ya se observó en secciones anteriores.

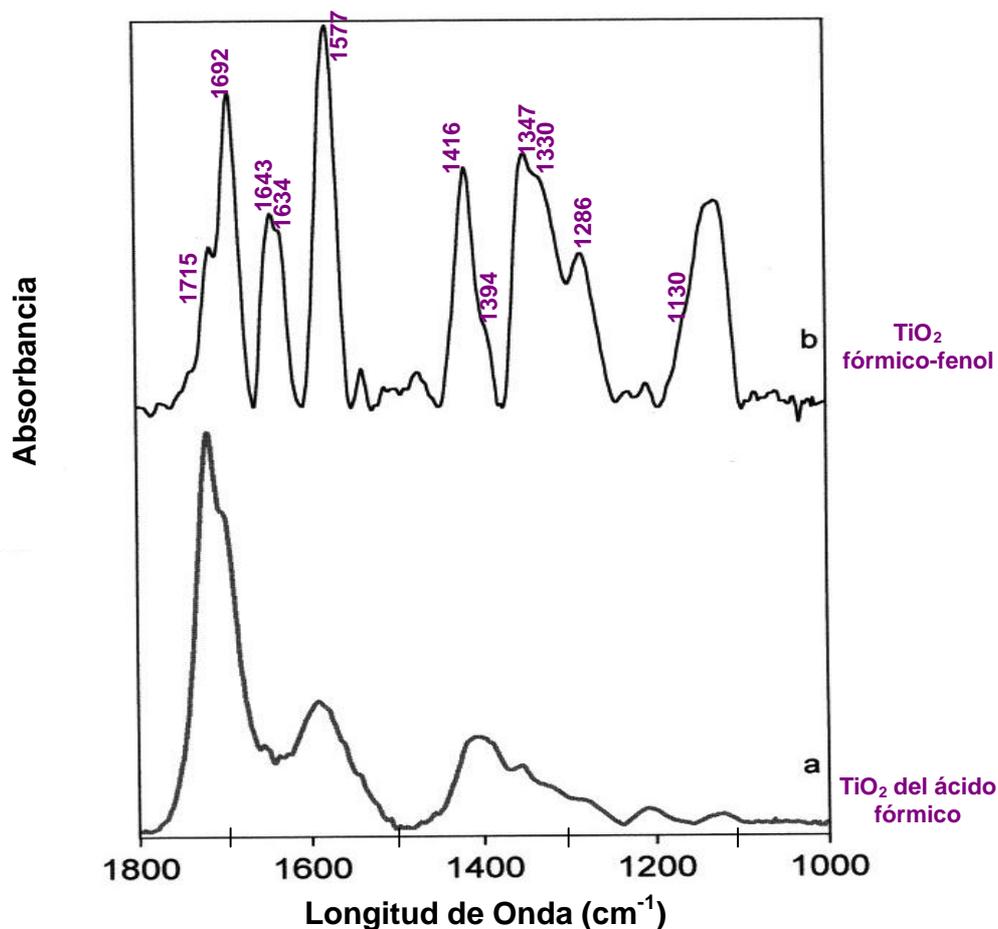


Figura 7.2. Espectros de la superficie del TiO_2 en experimentos con ácido fórmico y fenol.

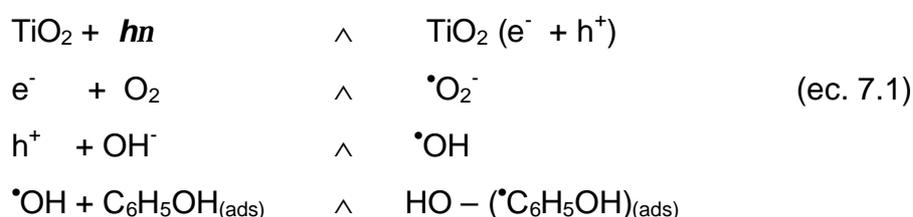
El mecanismo de la degradación del fenol en altas concentraciones (1,0 g/l) es distinto al observado en bajas concentraciones (0,2 g/l). Esto se diferenció con los análisis de HPLC realizados en los cuales no fueron identificados ni catecol ni pirogalol en el tratamiento de disoluciones de alta concentración, sin embargo estos compuestos sí fueron identificados en el

tratamiento de disoluciones de baja concentración, encontrando adicionalmente bajas concentraciones de hidroquinona. *Con lo anterior, se evidencia que a bajas concentraciones predomina la degradación en la disolución, debido a la difusión de los $\cdot\text{OH}$ generados hacia el seno de la disolución. En altas concentraciones, la presencia de gran cantidad de moléculas adsorbidas da lugar a que después del primer reuso del catalizador, se produzca la interacción fenol-superficie, y la degradación tiene lugar debido al depósito de especies quimisorbidas en la superficie.*

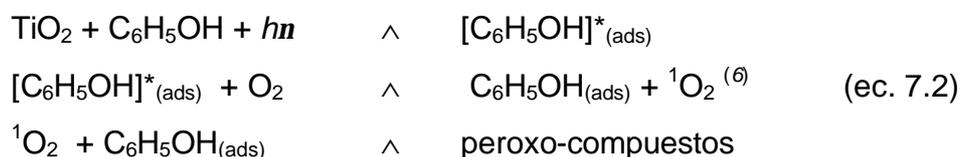
7.3.2. Efecto de los radicales $\cdot\text{OH}$ en el proceso fotocatalítico.

Para determinar la participación relativa de los radicales $\cdot\text{OH}$ y la superficie del catalizador en la degradación fotocatalítica del fenol, se realizaron estudios de degradación de disoluciones a 1,0 g/l y 0,1 g/l de fenol, utilizando una concentración menor de catalizador (0,2 g/l de TiO_2). Además se observó el efecto de utilizar precursores de radicales $\cdot\text{OH}$, tales como el H_2O_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dentro del proceso. Los mecanismos estudiados fueron los siguientes [157]:

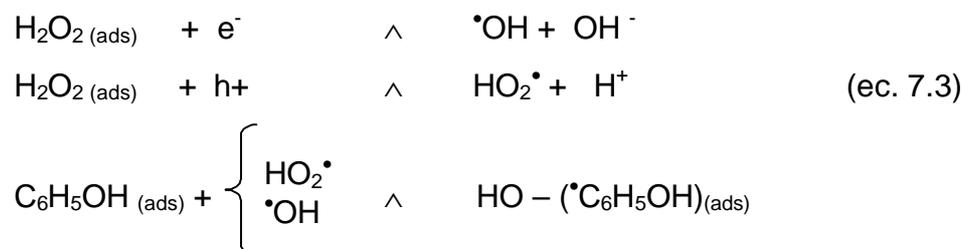
1°. Cuando la degradación fotocatalítica tiene lugar utilizando solamente el catalizador (TiO_2), los radicales $\cdot\text{OH}$ pueden insertarse en la molécula del fenol [274] como lo sugiere el siguiente mecanismo:



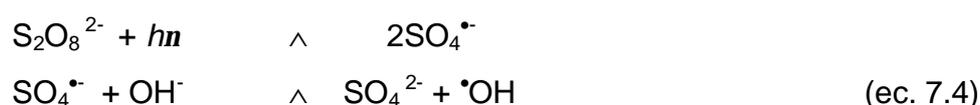
o bien por la formación de peroxo-compuestos, debido a la interacción del fenol quimisorbido ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^*_{(\text{ads})}$) con el oxígeno, con el siguiente mecanismo:



2°. Cuando a la disolución se le añade peróxido de hidrógeno, además de los procesos indicados en la 1°, también pueden tener lugar los siguientes procesos [293, 294]:



3°. Otro de los posibles mecanismos es cuando se añade peroxo-disulfato en el proceso de la sección 1°, pudiendo darse las siguientes reacciones [148]:

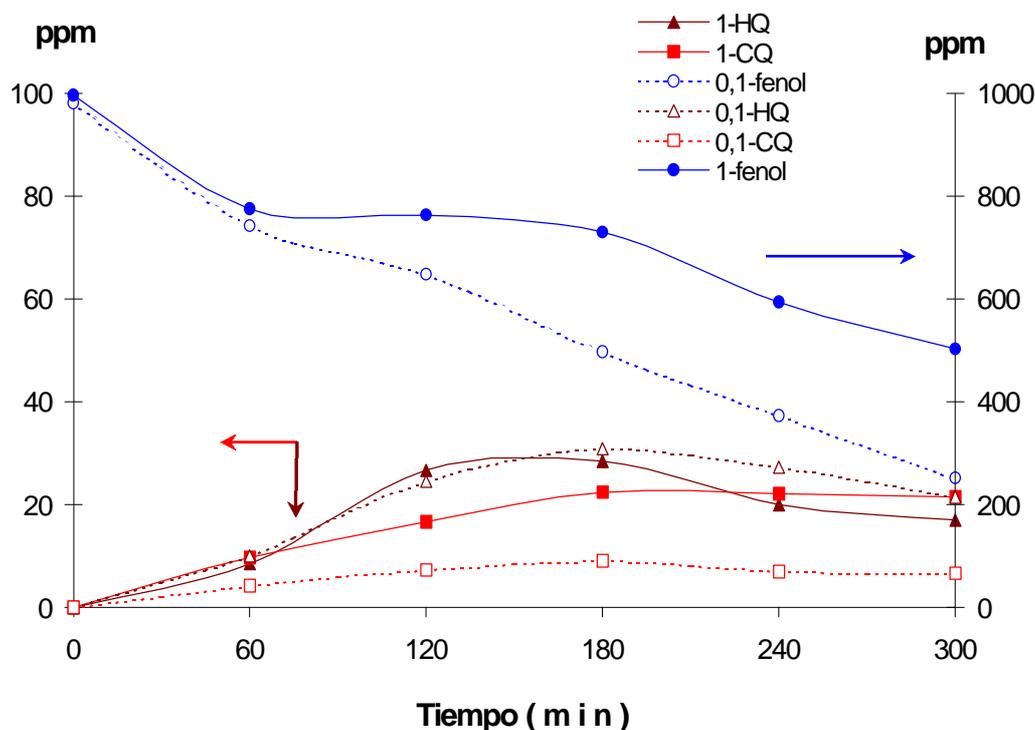


Los resultados aparecen en las siguientes gráficas. Se puede observar el comportamiento de la degradación fotocatalítica del fenol, en altas y bajas concentraciones, utilizando 0,2 g/l de TiO_2 (Gráfica 7.5), así como el efecto de combinar el catalizador con compuestos precursores de radicales $\cdot\text{OH}$, tales como el sistema $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^-$ (Gráfica 7.6) y $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (Gráfica 7.7).

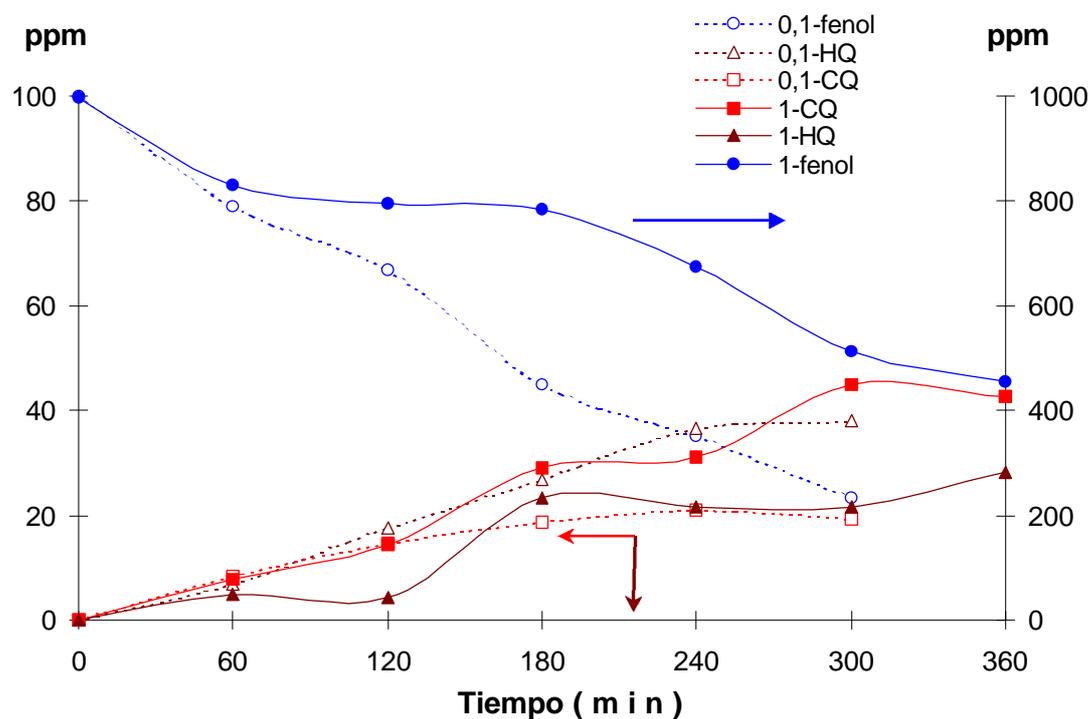
⁶ oxígeno excitado electrónicamente.

El seguimiento de las reacciones, respecto a la concentración de fenol e intermedios de reacción, se realizó mediante HPLC, por lo que se observa en los gráficos curvas correspondientes a intermedios como el **catecol (CQ)** e **hidroquinona (HQ)**, identificándose también, en los tres sistemas de fotocatalisis utilizados, la presencia del ácido maleico (Gráfica 7.8).

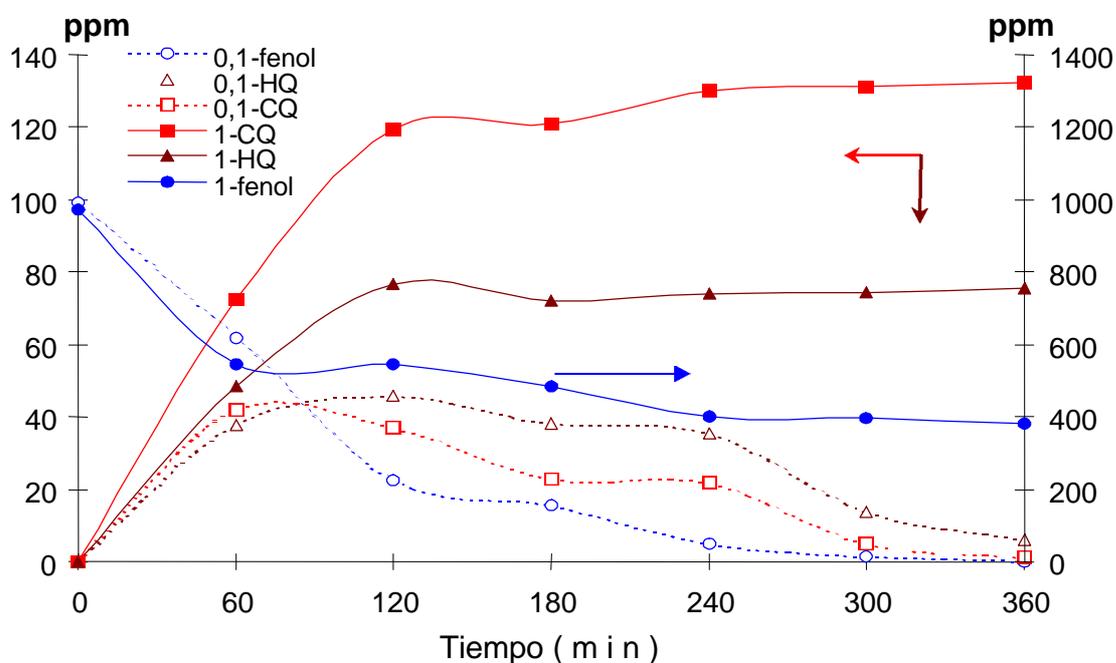
En los siguientes gráficos se observa la nomenclatura 1-HQ (Hidroquinona), 1-CQ (Catecol) y 1-fenol que corresponde a disoluciones de 1,0 g/l de concentración. De forma similar la nomenclatura 0,1-HQ, 0,1-CQ y 0,1-fenol se refieren a las disoluciones de 0,1 g/l de concentración.



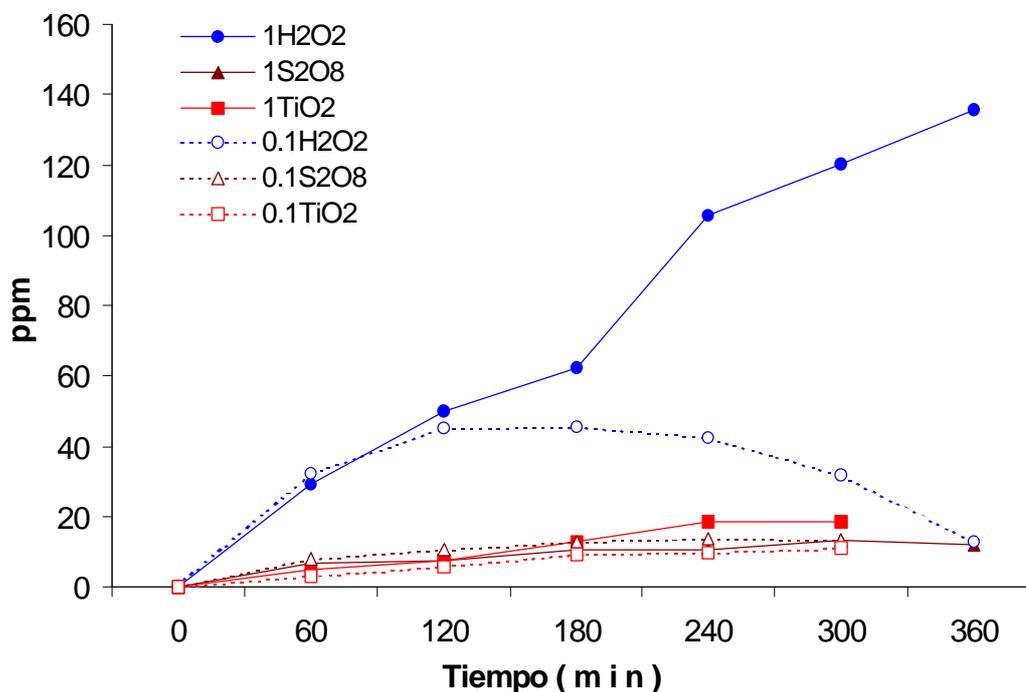
Gráfica 7.5. Fotocatalisis de disoluciones de fenol de 0,1 g/l y 1,0 g/l utilizando 0,2 g/l de TiO_2



Gráfica 7.6. Fotocatálisis de disoluciones de fenol de 0,1 g/l y 1,0 g/l, utilizando TiO_2 (0,2 g/l) y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,2 g/l).



Gráfica 7.7. Fotocatálisis de disoluciones de fenol 0,1 g/l y 1,0 g/l, utilizando 0,2 g/l de H_2O_2 y 0,2 g/l de TiO_2 .



Gráfica 7.8. Concentración del ácido maleico, producido en los procesos fotocatalíticos descritos en las Gráficas 7.5, 7.6 y 7.7.

De los gráficos anteriores, podemos comparar los resultados de la fotocatalisis del fenol (0,1 y 1,0 g/l) con TiO_2 (Gráfica 7.5), y los obtenidos cuando se utiliza la combinación $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Gráfica 7.6 y Gráfica 7.8). Se puede observar que las concentraciones de los intermedios (catecol, hidroquinona y ácido maleico), son prácticamente iguales, independientemente de la concentración inicial de la disolución de fenol.

Si la degradación del fenol tuviese lugar mediante la inserción de radicales $\cdot\text{OH}$, producidos en la superficie del catalizador según la ecuación 7.1, esto implicaría que a medida que aumenta la concentración de fenol degradado, debería aumentar también la concentración de los intermedios de reacción, lo cual no sucede.

Sin embargo, puede verse un leve aumento de estos intermedios en el proceso de fotocatalisis con el sistema $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ que se atribuye a la acción del peróxido de hidrógeno (Gráfica 7.7).

En el caso de la fotocatalisis con TiO_2 de la disolución de 1,0 g/l de fenol (Gráfica 7.5) y $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Gráfica 7.6), se observa que durante la primera hora, la concentración de fenol disminuye de 1,0 g/l a 0,8 g/l aproximadamente, un 20% de reducción.

Esta situación también sucede en el mismo porcentaje con la disolución de 0,1 g/l de fenol, sin embargo, la concentración de intermedios de reacción detectados en la disolución, no aumenta aunque haya aumentado la proporción de moléculas de fenol degradadas, lo que indicaría que la degradación del fenol en alta concentración estaría favorecida, en ausencia de H_2O_2 , mediante el mecanismo de formación de peroxo-compuestos (ecuación 7.2).

Para determinar el comportamiento del catalizador en las tres series de experimentos realizados con la disolución de 1,0 g/l de fenol, se utilizó la técnica FTIR (ver Figura 7.3).

Los estudios FTIR de la superficie del catalizador realizados a los experimentos que utilizaron TiO_2 y el sistema $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$, presentan una banda considerablemente intensa a 1487 cm^{-1} , que se complementa con las bandas observadas en los estudios previos, que se atribuyeron a especies tipo formiato, orto-formiato y carboxilatos (Figura 7.3).

Además, las bandas en la región de 1488 a 1435 cm^{-1} , pueden ser atribuidas a bandas de compuestos tipo hidroperóxidos ($-\text{CH}_2\text{-O-OH}$) [291].

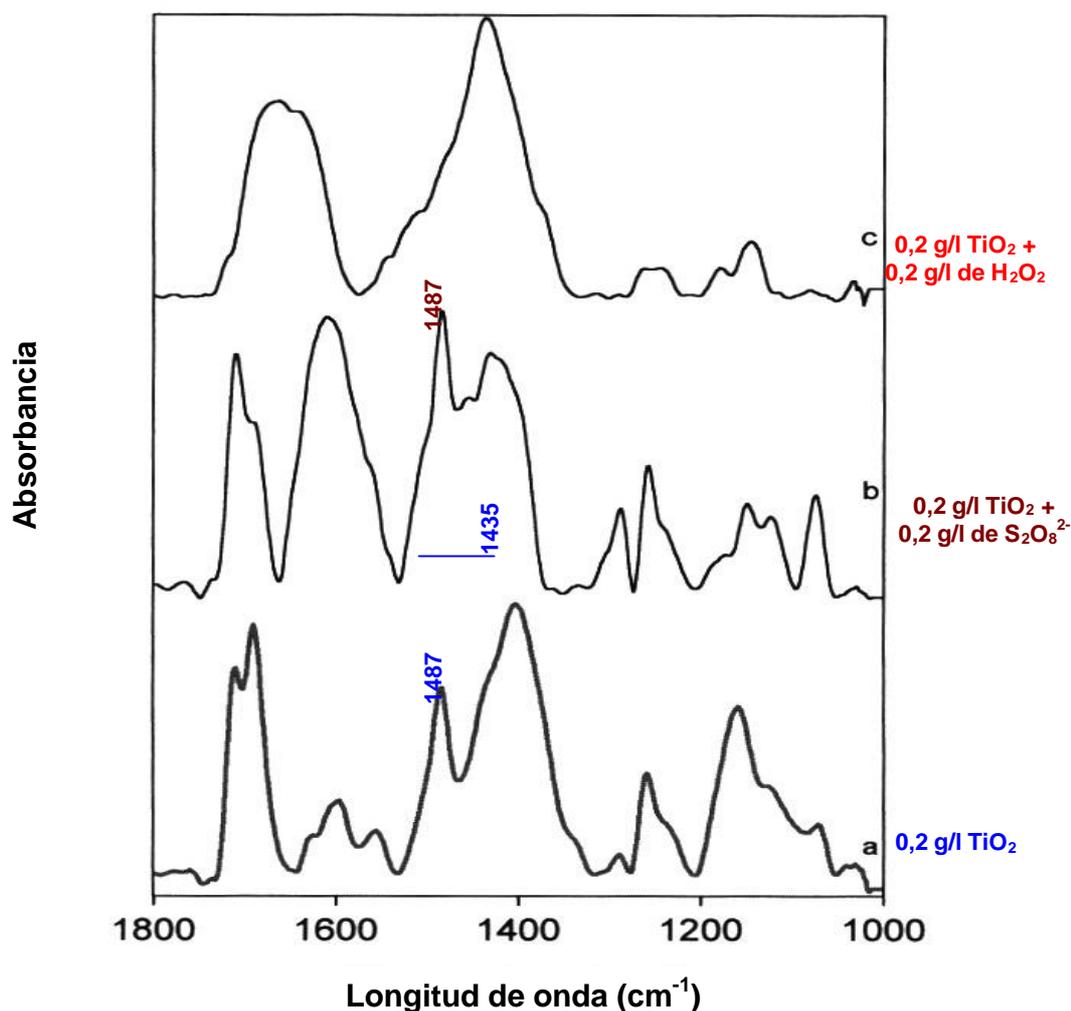


Figura 7.3. Espectro de la superficie del TiO_2 en la degradación de fenol (1,0 g/l) con los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$.

Para determinar si la degradación del fenol ocurre en la superficie del catalizador, se tomó una porción de TiO_2 nuevo y se colocó entre dos ventanas⁷ de CaF_2 , impregnándose con una gota de una disolución de fenol de 1,0 g/l. Este experimento se monitorizó mediante FTIR, y el espectro resultante se muestra en la Figura 7.4. “**b**”. Posteriormente, la ventana de CaF_2 que contenía el TiO_2 , se irradió con luz UV durante 30 minutos, y el espectro resultante se muestra en la misma figura denotado como “**c**”.

⁷ Las ventanas de CaF_2 no provocan interferencias de absorción en los rangos de 2000 a 1000 cm^{-1} .

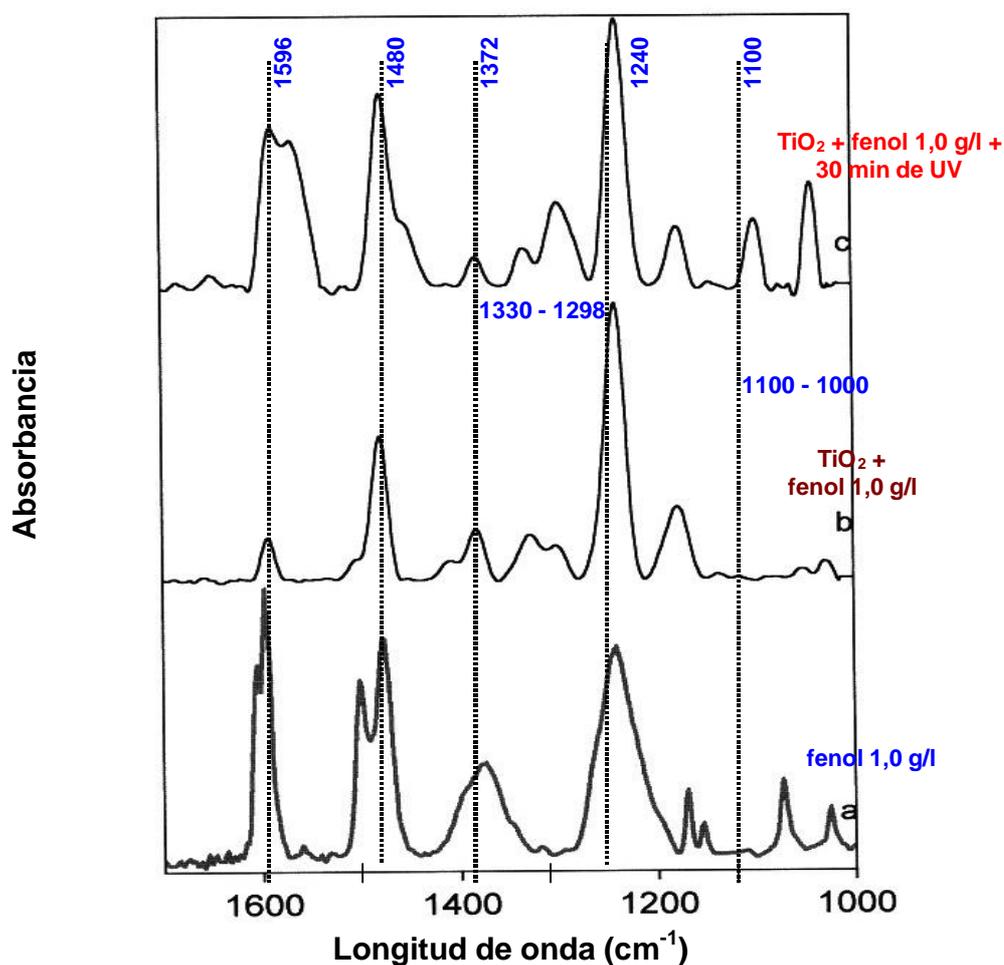


Figura 7.4. Espectro IR de la superficie del TiO₂ impregnado con fenol (1,0 g/l).

Con el propósito de comparar, se incluye también en la Figura 7.4, el espectro de la disolución de fenol de 1,0 g/l que corresponde al espectro del inciso “a”.

Un resumen de las posiciones de las bandas de absorción obtenidas de la Figura 7.4 se presentan en la Tabla 7.7. En esta tabla se presentan las bandas comprendidas en 1592-1596, 1480-1478 y 1240 cm⁻¹ observadas en el espectro “b” y “c”, que son atribuidas al fenol que se encuentra quimisorbido en la superficie del catalizador, por medio de los grupos hidróxido con el anillo

aromático ubicado verticalmente a la superficie del catalizador. Esto se puede deducir de la desaparición de la vibración ν_{OH} debida al fenol. Además se observan ligeros desplazamientos de las bandas debidas a las vibraciones $\nu_{C=C}$ hacia números de onda más bajos.

Tabla 7.7. Comparación de las vibraciones del fenol a diferentes longitudes de onda, obtenidas cuando interacciona con la superficie del TiO_2 (Fig. 7.4).

Vibraciones	fenol ^a	fenol _(ad) ^b	fenol _(ad*) ^c
$\nu_{8a,b}$ ($\nu_{C=C}$)	1595	1592	1592 1566
ν_{19a}	1500	----	----
ν_{19b}	1477	1480	1478 1452
$\nu_{OH+\nu_{14}}$ ($\nu_{C=C}$)	1372	1382	1381 1329 1330
ν_{CO}	1241	1298 1240	1295 1230
ν_{9a}	1170	1179	1176
ν_{CH}			
ν_{9b}	1153	----	----
ν_{CO}	1071	1048	1099
	1024	1028	1041

“a”: ν : vibración stretch; δ : vibración bend; β : vibración bend en el plano.

“b”: (ads): adsorbido

“c”: (ads*): adsorbido e iluminado

Las bandas observadas entre 1330-1298 y 1100-1000 cm^{-1} , podrían ser atribuidas a las vibraciones de grupos de hidroperóxidos secundarios (CH-O-OH) debido a la quimisorción de la molécula de fenol [291].

En conclusión, podemos indicar que existe una importante interacción entre la molécula de fenol y la superficie del catalizador (quimisorción). Esta última podría ser la responsable de la ruptura de la molécula del fenol cuando se realiza la fotocatalisis en altas concentraciones. En cambio, en el caso de

bajas concentraciones de fenol, el mecanismo de degradación se realiza por la ruptura del anillo aromático en el seno de la disolución, por efecto de los radicales $\cdot\text{OH}$ [157].

7.4. ESTUDIO DE LA DEGRADACION FOTOCATALITICA DEL 1,2-PROPILENGLICOL CON TiO_2 Y LA REUTILIZACION DEL CATALIZADOR.

A continuación se presenta el estudio de la degradación fotocatalítica del propilenglicol con el objetivo de comparar, el comportamiento catalítico del fenol y las especies finales presentes en la superficie del catalizador, con el comportamiento catalítico de un alcohol alifático.

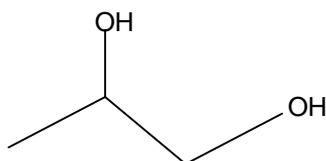


Figura 7.5. *Molécula del propilenglicol.*

7.4.1. Usos del propilenglicol.

El propilenglicol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) de peso molecular 76,095, es un líquido transparente que se utiliza como anticongelante y en soluciones refrigerantes. Se ha descrito que la exposición a grandes cantidades de este compuesto puede dañar los riñones, corazón y sistema nervioso. En los Estados Unidos de Norte América (USA), las normativas de la Administración de la Alimentación y Drogas (FDA) clasifican al propilenglicol, como un aditivo que generalmente es reconocido como compuesto seguro, para ser utilizado en conservas de

comida, mantener la humedad en ciertas medicinas, cosméticos o productos alimenticios, y como solvente para colorantes de comida y sabores, etc.⁸

La Agencia Internacional para Investigación en Cáncer (IARC), el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos de Norte América, no clasifican al propilenglicol como un compuesto cancerígeno [294]. En el ámbito de la Unión Europea, este producto se utiliza regularmente para la fabricación de envases plásticos y se encuentra bajo la normativa 96/11/CE, la cual permite el uso de este material para envases que contengan productos alimenticios [67].

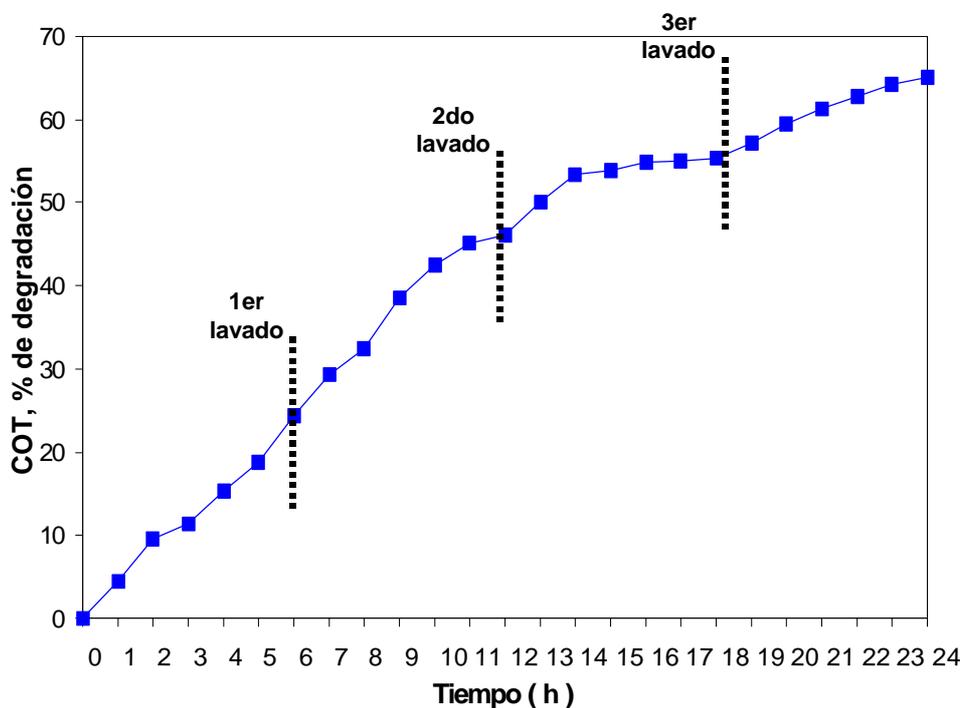
7.4.2. Tratamiento del 1,2- propilenglicol con fotocátalisis y TiO₂.

Los estudios de degradación fotocatalítica de este compuesto, se realizaron preparando una disolución de propilenglicol con una concentración de 1,0 g/l de COT. Se tomó un volumen de 100 ml de la disolución y se aplicó fotocátalisis (2 g/l de TiO₂, pH 5 y 6 h de UV).

El experimento a realizar se basa en el mismo procedimiento de fotocátalisis utilizado en el fenol, así como en el lavado del catalizador (Diagrama 7.3), manteniendo así la misma base experimental a efectos comparativos.

En la Gráfica 7.9, se puede observar el proceso de fotocátalisis en 24 horas de tratamiento, que incluye 4 etapas de fotocátalisis y 3 etapas de lavado del catalizador.

⁸ "Perfil del propilenglicol" Editado por la ATDSR, Departamento de Salud, USA, 1996.



Gráfica 7.9. Fotocatálisis con TiO_2 del propilenglicol (1 g/l) – efecto de la reutilización del catalizador -

Los resultados anteriores determinan un proceso continuo en la degradación del propilenglicol, sin que aparezcan etapas en la cuales se detenga la reacción, lo cual marca una diferencia respecto al fenol. Se observó que el lavado del catalizador no modificó la actividad fotocatalítica en la reacción, además se observó que después de cada etapa de filtrado el catalizador no sufría ningún cambio en la coloración, situación que sí se dio en el fenol.

Para estudiar la superficie del TiO_2 utilizado en el propilenglicol, se realizó el estudio FTIR para determinar las posibles especies presentes en ella (ver Figura 7.6).

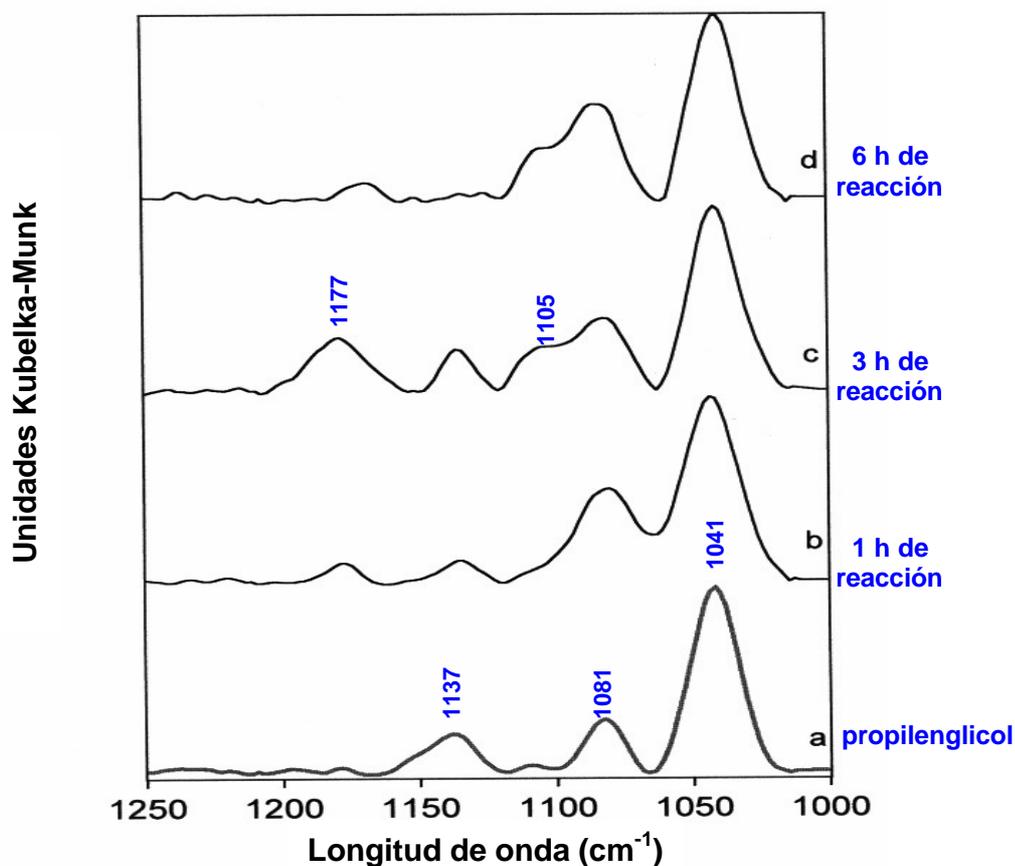


Figura 7.6. Espectros de reflectancia (Unidades Kubelka-Munk) de la disolución de propilenglicol a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 7.6, se observan los espectros obtenidos para la disolución de propilenglicol a 1, 3 y 6 horas de reacción. En el caso de las bandas obtenidas de la disolución a 3 horas (“c”) de reacción, además de las bandas del propilenglicol a 1137, 1081 y 1041 cm^{-1} se observan nuevas bandas a 1177 y 1105 cm^{-1} que podrían ser atribuidas a ésteres derivados del ácido fórmico y glicerina respectivamente [292]. Para estudiar el comportamiento del catalizador a través del proceso, y el efecto del tratamiento de lavado, se realizó el estudio FTIR de la superficie del TiO_2 en distintas etapas del proceso.

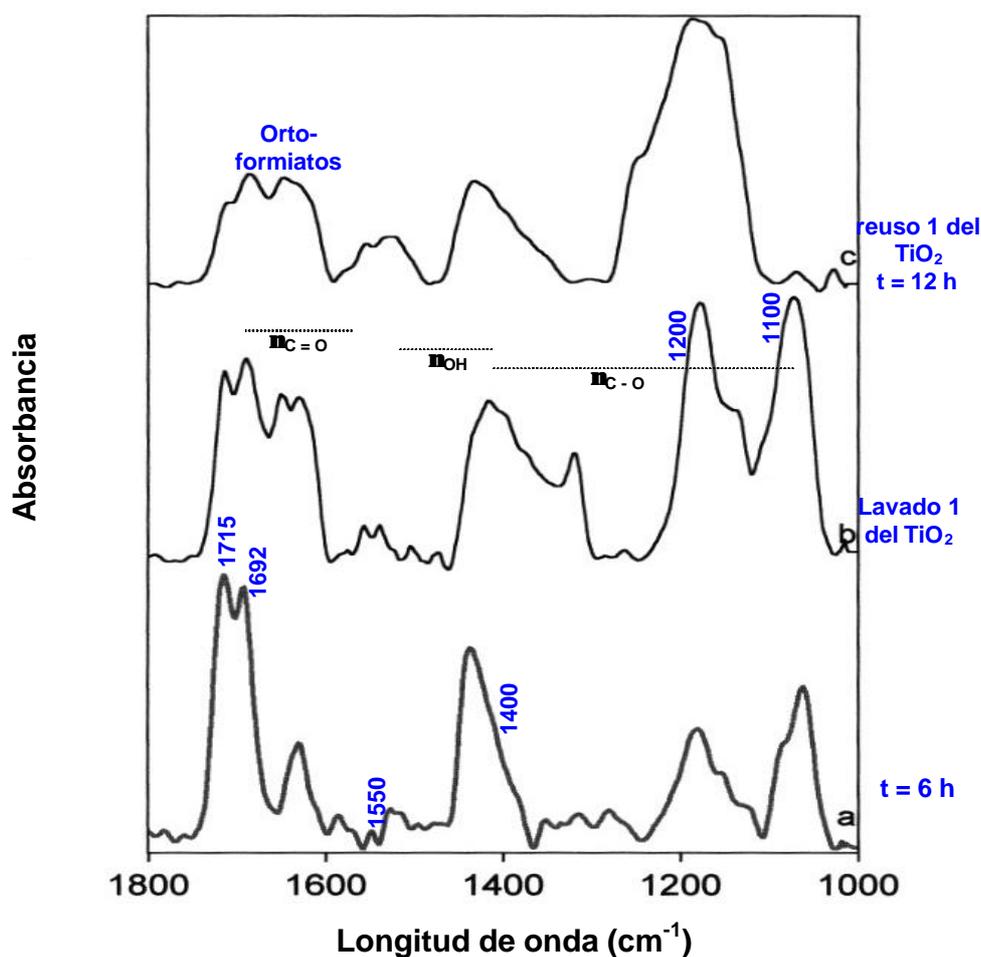
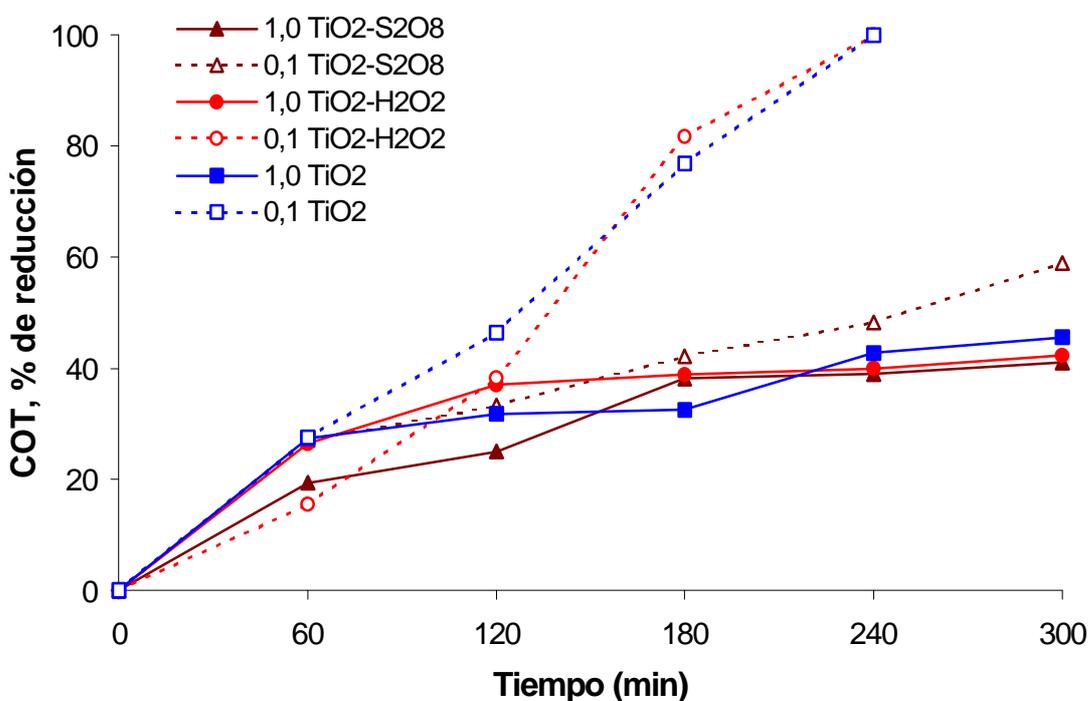


Figura 7.7. Espectros IR de la superficie del TiO₂ en la fotocatalisis del propilenglicol – efecto del lavado del catalizador -

La Figura 7.7 presenta una serie de bandas a 1715 y 1692 cm⁻¹ las que se pueden atribuir a las vibraciones de las moléculas de carbono pertenecientes al ácido fórmico quimisorbido. Otras bandas situadas a 1550 y 1400 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo COO⁻ (ν_{asCOO^-} y ν_{sCOO^-}). El espectro obtenido de la superficie del catalizador, después de 6 horas de reacción y del proceso de lavado, presenta bandas en la región entre 1200 y 1100 cm⁻¹ que pueden atribuirse a alcoholes quimisorbidos (espectros “a” y “b”, Figura 7.7). El espectro del catalizador

después de 12 horas de reacción (Figura 7.6. “c”) no presenta las mismas bandas mencionadas anteriormente, sin embargo se observa una banda ancha centrada en números de onda ligeramente superiores y que puede ser atribuída a especies ortoformiato.

De la misma manera que con el fenol, para determinar el posible mecanismo de degradación del propilenglicol, se realizó el estudio de la degradación fotocatalítica de éste en altas (1,0 g/l) y bajas (0,1 g/l) concentraciones de COT utilizando los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$.



Gráfica 7.10. Fotocatálisis con TiO_2 (0,2 g/l), $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,2 g/l cada uno), $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (0,2 g/l cada uno) de disoluciones de 1,2-propilenglicol de 0,1 g/l y 1,0 g/l.

Como se observa en la Gráfica 7.10, la fotocatalisis de la disolución de propilenglicol en baja concentración (0,1 g/l), utilizando TiO_2 y el sistema $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$, presenta resultados muy similares, alcanzado la mineralización de

la muestra en 4 horas. Sin embargo, en el caso del sistema $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ se observa que no se alcanza más del 60% de reducción del COT en 5 horas de proceso. Este efecto podría atribuirse a la presencia de la especie $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ que pueden competir por los sitios activos en la superficie del catalizador. En el caso de la fotocatalisis de la disolución de propilenglicol en altas concentraciones (1,0 g/l), el comportamiento de la reacción con los tres sistemas es similar, llegando a obtener prácticamente el mismo resultado. A continuación se presentan los espectros FTIR (Figura 7.8) de la superficie del catalizador y su interacción con el 1,2 propilenglicol.

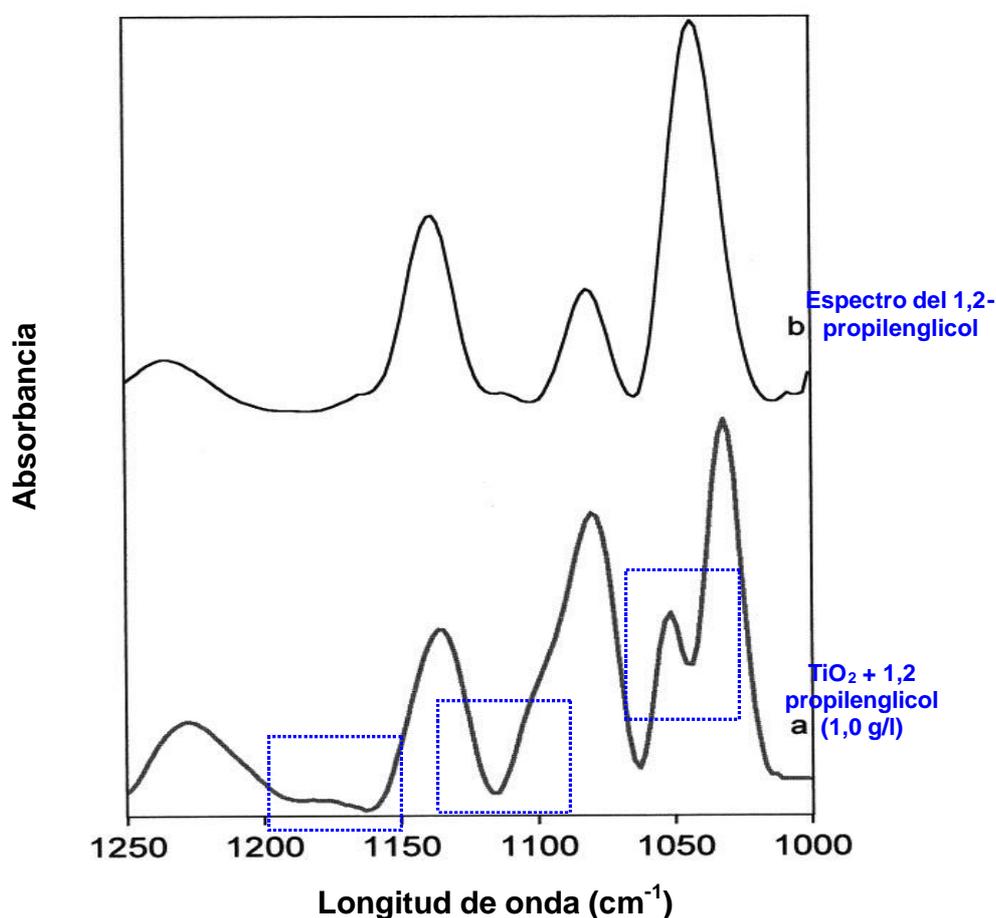


Figura 7.8. Espectro IR del TiO_2 después de la fotocatalisis del 1,2-propilenglicol.

En la Figura 7.8, se observa el espectro IR correspondiente al compuesto 1,2-propilenglicol (“b”), y el espectro de la superficie del catalizador después de agregarle una porción de 1,2-propilenglicol de 1,0 g/l de COT (“a”). En el espectro “a” se observa un desdoblamiento y ligero desplazamiento de las bandas correspondientes a la vibración C-O en el intervalo de 1250 a 1000 cm^{-1} , que se puede atribuir a la quimisorción de la molécula de propilenglicol en la superficie del catalizador.

7.5. CONCLUSIONES

De los compuestos químicos analizados en este capítulo, el fenol es un compuesto de elevada toxicidad, además de ser parte de los listados de productos peligrosos [199, 243]. Debido a la gran variedad de usos industriales que tiene este compuesto, pueden encontrarse concentraciones del mismo en aguas residuales de varias industrias, y cuando estas concentraciones son elevadas, se corre el riesgo de contaminación de zonas acuáticas y terrestres.

La identificación de los mecanismos de la degradación de este compuesto facilita la búsqueda de metodologías para la destrucción del contaminante. Las conclusiones obtenidas se exponen a continuación.

- **Degradación fotocatalítica del fenol**

- a. La fotocatálisis con TiO_2 del fenol, en **bajas concentraciones** (0,1 – 0,2 g/l de COT), es posible en tiempos de 5 a 6 horas de reacción. A estas concentraciones, la degradación del compuesto se da por la ruptura del anillo aromático en el seno de la disolución, por la acción directa de los radicales $\cdot\text{OH}$ sobre el fenol y los intermedios de reacción, hasta lograr la

mineralización total. Además, el catalizador no se ve afectado en su capacidad catalítica como se observa en altas concentraciones.

b. En el caso de la degradación fotocatalítica del fenol en **altas concentraciones**, donde el catalizador se ve afectado por la adsorción de especies químicas en su superficie, debe mencionarse lo siguiente:

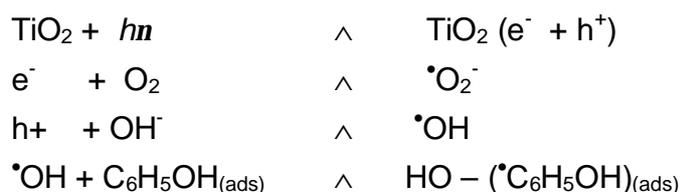
b.1. Cuando se utilizaron 2,0 g/l de TiO_2 se identificaron mediante HPLC intermedios de reacción como hidroquinona y ácido maleico, a niveles de traza, mientras que compuestos como catecol y pirogalol no fueron detectados. En el caso de los intermedios de reacción a bajas concentraciones, se observó que éstos tenían concentraciones similares a las observadas en la degradación de altas concentraciones.

b.2. Utilizando FTIR, se observó la formación de peroxo-compuestos en la superficie del catalizador, los cuales se atribuyen principalmente a la quimisorción de grandes cantidades de fenol. Esto se puede justificar debido a que, a mayor concentración de catalizador presente en disolución, se produce una menor incidencia de los fotones (UV) en la superficie del catalizador, produciéndose menores cantidades de radicales $\cdot\text{OH}$ ⁽⁹⁾, por lo que los huecos (h^+) podrían estar ocupados por moléculas de fenol quimisorbido, generando especies tipo fenato ($\text{M-O-C}_6\text{H}_5$) que se convierten en radicales tipo fenoxi.

b.3. También con los estudios FTIR de la superficie del catalizador a diferentes tiempos de reacción, se observó la presencia de bandas atribuibles al ácido fórmico quimisorbido, formiatos, ortoformiatos y carbonatos.

⁹ Se debe al “efecto pantalla”, mencionado en capítulos anteriores.

- c. Por lo tanto en la degradación de altas concentraciones de fenol, la interacción entre la molécula del fenol y la superficie del catalizador (quimisorción) es la responsable de la ruptura del anillo aromático, debido a la interacción de las especies tipo fenoxi con los radicales $\cdot\text{O}_2^-$ ⁽¹⁰⁾ formados durante la siguiente reacción (ecuación 7.1)



completándose la degradación de la molécula en la superficie del catalizador, influenciado también por la inserción de radicales $\cdot\text{OH}$.

- En el caso del compuesto de propilenglicol, que no es considerado totalmente peligroso, los estudios de degradación realizados ayudan para comparar el comportamiento del mecanismo de degradación de un alcohol alifático, con el del compuesto aromático. Las conclusiones se exponen a continuación.
- **Estudios fotocatalíticos del 1,2-propilenglicol.**
 - a. Durante el proceso de fotocatalisis con TiO_2 del propilenglicol no se ha observado una disminución de las propiedades catalíticas del TiO_2 . El uso de agentes oxidantes donadores de radicales $\cdot\text{OH}$, tales como H_2O_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, no alteran la velocidad de la degradación.

¹⁰ Algunos autores han sugerido esta misma posibilidad, lo cual se puede confirmar con los resultados aquí obtenidos, evidenciando que la interacción entre las especies tipo fenoxi y los radicales de oxígeno en la superficie del catalizador son los puntos de partida del proceso de degradación del fenol y derivados en el seno de la disolución. (Ilisz, I., Lásló, Z., Dombi, A. "Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. I: Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics & II: Effect of charge-trapping species on product distribution". (1999). *Applied Catalysis A: General*, **180**, p. 25-45).

- b. Los análisis FTIR de la superficie del catalizador utilizado con el propilenglicol, identificaron especies quimisorbidas (formiatos y ortoformiatos observados en las Figuras 7.1 y 7.7) similares a las que se observaron en el proceso de degradación del fenol, lo que sugiere que el proceso de degradación de este compuesto ocurre en la superficie del catalizador después de la quimisorción del 1,2-propilenglicol.
- Para finalizar, se puede afirmar que la fotocatalisis se puede emplear en la degradación de contaminantes en altas concentraciones. También puede sugerirse la aplicación de metodologías de reactivación del catalizador para aumentar o mantener su rendimiento. En este trabajo, esa metodología de reactivación del catalizador, consistió en lavar el catalizador con agua¹¹ y luz UV durante 4 horas. El proceso de lavado favorece la reestructuración de la superficie del catalizador al encontrarse especies tipo formiato después de cada proceso de lavado. Estas especies presentes en la superficie del catalizador, reaccionan con el compuesto a degradar (fenol o propilenglicol) y favorecen la degradación de los mismos durante los procesos de fotocatalisis y reutilización del catalizador.

¹¹ El agua de lavado se reutilizaba en cada proceso de lavado, con el objetivo de reducir el consumo de agua en esta etapa del proceso.

ASPECTOS PEDAGÓGICOS DE LA APLICACIÓN DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO) A LA DESTRUCCIÓN DE RESIDUOS¹.

8. INTRODUCCIÓN.

Las instituciones de investigación y docencia suelen producir pequeñas cantidades de una gran variedad de residuos peligrosos procedentes de laboratorios, fundamentalmente [16]. Además, las cantidades y tipos de estos residuos van a depender del tipo de experiencias prácticas que los alumnos estén realizando y de las líneas de investigación en desarrollo. En consecuencia la gestión de los residuos generados por dichas instituciones es una tarea bastante compleja y cara. Como alternativa a esta situación surge la búsqueda del tratamiento *in situ* de residuos de laboratorio, que reúne una serie de ventajas interesantes, tales como el menor coste económico, el hecho de la mayor concienciación de la peligrosidad de los residuos por parte del personal del mismo, y la reducción o eliminación del almacenaje, transporte y burocracia asociada a la actuación de un gestor autorizado.

Dentro del sistema de tratamiento *in situ* de residuos, es especialmente interesante considerar el uso de los residuos generados en una práctica de laboratorio, de docencia o investigación, para realizar otra práctica que muestre cómo pueden aplicarse los métodos de oxidación, avanzados o convencionales, para la destrucción de dichos residuos. Esto tiene una serie de ventajas importantes como puede ser el bajísimo coste económico, la reducción de los volúmenes de residuos producidos y, por tanto, de la gestión requerida, el aumento de la concienciación por parte de los alumnos de los residuos que generan, la introducción de los fundamentos y aplicabilidad de los

¹ Se basa en “**Solar Photocatalytic Destruction of p-nitrophenol. Pedagogical application of lab wastes**”. *Journal of Chemical Education* (2000), en prensa [213].

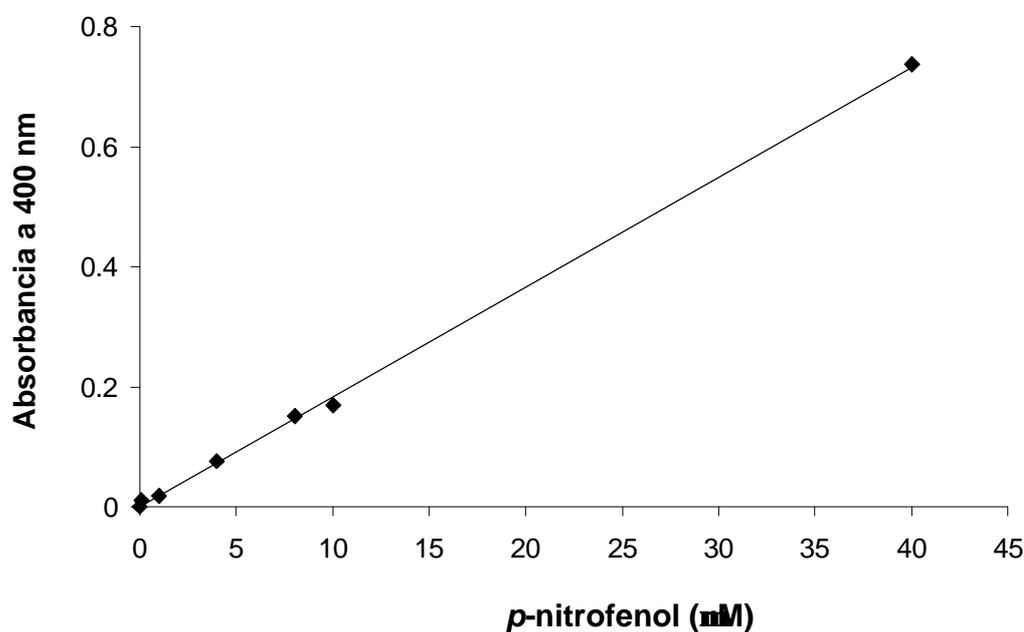
métodos de destrucción de residuos, y en este caso en particular, el uso de una fuente de energía renovable, la luz del sol.

En este capítulo se presenta brevemente el desarrollo de una práctica de laboratorio consistente en la destrucción vía fotocátalisis solar de p-nitrofenol (en adelante nitrofenol) disuelto en agua, procedente de una práctica anterior [295].

8.1. SOBRE LOS RESIDUOS.

Los residuos, unos 60 litros de p-nitrofenol disuelto en agua y con restos de carbón activado, fueron generados en las prácticas de laboratorio de la asignatura de Química Oceanográfica, por los alumnos de cuarto curso de la licenciatura de Ciencias del Mar. En dicha práctica se estudia el proceso de adsorción del compuesto en carbón activado, evaluando el efecto del pH (4 y 10), la concentración de p-nitrofenol y del tiempo de contacto [296]. Cada grupo de alumnos realizaba una recta de calibrado, obteniendo en general buenos resultados (ver Gráfica 8.1).

El proceso de adsorción es seguido por espectrofotometría UV-Visible ($\lambda = 400$ nm), ya que el nitrofenol presenta un color amarillo en disoluciones acuosas a pH superiores a 9 y cuya intensidad es proporcional a la concentración del compuesto. Una vez alcanzado el equilibrio entre la disolución de p-nitrofenol y el carbón activado (24 ó 48 horas) se procede a determinar la concentración del compuesto de equilibrio. Una vez terminada la práctica, los residuos eran filtrados (con papel de filtro) para eliminar las partículas de carbón, y se almacenaban en recipientes de plástico de distintos volúmenes.



Gráfica 8.1. Recta de calibrado de la absorbancia UV-Visible del *p*-nitrofenol.

El nitrofenol y sus derivados son empleados en la producción de pesticidas y herbicidas [297]. Además, se emplean nitroaromáticos en la producción de explosivos, y en la producción de muchos tintes sintéticos [298]. Por tanto, el nitrofenol y sus derivados son contaminantes comunes en muchas aguas naturales [299]. La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA) ha establecido la máxima concentración de vertido del nitrofenol en 20 ppb [94].

8.2. EL EXPERIMENTO FOTOCATALÍTICO.

Se pueden ofrecer varias versiones de los mismos experimentos con el objeto de mostrar a los alumnos cómo se produce la destrucción fotocatalítica con TiO_2 del nitrofenol. Además se pueden elegir otras técnicas, como la de

fotoFenton, aunque en este caso la presencia de iones de Fe^{3+} puede interferir con la medida espectrofotométrica.

El experimento fue realizado por grupos de 3 o 4 alumnos, que medían la desaparición del nitrofenol por espectrofotometría UV-Vis, y la mineralización del contaminante por medidas de COT. Para obtener medidas fiables de COT las partículas de carbón deben ser eliminadas cuidadosamente, mediante un nuevo filtrado si es necesario, y el carbono inorgánico de las muestras deben ser lo más bajo posible. Para esto se debe acidificar la muestra y purgarla durante unos 20 minutos. En el experimento estándar se emplearon 3 disoluciones:

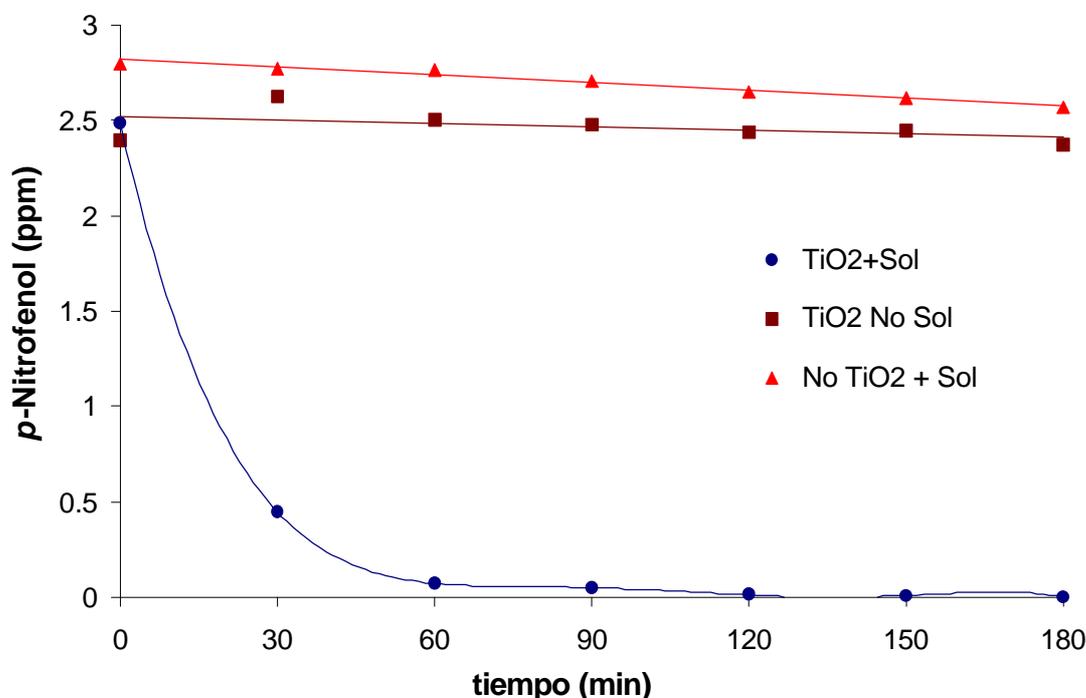
- La primera se le añadía TiO_2 y era expuesta a la luz,
- La segunda (blanco), que contenía TiO_2 pero no se exponía a la luz,
- La tercera (blanco), sin TiO_2 y con exposición a la luz.

El pH de la muestra y los blancos fue fijado inicialmente a 4,5 para obtener la máxima eficiencia en la degradación [94]. La concentración de TiO_2 empleada fue de 1,0 g/l.

Los resultados se muestran en la Gráfica 8.2. Como puede observarse, la reducción de la concentración de nitrofenol en los blancos, es decir, cuando falta la luz o el TiO_2 , es bastante baja, mientras que cuando se encuentren presentes ambos factores, se alcanzan concentraciones inferiores a 0,01 ppm en pocas horas.

El equipo fotocatalítico empleado en este experimento es bastante sencillo, limitándose a matraces erlenmeyer como reactores, barras y agitadores magnéticos, utilizando la luz solar como fuente de radiación UV sin reflectores o concentradores de la luz. El TiO_2 estaba en suspensión gracias a

la agitación provocada por las barras magnéticas, razón por la cual no se inyectó aire al sistema.

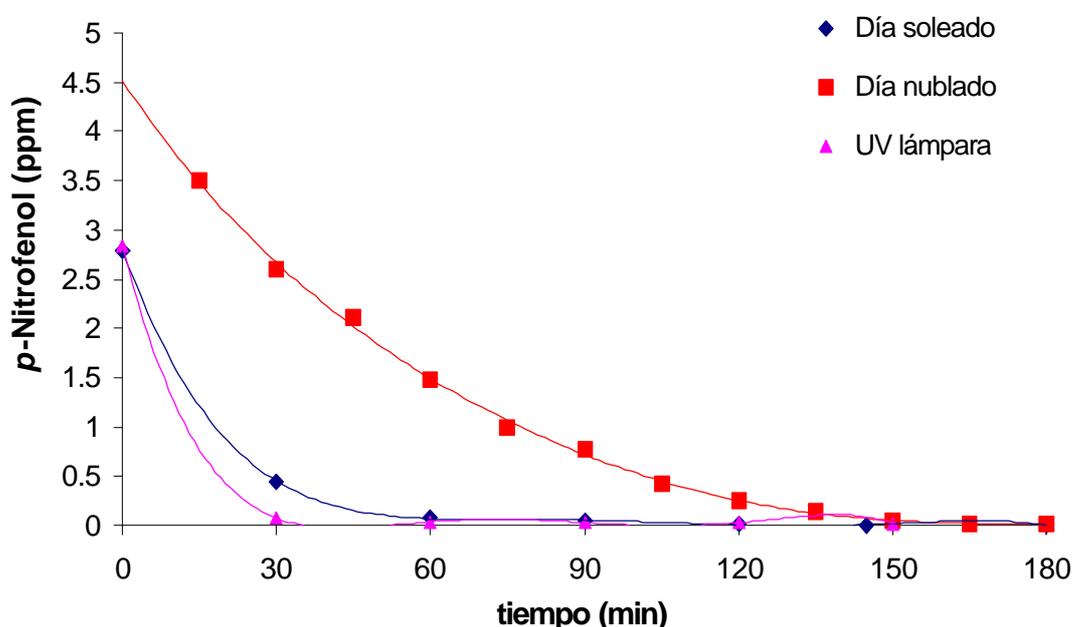


Gráfica 8.2. Efecto de las condiciones experimentales en la eliminación del p-nitrofenol.

8.2.1. Efecto de la fuente de radiación.

Algunos alumnos evaluaron el efecto de algunas variables, tales como la fuente de radiación o la adición de peróxido de hidrógeno. Aunque el objetivo de la práctica es el uso de la luz solar, se empleó la lámpara UV (ENCO, 800 W) para comparar la cinética de degradación con la obtenida con la luz solar. Todos los alumnos realizaron las prácticas por la tarde en el mes de Mayo, a partir de las 15:30 h, algunos días fueron nublados, casi lluviosos, mientras que la mayoría la realizó en días de sol radiante.

Los resultados del uso de las distintas fuentes de luz pueden observarse en la Gráfica 8.3. Se observa que las cinéticas de degradación del nitrofenol, cuando se emplea la lámpara o la luz solar directa (día soleado), son similares. Sin embargo, el uso de luz solar en días lluviosos muestra una cinética de reducción de la concentración de nitrofenol más lenta, a pesar de que no se pierde el carácter ilustrativo del experimento. Esto demuestra que el experimento puede realizarse siempre con luz solar aún en condiciones climáticas adversas, aunque con menor eficiencia.



Gráfica 8.3. Fotocatálisis con TiO_2 del *p*-nitrofenol con distintas fuentes UV.

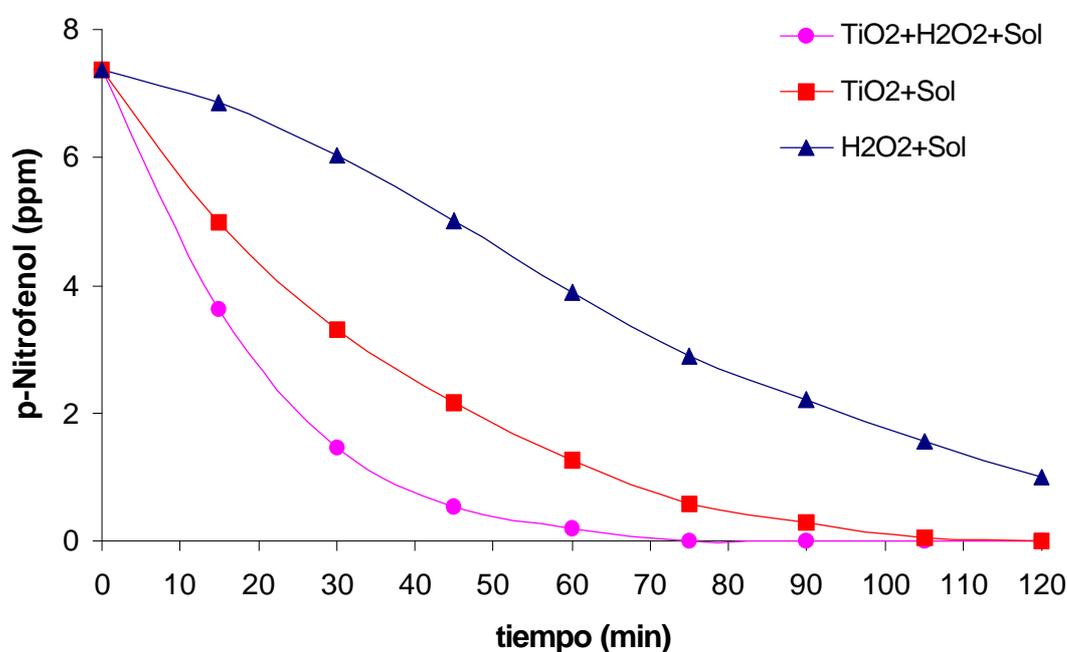
8.2.2. Efecto de la adición de H_2O_2 .

La adición de un oxidante puede aumentar la velocidad de degradación de muchos compuestos orgánicos durante la fotocátalisis con TiO_2 . Este efecto puede deberse a la actividad del oxidante *per se*, o al aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico, al reducir el oxidante la recombinación electrón-hueco, atrapando electrones de la banda de conducción del semiconductor.

El H_2O_2 por sí solo es ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas residuales industriales para minimizar la demanda química de oxígeno. Su uso como aditivo en la fotocatalisis con TiO_2 es interesante porque en muchos casos, puede aumentar la velocidad de degradación de muchos contaminantes orgánicos. Para evaluar el efecto de añadir H_2O_2 , dos grupos de alumnos realizaron los experimentos con una serie de muestras distintas:

- (a) Residuo + luz + TiO_2 + H_2O_2
- (b) Residuo + luz + H_2O_2
- (c) Residuo + luz + TiO_2 .

En estos experimentos los alumnos emplearon muestras de 250 ml a los que se les añadía 0,5 ml de H_2O_2 (33 %) cada 15 minutos, un instante después de la toma de muestras. El volumen total añadido fue de 2 ml. La repetición del experimento dio lugar a resultados cualitativamente similares. Los resultados de estos experimentos aparecen en la Gráfica 8.4.



Gráfica 8.4. Efecto del H_2O_2 en la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol.

Como se observa en la gráfica, cuando la muestra contiene sólo H_2O_2 (sin TiO_2), se produce una lenta degradación del nitrofenol. Si la muestra contiene sólo TiO_2 , se observa una degradación más rápida, pero si se le añade H_2O_2 , la velocidad de degradación es sensiblemente mayor. De hecho, la muestra con TiO_2 y H_2O_2 alcanza la concentración de 20 ppb de nitrofenol en media hora, incluso antes que la muestra sin H_2O_2 .

8.3. DEGRADACIÓN O MINERALIZACIÓN.

En estos experimentos la desaparición de nitrofenol es determinada por medidas espectrofotométricas, sin embargo, la degradación del compuesto no es suficiente para considerar que se ha reducido la toxicidad de los residuos, si no se conoce cuán tóxicos son los productos o intermedios de degradación. De hecho, Dieckman y Gray en 1996 [299] encontraron diferentes intermedios como 4-nitrocatecol, hidroquinona y benzenotriol, durante la degradación de nitrofenol por fotocatalisis con TiO_2 . Además observaron una degradación del 99,99 % del nitrofenol, 99,9 % de denitración y un 79,5 % de mineralización. Indican que la denitración del nitrofenol es importante ya que se ha demostrado que el grupo nitro es responsable de las características biorefractarias de los compuestos nitro-orgánicos, y en particular de los nitroaromáticos.

En muestras preparadas disolviendo nitrofenol en agua destilada, se obtuvo una reducción del COT del 100%, desde 18 ppm de COT a prácticamente cero en 75 minutos aproximadamente, empleando la luz UV de lámpara [300].

Las medidas del contenido de COT de la muestra pueden dar resultados erráticos, y por lo tanto, no suficientemente ilustrativos. Para obtener medidas fiables de COT de los residuos de nitrofenol, es necesario eliminar la mayor parte del carbono inorgánico de la muestra, que proviene principalmente de la

desorción de las partículas de carbón activado. Esto se consiguió acidificando (pH 3 con HNO₃ 0,1 M) y purgando la disolución durante 10 minutos, además de aplicar un filtrado más riguroso utilizando filtros de celulosa de 0,45 µm. De esta forma se midieron reducciones importantes del COT de las muestras, tal como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 8.1. *Medidas del COT para la muestra de p-nitrofenol antes y después de la fotocatalisis solar con TiO₂.*

Muestra	Carbono Total (CT)	Carbono Inorgánico (CI)	Carbono Orgánico Total (COT)
Original	11,94 ppm	1,449 ppm	11,94 - 1,449 = 10,49 ppm
Tratada	2,223 ppm	0,035 ppm	2,23 - 0,035 = 2,195 ppm

Estos valores finales de COT caen dentro de los valores medidos en el agua de abasto de nuestro laboratorio (1,5 – 2,93 ppm).

8.4. CONCLUSIONES.

Tal como hemos mencionado anteriormente, el experimento reúne una serie de ventajas pedagógicas y de coste económico, que lo hacen especialmente interesante. Sin embargo, tal como está diseñado, no logra destruir realmente los residuos, ya que esto no va a ocurrir en los blancos, solamente en la muestra. Para no renunciar al valor pedagógico de los blancos y lograr la destrucción del máximo volumen posible de residuos, el experimento debe ser alterado en los siguientes puntos:

a. Cada grupo debe almacenar por separado, y destruir sus propios residuos, de forma que el volumen de la muestra y los blancos dependerá del volumen total de residuo producido.

b. El experimento se puede realizar de la siguiente forma:

Durante los primeros 30 minutos se emplearán 4 erlenmeyers como blancos, conteniendo por ejemplo:

- 1) Residuo + TiO_2 , sin luz,
- 2) Residuo + luz, sin TiO_2 ,
- 3) Residuo + H_2O_2 , sin luz ni TiO_2 y
- 4) H_2O_2 + luz, sin TiO_2 .

Después de 30 minutos, los blancos se convierten en muestras al añadirles TiO_2 y descubriendo los erlenmeyers a la luz. Los resultados mostraron que no hay degradación durante los primeros 30-45 minutos para los blancos 1, 2 y 3. En el blanco 4 se observó una reducción apreciable de la concentración de nitrofenol. Después de estos 30-45 minutos iniciales se aprecia la reducción de nitrofenol en todos los recipientes, siendo más rápida en los que contienen H_2O_2 .

CONCLUSIONES GENERALES

- Una adecuada gestión de los residuos peligrosos determinará las formas de reducir, reutilizar y/o eliminarlos de forma segura, evitando la contaminación del medio ambiente.
- Además de las técnicas y/o tecnologías disponibles comercialmente para el tratamiento de residuos peligrosos, es interesante la investigación y desarrollo de metodologías de destrucción con mejores o iguales resultados, sencillas, económicamente viables y que eliminen la peligrosidad de los residuos.
- El tratamiento de residuos peligrosos debe apoyarse en el uso de técnicas analíticas que permitan realizar un seguimiento adecuado de la destrucción del residuo, por ejemplo, mediante la medida del carbono orgánico o el uso de la espectroscopía infrarroja para la dilucidar posibles mecanismos de reacción, o pruebas de toxicidad para verificar la reducción o eliminación de la naturaleza tóxica de los residuos.
- La adquisición de cualquier tecnología para el tratamiento de residuos peligrosos, implicará costes en logística y operación, los que se justificarían si se fueran a tratar grandes cantidades de residuos. En el caso de pequeños volúmenes de residuos, las técnicas de oxidación pueden ser aplicadas a pequeña o gran escala en función de la naturaleza del residuo a tratar.
- Otro de los costes que deben asumir los productores de residuos, es el que se refiere a la infraestructura necesaria y reglamentaria que deben poseer para almacenar los residuos peligrosos mientras estos son tratados o llevados a un centro de tratamiento por medio de un gestor autorizado.

- En el caso de los pequeños productores, se hace interesante la búsqueda de técnicas sencillas para el tratamiento de los residuos *in situ*, que sean de bajo coste y sencilla operación. Un caso particular puede ser en las Islas Canarias, en las que la fragmentación del territorio y la lejanía del continente encarece los costes de gestión de residuos peligrosos al tener que contratar Gestores Autorizados.
- Las Universidades que se consideran pequeños productores de residuos peligrosos, es el ejemplo que se abordó por los bajos volúmenes y la variedad de residuos peligrosos que se producen en los laboratorios docentes y de investigación.
- De lo anterior, el tratamiento de residuos de laboratorios docentes universitarios tiene varios intereses fundamentales:
 - un **valor docente**, al concienciar a los estudiantes en la búsqueda de sistemas de gestión y tratamiento de los residuos peligrosos que ellos mismos producen al final de sus prácticas de laboratorio,
 - promover el **desarrollo e investigación** de pequeños sistemas de tratamiento y/o eliminación *in situ* de los residuos, aplicando técnicas de oxidación convencional y/o de oxidación avanzada,
 - y, buscar una **reducción de los costes** a la hora de recurrir a Gestores Autorizados de residuos.
- En el tratamiento de residuos de laboratorio producidos en la determinación de amonio o de nitritos en agua de mar, se observó que las técnicas de oxidación avanzadas y convencionales aplicadas individualmente o combinadas, lograron degradar la materia orgánica contenida en ellas en torno al 70 u 80%.

- La utilización de técnicas de oxidación avanzada como fotocátalisis con TiO_2 ó fotoFenton, produjeron diferentes resultados respecto a la reducción de la materia orgánica (COT), siendo la reacción de fotoFenton la que produjo los mejores porcentajes de reducción.
- El uso de compuestos que promueven una mayor formación de radicales $\cdot\text{OH}$ en disolución durante el tratamiento de los residuos, como el oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), produjo un aumento del 10% en la eficiencia de la oxidación de la materia orgánica cuando fue utilizado con la reacción de fotoFenton.
- Las técnicas fotocatalíticas de oxidación utilizadas en el tratamiento de ambos residuos (de amonio y de nitritos), produjeron similares eficiencias respecto a la reducción del COT al utilizar luz UV de lámparas comerciales o luz solar. Este punto es de interés a nivel docente (como se vio en el capítulo 8), pues se pretende implicar y concienciar a los alumnos en el uso de energías renovables y mejora de los costes en el tratamiento de residuos peligrosos.
- Se debe mencionar que la obtención de altos porcentajes de reducción del COT en el tratamiento de los residuos, no significa que se haya alcanzado la detoxificación de los residuos. Mediante pruebas de ecotoxicidad (bioensayos de inhibición o de bioluminiscencia) debe verificarse el grado de toxicidad de los residuos peligrosos antes y después del tratamiento aplicado. Esto es fundamental debido a que pueden producirse, durante el proceso de degradación, intermedios de reacción más tóxicos que los residuos originales.
- En el caso del tratamiento de los residuos de amonio y de nitritos, las técnicas de oxidación avanzada no lograron la completa mineralización de los mismos. Con estos resultados y este tipo de residuos, se abre una línea de investigación en la que se puede buscar la combinación de las técnicas

de oxidación con otras técnicas, por ejemplo con técnicas biológicas, con las que se logre la destrucción y/o detoxificación total de los residuos.

- Ligada con la anterior conclusión, se estudió el mecanismo de la degradación utilizando la reacción de fotoFenton, del principal componente presente en altas concentraciones en los residuos de amonio, el fenol. Se propuso una vía de degradación de este compuesto, en la que éste y sus derivados, que también se consideran compuestos tóxicos, se pueden eliminar al condensarse como polímeros de taninos, y al ser separados de la disolución, se permite que el proceso de degradación del fenol continúe hasta su completa mineralización, así como de los derivados fenólicos remanentes en la disolución.
- También del anterior estudio, al observar que la eficiencia de la fotocatalisis con TiO_2 es menor respecto a la reacción de fotoFenton, se procedió a estudiar las vías de la degradación del fenol en bajas y altas concentraciones utilizando fotocatalisis con TiO_2 .
- En la degradación fotocatalítica con TiO_2 del fenol en bajas concentraciones, predomina la degradación en la disolución debido a la difusión de los radicales $\cdot\text{OH}$ generados hacia el seno de la disolución. En el caso de altas concentraciones de fenol, la presencia de grandes cantidades de moléculas adsorbidas en la superficie del TiO_2 , da lugar a la interacción del fenol con la superficie del catalizador y se propicie allí la vía de degradación de este.
- De este estudio se deriva que los procesos de fotocatalisis aplicados en descontaminación no sólo deben ocuparse de la degradación, mineralización o detoxificación de los contaminantes, también deben proponer alternativas de aprovechamiento y/o destino del catalizador utilizado después de cada proceso. La reutilización y/o regeneración del

catalizador en procesos fotocatalíticos es importante, a nivel de proceso (rendimiento máximo) y a nivel económico (ahorro de reactivos). Sin embargo la optimización del uso del catalizador dependerá de las propiedades físicas y químicas del mismo, de su estructura, de las propiedades de los compuestos sobre los cuales es utilizado, etc., todos estos factores deben ser tomados en cuenta para obtener resultados óptimos.

- En este trabajo se empleó una metodología de lavado y reutilización del catalizador, utilizando para ello agua y luz UV durante un tiempo determinado. Este proceso favoreció la reestructuración de las especies presentes en la superficie del catalizador producidas durante la degradación del fenol en altas concentraciones.

BIBLIOGRAFIA

1. Tchobanoglous, G.; Theisen, H. y Vigil, S. (1994). "Gestión Integral de Residuos Sólidos". Editorial Mc-Graw Hill / Interamericana de España, S.A., p. 3-11.
2. Lagrega, M., Buckingham, P. And Evans, J. (1996) "Gestión de Residuos Tóxicos – tratamiento, eliminación y recuperación de suelos –" Editorial Mc-Graw Hill / Interamericana de España, S.A., p. 3-35, 224-227, 250, 259-353, 588-630.
3. Alsina, Jordi, (1996). "Manual de tratamiento de los residuos tóxicos y peligrosos – Estado actual del plan de gestión de los residuos en la Universidad de Barcelona". Universidad de Barcelona, Comité de Seguridad y Salud de la UBA. p. 13-18, 29-30.
4. Menéndez, G.; Gonzalez, J. (1985). "Técnicas de tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos". *Ingeniería Química*, Junio, p. 105-112.
5. Directiva 75/442/CE, relativa a los residuos:
http://europa.eu.int/eur-ex/es/lif/dat/1975/es_375L0442.html
6. Martínez de la Cuesta, P.; Rus Martínez, E.. (1991). "Seguridad en los laboratorios. Sustancias irritantes y corrosivas. Sustancias tóxicas". *Química e Industria*, 1, p. 36-40.
7. "Boletín Informativo de Medio Ambiente". Página Web del MMA, <http://www.mma.es/docs/calidadamb/boletin/>, Sección Normativas, área de residuos.
8. "El Derecho de la Unión Europea". Página Web de Eur-Lex <http://europa.eu.int/eur-lex/es/index.html>. Sección de legislación comunitaria vigente en los siguientes apartados.
9. "Ley 10/1998, 21 de Abril, de Residuos (BOE nº 96, de 22-04-1998)". http://www.mma.es/docs/sergen/normativa/norma2/l_residu.htm, Página Web del MMA, Sección de Legislación sobre medio ambiente, Residuos y Preparados Peligrosos.

-
10. Directiva 91/689/CE, relativa a los residuos peligrosos: http://europa.eu.int/eur-lex/es/lif/dat/1991/es_391L0689.html
 11. "Plan nacional de residuos 1995-2000", Pagina Web del MMA, <ftp://www.mma.es/pub/sgca/residuos.pdf>, p. 1-22, Sección de Calidad y Evaluación Ambiental.
 12. Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. (1991). "Reglamento de Residuos Tóxicos y Peligrosos (Real Decreto 833/1988, de 20 de Julio, aprobación de Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo)". Centro de Publicaciones, Secretaría General Técnica. p. 5, 13, 14-29, 117-120, 127-137.
 13. Blanco, J.; Malato, S., (1996). "Tecnología de Fotocatálisis Solar, Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales", **31**, CIEMAT. Escobar impresores, España.
 14. Rieradevall, J.; Hidalgo M. (1994). "Programa de la mejora de la gestión interna y externa de los residuos de los centros universitarios". *Revista Residuos*, **21**, p. 80-84.
 15. Sanders, H. (1986). "Chemical & Engineering News". *Review ACS*, **3**, p. 21-31.
 16. Ashbrook, P., Reinhardt, P., (1985). "Hazardous wastes in academia". *Environ. Sci. Technol.*, **19 (12)**, p. 1150-1154.
 17. Herrera Melián, J.; Montesdeoca, A., (1998). "Manual de la Oficina de Gestión de Residuos de la ULPGC", Oficina de Gestión de Residuos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
 18. Herrera Melián, J.; Betancor, J., (1993). "Informe Preliminar sobre Residuos Tóxicos y Peligrosos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria", Oficina de Gestión de Residuos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
 19. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*, **53**, p. 51-59.

-
20. Enciclopedia Gran Larousse Universal, Editorial Plaza & Janes, España, (1996). Tomo 1, p. 265-266.
21. Hawley, G., Sax, N., Lewis, R. (1993). "Diccionario de Química y de productos químicos". Ediciones Omega, Barcelona, España, p. 80, 457-458, 541, 773, 822, 844, 902, 936-937.
22. Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M. (1993). "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.*, **93**, p. 671-698.
23. National Toxicology Program (NTP). (1991). "Chemical Repository". Radian Corporation, August 29. USA. NTP Chemical Repository.
http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem7/Radian7722-84-1.html
24. Lunn, G., Sansone, E. (1994). "Destruction of hazardous chemicals in the laboratory". Editor: John Wiley & Sons, INC. Second Edition, p. 331-333, 373-374.
25. Lunn, G.; Sansone, E. B.; De Méo M.; Laget, M. (1994). "Potassium permanganate can be used for degrading hazardous compounds" *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **55**, p. 167-171.
26. Medialdea, J., Arnaiz, C., Escot, E., García, I., García, B., López, C., Montes, A., Morón, M., y Lebrato, J. (1995). "Aplicabilidad del Permanganato potásico en la depuración del agua tóxica vertida tras la rotura de la balsa de decantación, propiedad de Boliden, situada en el T.M. de Aznalcóllar, Sevilla". *Revista Residuos*, **46**, p. 80-84.
27. Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1988). "Advanced Inorganic Chemistry". 5th. Ed. New York: John Wiley and Sons, p. 697-708.
28. Stewart, R. (1965). "Oxidation by Permanganate: In Oxidation in Organic Chemistry, Part A", Edited by K. B. Wiberg, New York: Academic Press, p. 1-68.
29. Wei, M., Stewart, R. (1966). "The mechanisms of permanganate oxidation. VIII. Substituted benzylamines". *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, p. 1974-1979.
30. Herrera Melián, J., Tello Rendón, E., Viera Suárez, A. Doña Rodríguez, J., Valdés Do Campo, C., Araña, J. and Pérez Peña, J. (2000). "Incidence of

- pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability". *Water Research*, **34**, p. 3967-3976.
31. Colthurst J. M. and Singer P. C. (1982). "Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption". *Journal A.W.W.A.*, **Feb.**, p. 73-78.
32. Aguirre Pascual, G., Monforte De Monleon, L., Tos Boix, S., (1996). "Efecto de la utilización de permanganato potásico sobre la formación de trihalometanos (THM) en la potabilización de aguas". *Química e Industria*, **Junio**, p. 13-19.
33. Domingo Valdés, L. (1994). "The use of potassium permanganate for eliminating smells in the purification of urban sewage". *Química e Industria*, **Junio**, p. 479-482.
34. Wang, Y. (1992). "Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation on model phenolic compounds". *Water Environment Research*, **64 (28)**, p. 268-273.
35. "Identification and Listing of Hazardous Waste". (1992). Code of Federal Regulations, Title 40, Part 261, USA.
36. Haas, C., Vamos, R. (1995). "Hazardous and industrial waste treatment". Prentice Hall, Engewood Cliff, New Jersey 07632, USA. p. 162 –181.
37. Pelizzetti, E.; Maurino, V.; Minero, C.; Vincenti, M. (1994), "Disinfection by products in drinking water treatments. Mechanism of formation, analysis and research needs". *Scienza e Tecnologia*, **76**, p. 701-707.
38. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S y Blanco, J. (1999). "Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides". *Catalysis Today*, **54**, p. 309-319.
39. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S. Blanco, J. (1995). "Solar photo-Fenton treatment of model and real waste waters", University of Viena (Austria) and Plataforma solar de Almería (PSA), España. Publicación CIEMAT y PSA, p. 25-30.
40. Pulgarin, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polania, R., Péringier, P. (1999). "Strategy for the coupling of photochemical and biological flow

- reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants". *Catalysis Today*, **54**, p. 341-352.
41. Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Péringier, P., Pulgarin, C. (2000). "Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metribromuron and isoproturon". *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, p. 153-168.
42. Pulgarin, C., Kiwi, J. (1995). "Iron oxide-mediated degradation, photodegradation, and biodegradation of Aminophenols". *Langmuir*, **11**, p. 519-526.
43. Watts R. J., Udell, M. D. y Rauch, P.A. (1990). "Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent" *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **7**, p. 335-345.
44. Weichgrebe, D. (1992). "Chemical oxidation treatment of deposit leachate". *Chem. Eng. Tech.*, **64**, p. 438-440.
45. Pelizzetti, Ezzio. (1986). "Homogeneous and heterogeneous photocatalysis". *La Chimica e L'Industria*, **68 (10)**, p. 51-52.
46. Pelizzetti, E., Serpone, N., Ollis, D. (1991). "Destruction of water contaminants". *Environ. Sci. Technol.*, **25 (9)**, p. 1523 – 1528.
47. Restrepo Vasquez, Gloria (1999). "Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos TiO_2-SiO_2 y ZrO_2-SiO_2 , eventualmente dopados con Fe(III)". *Tesis Doctoral*, CSIC, Isla de la Cartuja, Sevilla. España.
48. Matthews, R. W. (1998). "Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes on TiO_2 ". *Journal Catalysis*, **111**, p. 264-272.
49. Lawless, D., Serpone, N. and Meisel, D. (1991). "Role of $OH\cdot$ Radicals and Trapped Holes in Photocatalysis. A Pulse Radiolysis Study". *J. Phys. Chem.*, **95**, p. 5166-5170.
50. Fox, Marye Anne. (1986). "Charge injection into semiconductor particles. Importance in photocatalysis". *La Chimica e L'Industria*, **68 (10)**. Octubre, p. 59-64.

-
51. Lewis, N.S.; Rosebluth, M.L. "Theory of Semiconductor Material" in "Photocatalysis: Fundamental and Applications" (1989), Interscience Publications, p. 45-99.
52. Lücking, F., Köser, M.; Jank, M.; Ritter, A. (1998). "Iron power, graphite and activated carbon as catalyst for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution", *Water Research*, **32 (9)**, p. 2607-2614.
53. Giménez, J., Curcó, D., Qeral, M.A. (1999). "Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up". *Catalysis Today*, **54**, p. 229-243.
54. Chen, J., Rulkens, W. And Bruning, H. (1997). "Photochemical elimination of phenol and COD in industrial wastewaters." *Wat. Sci. Technol.*, **35**, p. 231-238.
55. Sclafani, A., Palmisano, E., Davi, E. (1990). "Photooxidation of phenol on TiO₂ (anatase and rutile), kinetics and mechanism". *New J. Chem.*, **14**, p. 265-268.
56. Trillas, M., Domènech, X., Montserrat, P. (1992). "Eliminación de fenol por vía fotocatalítica". *Ingeniería Química*, **Agosto**, p. 106-110.
57. Ahmed, S., Ollis D.F. (1984). "Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane". *Solar Energy*, **32 (5)**, p. 597-601.
58. Bahnemann, D.W. (1991). "Mechanism of organic transformation on semiconductor particles" on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers, p. 251-276.
59. Litter, Marta. (1999). "Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. Review". *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, p. 89-114.
60. Diebold, Michael. Dupont Company, Technical Updates "The causes and prevention of titanium dioxide photodegradation of paints". USA.

-
61. Ireland, J.C.; Klostermann, P.; Rice, E.W.; Clark, R.M. (1993). "Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation". *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, p. 1668-1670.
62. Peral, J.; Domènech, X.; Ollis, D.F. (1997). "Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination, and Deodorization of Air". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **70**, p. 117.
63. Herrera Melián J.A., Doña Rodríguez J.M., Viera Suárez A., Tello Rendón E., Valdés do Campo C., Pérez Peña J. (2000), "Photocatalytic Disinfection of Urban Waste Waters". *Chemosphere*, **41**, p. 3, 323-327.
64. Vidal, A., Díaz, A. I., El Hraiki, A., Romero, M., Muguruza, I., Senhaji, F., González, J. (1999). "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies". *Catalysis Today*, **54**, 283-290.
65. Eggins, B., Palmer, F., Byrne, J. (1997). "Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water". Research Note. *Water Research*, **31 (5)**, p. 1223-1226.
66. Blanco, J., Malato, S., Richter, C. (1996) in: Becker, M., Bohmer, (Eds.), 8th. Symp. on Solar Thermal Conc. SolarPACES Köln, Germany, p. 1521. (4.1)
67. Directiva 96/11/CE, relativa al uso de envases de plástico en productos alimenticios: http://europa.eu.int/eur-lex/es/consleg/pdf/1990/es_1990L0128_do_001.pdf
68. Gasso, S., Baldasano, J.M. (1996). "Tratamiento de Aguas Industriales mediante procesos de oxidación avanzada". *Revista Residuos*, **29**, p. 37-42.
69. Cai, R., Hashimoto, K., Kubota, Y., Fujishima, A. (1992). "Increment of Photocatalytic Killing of Cancer Cells Using TiO₂ with the Aid of Superoxide Dismutase". *Chemistry Letters*, p. 427-430.
70. Zhao, J., Wu, K., Wu, T., Hidaka, H., Serpone, N. (1998). "Photodegradation of dyes with poor solubility in an aqueous surfactant/TiO₂ dispersion under visible light irradiation". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94(5)**, p. 673-676.
71. Augugliaro, V., Blanco, J., Cáceres, J., García, E., Loddo, V., López, M., Malato, S., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Soria, J. (1999). "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated

- by sunlight in mild and strong oxidant conditions". *Catalysis Today*, **54**, p. 245-253.
72. Bauer, R., and Fallmann, H., (1997). "The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method". *Res. Chem. Intermed.*, **23 (4)**, p. 341-354.
73. Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T. (1999). "The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments". *Catalysis Today*, **53**, p.131-144.
74. Trillas, M., Peral, J., Domènech, X. (1995). "Redox photodegradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂". *Appl. Catal.*, **5**, p. 377-387.
75. Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X. (1996). "Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by in situ photogenerated fenton reagent". *Electrochimica Acta*, **41 (13)**, p. 1981-1985.
76. D' Olivera, J. C., Minero, C., Pelizzetti, E., Pichat, P. (1993). "DCPs, TCPs, TiO₂ Photooxidation". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **72**, p. 261-267.
77. Barbeni, M., Morello, M., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Vincenti, M., Borgarello, E., Serpone, N. (1987). "Sunlight photodegradation of organic 2,4,5-trichlorophenoxy-acetic acid and 2,4,5-trichlorophenol on TiO₂". *Chemosphere*, **16 (6)**, p. 1165-1179.
78. Herrmann, J. M., Guillard, C., Pichat, P. (1993). "Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Technology for Water Treatment". *Catalysis Today*, **17 (1-2)**, p. 7 - 20.
79. Wang, K., Hsieh, Y., Chou, M., Chang, C. (1999). "Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution". *Applied Catalysis B: Environmental*, **21**, p. 1 - 8.
80. Stafford, U. Gray, K., Kamat, P. (1997). "Photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol: The effects of varying TiO₂ concentration and light wavelength". *Journal of Catalysis*, **167**, p. 25.
81. Jardim, W., De Moraes, S. G., Takiyama, S. G. (1997). "Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates". *Wat. Res.*, **31 (7)**, p. 1728-1732.

-
82. Sabin, F., Türk, T., Vogler, A. (1992). "Photooxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: Determination of the efficiency". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **63**, p. 99-106.
83. Chen, D., Ray, A.. (1999), "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, p. 143-157.
84. Hisanaga, T., Harada, K., Tanaka, K. (1990). "Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **54**, p. 113-118.
85. Mao, Y., Schöneich, C., Asmus, K. D. (1991). "Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on TiO₂ surfaces en route to mineralization – A combined photocatalytic and radiation". *J. Phys. Chem.*, **95 (24)**, p. 10080 – 10089.
86. Mao, Y., Schöneich, C., Asmus, K. D. (1992). "Influence of TiO₂ surface on 1,2 chlorine shift in β-chlorine substituted radicals as studied by radiation chemistry and photocatalysis". *J. Phys. Chem.*, **96 (21)**, p. 8522 – 8528.
87. El-Morsi, T., Budakowski, W., Abd-El-Aziz, A., Friesen, K. (2000). "Photocatalytic degradation of 1,10 Dichlorodecane in aqueous suspension of TiO₂: A reaction of adsorbed chlorinated alkane with surface hydroxyl radicals". *Environ. Sci. Technol.*, **34**, p. 1018-1022.
88. Dillert, R., Cassano, A., Goslich, R., Bahnemann, D. (1999). "Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment". *Catalysis Today*, **54**, p. 267-282.
89. Matthews, R. W. (1989). "Photocatalytic oxidation of organic methylene blue over TiO₂ supported films". *J. Chem. Soc., Faraday Trans I.*, **85 (6)**, p. 1291-1302.
90. Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A. (1990) "Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion". *Applied Catalysis*, **69**, p. 323-340.
91. Davis, A. P., Green, D. L. (1999). "Photocatalytic oxidation of Cadmium-EDTA with titanium dioxide". *Environ. Sci. Technol.*, **33**, p. 609-617.
-

-
92. Dieckmann, M. S., Gray, K. A., Zepp, R. (1994). "The sensitized photocatalysis of Azo dyes in a solid system: A feasibility study". *Chemosphere*, **28**, p. 1021-1034.
93. Hustert, K., Zepp, R. (1992). "Photocatalytic degradation of selected azo dyes." *Chemosphere*, **24 (3)**, p. 335 - 342.
94. Chen, D., Ray, A. (1998). "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension". *Wat. Res.*, **32 (11)**, p. 3223-3234.
95. Low, G. K., 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". *Environ. Sci. Technol.*, **25**, p. 460-467.
96. Muzskat, L., Halmann, M., Raucher, D., Bir, L. (1992). "Solar photodegradation of xenobiotic contaminants in polluted well water". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **65 (3)**, p. 409 – 418.
97. Prairie, M. R., Evans, L. R., Stange, B. M., Martínez, S. L. (1993). "An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals". *Environ. Sci. Technol.*, **27**, p. 1776-1782.
98. Grätzel, C. K., Jirousek, M., Grätzel, M. (1990). "Photooxidation of organophosphorus on TiO₂ powder, mechanism". *J. Mol. Catal.*, **60**, p. 375-387.
99. Peral, J., Ollis, D. F. (1992). "Photocatalyst Deactivation during Conversion of Indole, Pyrrole, and Dimethylsulfide" *J. Catal.*, **136 (2)**, p. 554 – 565.
100. Peral, J., Casado, J., Domènech, X. (1988). "Light-Induced oxidation of phenol over ZnO Powder". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **44**, p. 209-217.
101. Minero, C., Alberti, C., Pelizzetti, E., Terzian, R., Serpone, N. (1991). "Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. 6. AM1. Simulated sun light photodegradation over titania in aqueous media – A 1st. Case of fluorinated aromatics and identification of intermediates". *Langmuir*, **7 (5)**, p. 928 - 936.

-
102. Terzian, R., Serpone, N., Minero, C., Pelizzetti, E., Hidaka, H. (1990). "Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis . The photomineralization of a hydroquinone and catechol". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **55**, p. 243-249.
103. Tsong-Yang, W.; Yung-Yun, W.; Chi-Chao, W., (1990). "Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **55**, p. 115-126.
104. Fox, M.A., Abdel-Wahab, A. A. (1990). "Photocatalytic Oxidation of Multifunctional Organic Molecules. The Effect of an Intramolecular Aryl Thioether Group on the Semiconductor-Mediated Oxidation/Dehydrogenation of a Primary Aliphatic Alcohol". *J. Catal.*, **126**, p. 693.
105. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M., Itaya A., M., (1985). "Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, p. 2023-2028.
106. Giménez, J., Curcó, D., Marco, P. (1997). "Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater". *Wat. Sci. Tech.*, **35 (4)**, p. 207-213.
107. Mattews, R.W., McEvoy, S.R. (1992). "Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide". *J. Photochem and Photobiol. A: Chem.*, **64**, p. 231-246.
108. Vidal, A., Herrero, J., Romero, M., Sánchez, B., Sánchez, M. (1994). "Heterogeneous photocatalysis: Degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **79**, p. 213-219.
109. Goldberg, M. C., Cunningham, K. M., Weiner, E. R. (1993). "Aquatic photolysis: photolytic redox reactions between goethite and adsorbed organic acids in aqueous solutions." *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **73**, p. 105 - 120.
110. Harvey, P., Rudham, R., Ward, S. (1983). "Photocatalytic Oxidation of Liquid Propan-2-ol by Titanium Dioxide". *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, p. 1381-1390.
111. Pelizzetti, E., Serpone, N. (Eds.) -1989- "Photocatalysis: Fundamental and Applications", Interscience Publications.
-

-
112. Zepp, R., Faust, B. And Holgné, J. (1992). "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction". *Environ. Sci. Technol.*, **26**, p. 313 - 319.
113. Fox, M. A., Dulay, M. T. (1993). "Heterogeneous Photocatalysis". *Chem. Rev.*, **93**, p. 341.
114. Palmisano, L., Augugliaro, V., Schiavello, M. And Sclafani, A. (1989). "Influence of acid-base properties on photocatalytic and photochemical process". *Journal of Molecular Catalysis*, **56**, p. 284-295.
115. Oliveria, J., Al-Sayed, G., Pichat, P. (1990). "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspension.". *Environ. Sci. Technol.*, **24 (7)**, p. 990.
116. Martra, G., Coluccia, S., Marchese, L. Augugliaro, Loddo, V., Palmisano, L., Schiavello, M. (1999). "The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst a FTIR study". *Catalysis Today*, **53**, p. 695-702.
117. Chen, J. (1997). "Advanced Oxidation Technologies: Photocatalytic treatment of wastewater". *Thesis University of Wageningen, Holland*. ISBN 90-5485-762-5., p. 34, 35.
118. Utset, B., García, J., Casado, J., Domènech, X., Peral, J. (2000). "Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions". *Chemosphere*, **41**, p. 1187-1192.
119. Pichat, P., Herrmann, J. M. (1989). Publication In: "Photocatalysis. Fundamentals and Applications". Chairman editors: Serpone and Pelizetti. Editorial Wiley and Sons, p. 232.
120. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Itaya, A. (1985). "Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, p. 2015-2022.
121. Abdulah, M., Low, G. K., Matthew, R.W. (1990). "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide". *J. Phys. Chem.*, **94 (17)**, p. 6820-6825.

-
122. Chanon, F. y Chanon, M. "Transition Metal Complex in Photocatalysis" in "Photocatalysis: Fundamental and Applications" (1989), Interscience Publications. p. 489-541.
123. Bolton, James R. (1999). "Ultraviolet Applications Handbook". ISBN 0-9685432-0-0. Bolton Photosciences Inc. London, Ontario, Canadá. <http://www.boltonuv.com>
124. H.J.H. Fenton, (1894). "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron". *Chem. Soc. J. Lond.* **65**, p. 899 - 910.
125. Butler, E.C., Davis, A.P. (1993). "Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: The influence of dissolved transition metals". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, p. 273-283.
126. Kim, S.M., Geissen, S.U. and Vogelpohl, A. (1996). "Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction". *Wat. Sci. Tech.*, **35**, p. 239-249.
127. Spacek, W., Bauer, R., Heisler, G. (1995). "Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment comparison between photodegradation with TiO₂ and the photoFenton reaction". *Chemosphere*, **30 (3)**, p. 477-484.
128. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J., Carter, S. (1997). "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water". *Wat. Res.*, **31 (4)**, p. 787-798.
129. Weichgrebe D., Vogelpohl, A. (1994). "A comparative study of wastewater treatment by chemical wet oxidation". *Chem. Eng. And Process.*, **33**, p. 199-203.
130. Chen, R., Pignatello, J.J. (1997). "Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds". *Environ. Sci. Technol.*, **31**, p. 2399-2406.
131. De Laat, J., Gallard, S., Ancelin, S., Legube, B. (1999). "Comparative study of the oxidation of Atrazine and Acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂". *Chemosphere*, **39 (15)**, p. 2693-2705.

-
132. Mazellier, P., Bolte, M. (1997). "Iron (III) promoted degradation of 2,6-Dimethylphenol in aqueous solution". *Chemosphere*, **35 (10)**, p. 2181-2192.
133. Krutzler, T., Fallmann, H., Maletzky, P., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. (1999). "Solar driven degradation of 4-Chlorophenol". *Catalysis Today*, **54**, p. 321-327.
134. Pignatello, J. J. (1992) "Dark and Photoassisted Fe^{+3} – Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide". *Environ. Sci. Technol.*, **26**, p. 944.
135. Sun, Y., Pignatello, J. J. (1993). "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ". *Environ. Sci. Technol.*, **27**, p. 304-310.
136. Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X. and Casado, J. (1998). "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes". *Applied Catalysis B: Environmental.*, **16**, p. 31-42.
137. Bandara, J., Nadtochenko, V., Kiwi, J., Pulgarin, C. (1997). "Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of Dye mineralization (orange II) via advanced oxidation technologies". *Wat. Res.*, **35 (4)**, p. 87-93.
138. Tang, W., Tassos, S. (1997). "Oxidation kinetics and mechanism of trihalomethanes by Fenton's reagent". *Wat. Res.*, **31 (5)**, p. 1117-1125.
139. Mailhot, G., Asif, A., Bolte, M. (2000). "Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution". *Chemosphere*, **41**, p. 363-370.
140. Sun, Y., Pignatello, J.J. (1992). "Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Fe(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH", *J. Agric. Food Chem.*, **40**, p. 322-327.
141. Sun, Y., Pignatello, J.J. (1993). "Organic Intermediates in the degradation of 2,4-dichlorofenoxyacetic acid by $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ". *J. Agric. Food Chem.*, **41**, p. 1139-1142.
-

-
142. Pignatello, J.J., Baehr, K. (1994). "Ferric complexes as catalysts for Fenton degradation of 2,4-D and metolachlor in soil". *J. Environ. Qual.*, **23**, p. 367-370.
143. Arántegui, J., Prado, J., Chamarro, E., y Esplugas, S. (1995). "Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **88 (1)**, p. 65-74
144. Safarzadeh-Amiri, Bolton, J., Cater, S. (1996). "The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes". *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1 (1)**, p. 18-25.
- 144a. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J., Cater, S. (1997). "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water". *Wat. Res.*, **31 (4)**, p. 787 – 798
145. U.S. EPA. (1998). "Advanced Photochemical Oxidation Processes, Handbook". Office of Research and Development. Washintong, D.C. 20460. EPA/625/R-98/004. December 1998. p. 2.1 – 2.4.
146. Murov, S.L., Carmichael, I., Hug, G.L. (1993). "Handbook of photochemistry". 2nd. Edition, Ed., Marcel Dekker, New York, 1993, p. 299-305.
147. Mark, M., Schuchmann, H., Schuchmann, P., von Sonntag, C. (1990). "A chemical actinometer for use in connection with UV treatment in drinking-water processing". *J. Water SRT-Aqua*, **39**, p. 309-313.
148. Gonzalez, M. A. (1996). "Oxidation technologies for water and wastewater treatments". International conference, Goslar, Germany.
149. Beyrich, J., Gautschi, W., Regenas, W. And Wiedmann, W. (1979). *Computer & Chemical Engineering*, **3**, p. 161-165.
150. Blanco, J. & varios autores. (1999). "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy*, **67**, p. 317-330.
151. Steiner, N., et.al. (1992). "Plant Experience using Hydrogen Peroxide for Enhanced Fat Flotation and BOD Removal". *Environ. Progress*, **11(4)**, p. 261-264.

-
152. Norma UNE 77-00389-Calidad de Agua (1989). "Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO). Método de disolución y siembra". Norma española, mayo.
153. Marco, A., Esplugas, S., Saum, G. (1997). "How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment" *Wat. Sci. Tech.*, **35 (4)**, p 321-327.
154. Baccanti, M., Colombo, B., Sole, J., Sangenis, J. (1991). "Medida del carbono orgánico total en agua potable urbana y su correlación con otros parámetros (BOD y COD) con el analizador automático de Carlo Erba Instruments mod. TCM 480". *Química e Industria*, **37 (2)**, p. 118-121.
155. Skoog, D., Leary, J., (1994). "Análisis Instrumental", Editorial McGraw Hill, 4ta edición, impreso en España. Cap. 6, 7, 12, 24.
156. Araña, J., Tello Rendón, E., González-Díaz, O. M., Herrera Melián, J. A., Doña Rodríguez, J. M., Pérez Peña, J. (2000). "High concentrated phenolic waste waters treatment by the photoFenton reaction. Mechanism study by FTIR-ATR". *Chemosphere*, en prensa.
157. Araña, J., Tello Rendón, E., Doña-Rodríguez, J. M., Herrera-Melián, J. A., González-Díaz, O., Pérez-Peña, J. (2000). "High concentrated phenol and 1,2 propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis. Catalyst recovery and re-use". *Applied Catalysis B: Environmental*, en prensa.
- 157a. J. Araña, O. González-Díaz, M. Miranda Saracho, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña. (2001) "Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: the role of Fe⁺³/Fe⁺² ions in the degradation mechanism". *Applied Catalysis B: Environmental*, en prensa.
158. Kesselman, J., Hug, S. (1999). "Photodegradation of DSBP on Metal Oxides followed by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy". *Environ. Sci. Technol.*, **33**, p. 3171-3176.

-
159. Fan, J., Yates, J. (1996). "Mechanism of Photooxidation of Trichloroethylene on TiO₂: Detection of Intermediates by Infrared Spectroscopy". *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, p. 4686 – 4692.
160. Kozlov, D., Paukshtis, E., Savinov, E. (2000). "The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method". *Applied Catalysis B: Environmental*, **24**, p. L7 – L12.
161. Martin, S., Kesselman, J., Park, D., Hoffmann, M.R. (1996). "Surface Structures of 4-Chlorocatechol Adsorbed on Titanium Dioxide". *Environ. Sci. Tech.*, **30**, p. 2535 - 2542.
162. Biber, M., Stumm, W. (1994). "An in situ ATR-FTIR Study: The surface coordination of salicylic acid on aluminium and iron (III) oxides". *Environ. Sci. Tech.*, **28**, p. 763 - 768.
163. Connor, K. Dobson D., MacQuillan, A.J. (1999) "Infrared Spectroscopy of the TiO₂/Aqueous solution interface". *Langmuir*, **15**, p. 2402 – 2408.
164. M., Pichat, P., Mathieu, M. (1971). "Infrared Study of the surface of Titanium Dioxides. Hidroxyl Groups". *The Journal of Physical Chemistry*, **75 (9)**, p. 1216 – 1220.
165. Chuang, C., Wu, W., Huang, M., Huang, J., Lin, J. (1999). "FTIR Study of Adsorption and Reactions of Methyl Formate on Powdered TiO₂". *Journal of Catalysis*, **185**, p. 423 – 434.
166. Chunming, S., D., Suarez. (1997). "In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminium and iron oxides". *Clays and Clay Minerals*, **45 (6)**, p. 814-825.
167. Araña Mesa, J. (1998). "Catalizadores bimetálicos M-M' / SiO₂ (M = Pd, Ni; M' = Zn, Sn) en reacciones de conversión de CO". *Tesis Doctoral*, Departamento de Química, Universidad de Barcelona, España.
168. Augugliaro, V., Coluccia, S., Loddo, V., Marchese, L., Martra, G., Palmisano, L., Schiavello, M. (1999). "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation". *Applied Catalysis B: Environmental*, **20**, p. 15-27.

-
169. Browning, D.R. (1971). "Espectroscopía". Editorial Toray-Masson. S.A. Barcelona, España.
170. Scheuing, D. (1991). "Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science". American Chemical Society, ACS Symposium Series 447, USA. Cap. 1, 2, 8.
171. "Curso teórico-práctico sobre cromatografía y extracción en fase sólida", (1998). 40 horas. Cursos de Extensión Universitaria, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
172. Loomis, Ted A. (1982). "Fundamentos de Toxicología". Editorial Acribia, Zaragoza, España. p. 15-27.
173. Schüürmann, G., Markert, B. (1997). "Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure and Biological Effects", Environmental Science and Technology: A Wiley-Interscience Series of Texts and Monographs. Capítulos 1, 4, 16, 25, 26.
174. Grange, P., Jung, S. (2000). "Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2\text{-SiO}_4^{2-}$ SCR Catalyst: influence of SO_4^{2-} ". *Catalysis Today*, **59**, p. 305-312.
175. BioOrbit, Co. (1998) "Handbook of Bioluminescent Toxicity Screening, A practical guide to the effective use of the Bio-Orbit BioToxTM". Germany.
176. Abel, P.D., Axiak, V. (1991). "Ecotoxicology and the Marine Environment". 1st. Edition, Editorial Ellis Horwood Limited, England.
177. Moriarty, F. (1990). "Ecotoxicology, The Study of Pollutants in Ecosystem". 2nd. Edition, Editorial Academic Press. England.
178. ISO (1995). "Water Quality – Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*" Geneva, International Organization for Standardization (ISO 10253:1995 (E)).
179. Augugliaro, V., López Muñoz, M. J., Palmisano, L., Soria, L. (1993). "Influence of pH in the degradation kinetics of nitrophenol isomers in a heterogeneous photocatalytic system". *Applied Catalysis A: General*, **101**, p. 7.

-
180. Millero, Frank J. (1996). "Chemical Oceanography", 2nd. Edition, CRC Press. USA. p. 281, 289-294, 307, 389.
181. Arar, E., Zhang, J., Ortner, P., Fischer, C., Moore, L. (1997). "Determination of Ammonia in Estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continuous Flow Colorimetric Analysis". National Exposure Research Laboratory. Office of Research and Development. U.S. EPA. Cincinnati, Ohio, 45268. p. 349.0 (1-13).
182. Raymont, J. (1980). "Plankton and productivity in the oceans". Pergamon Press, Oxford, England.
183. Smith, S., Whitley, T. (1977). "The role of zooplankton in the regeneration of nitrogen in a coastal upwelling off northwest Africa.". *Deep-Sea Res.*, **24**, p. 49-56.
184. U.S. EPA, Office of Water. (1991). "Water Quality Standards for the 21st. Century. Proceedings Conference". p. 251. U.S. Gov. Prin. Office, Washington D.C.
185. North Carolina State University (NSCU), NSCU Water Quality Group, Department of Biological and Agricultural Engineering, USA. (1994-1998). Water Shedss (Water, Soil and Hydro-Environmental Decision Support System. "Characterization DSS – Ammonia". (cooperation: US EPA, NSCU and Center for AI Applications in Water Quality (Pennsylvania State University)). <http://h2ospare.wq.ncsu.edu/info/nh3.html>.
186. World Health Organization, Water Sanitation. (1998). "Guidelines for Safe Recreational-Water Environments: Coastal and Fresh-waters, chapter 9: Chemical and physical agents". EOS/Draft/98.14 for consultation, Geneva. http://www.who.int/water_sanitation_health/
187. U.S. EPA, Office of Water (1987). Quality Criteria for Water "Nonpoint Sources: Agenda for the Future, Water Quality Acts.". p. 26. Publication 440/5-86- 001. U.S. Gov. Prin. Office, Washington D.C.
188. World Health Organization, Sustainable Development and Healthy Environments. (1999). "Health-based Monitoring of Recreational Waters: The Feasibility of a new approach: The Annapolis Protocol".

- WHO/SDE/WSH/99.1, Geneva, p.28.
http://www.who.int/environmental_information/Information_resources/documents/Recreation_al_waters/Annapolis.pdf
189. Prácticas de laboratorio de “Química Oceanográfica”. (1998). Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España. Práctica de la Determinación de Amonio en Agua de Mar.
190. Prácticas de laboratorio de “Química Oceanográfica”. (1998). Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España. Práctica de la Determinación de Nitritos en Agua de Mar.
191. Solorzano, L. (1969). “Determination of ammonia in natural waters by the phenylhypoclorite method”. *Limnol. Oceanogr.*, **14**, p. 799-801.
192. Head, P. C. (1971). “An automated phenylhypoclorite method for the determination of ammonia in sea water”. *Deep-Sea Research*, **18**, p. 531-532.
193. Slawyk, G., Maclsaac, J. (1972). “Comparison of two automated ammonia methods in a región of coastal upwelling”. *Deep-Sea research*, **19**, p. 521-524.
194. Hansen, H., Grasshoff, K. (1983). “Automated Chemical Analysis, in Methods on Seawater Analysis”, Weinheim, Verlag Chemie, Germany, p. 363-365.
195. Mautora, R., Woodward, E. (1983). “Optimization of the indophenol blue method for the automated determination of ammonia in estuarine waters.”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **17**, p. 219-224.
196. Catalano, (1987). *Mar. Chem.*, **20**, p. 289.
197. Fresenius, W., Quentin, K. E., Schneider, W. (1988). In Water Analysis (Eds.). Springer-Verlag, 2nd. Edition, p. 287.
198. American Public Health Association (APHA). (1992). “Standard Methods of Water and Wastewater”. 18th ed., Water Environmental Federation publication. APHA, Washington D.C.
199. US EPA (1997). IRIS Hazardous Chemical Data. “Fact Sheet Phenol”.
<http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/irisdat/0088.DAT>

-
200. New Jersey Department of Health and Senior Services. (1995). "Fact Sheet of Phenol". Hazardous Substance Fact Sheet. Trenton, NJ, USA. <http://www.state.nj.us/health/eoh/rtkweb/rtkhsfs.htm>
201. US EPA (1998). Office of Air Quality, Planning & Standards. "Fact Sheet Phenol". <http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/phenol.html>
202. Oxford University. Physical and Theoretical Chemistry Laboratory. "Phenol Safety Information". <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/P/phenol.html>
203. Decreto 174/1994 del 29 de julio, (1994). "Reglamento de Control de Vertidos para la Protección del Dominio Público hidráulico", Boletín Oficial de Canarias, 104. <http://www.gobiernodecanarias.org/boc/1994/104/003.html>
204. Stoelting, D.; Lorenz, D. (1994). "Pharmacology and Physiology", p. 324-327. <http://www.anesthesia.wisc.edu/Topics/Pharmacology/nitroprusside.htm>, University of Wisconsin, USA.
205. Jungbunzlauer, Productos (1999). "Material Safety Data Sheet form Trisodium Citrate". EU-No. 331, Germany. http://www.jungbunzlauer.com/products/product_3.html
206. Panreac Química S.A. (1998). FDS-MSDS CD, Producto 141655, Ficha de Seguridad del Citrato de Sodio. Según Directiva Europea 91/155.
207. Singer, P., Borchardt, J., Colthurst, J. (1980). "The effects of Permanganate Pretreatment on Trihalomethane Formation in Drinking Water". *Journal A.W.W.A.*, **72 (10)**, p. 573-578.
208. Fox, M. A., Chen, C. C., Linding, B. (1982). "Transients Generated Upon Photolysis of Colloidal TiO₂ in Acetonitrile Containing Organic Redox Couples," *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, p. 5828.
209. Fox M. A., Chen, C. C. (1983). "Electronic Effects in Semiconductor-Photocatalyzed Oxidative Cleavage of Olefins," *Tetrahedron Lett.*, **24**, p. 547.
210. Fox M. A., Younathan, J. N. (1986). "Radical Cation Intermediates in the Formation of Schiff Bases on Irradiated Semiconductor Powders" *Tetrahedron Lett.*, **45**, p. 6285.

-
211. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W. And Bahnemann, D.W. (1995). "Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis". *Chem. Rev.*, **95**, p. 69-96.
212. Walling, C. (1975). "Fenton's reagent revisited". *Acc. Chem. Res.*, **8**, p. 125-131.
213. Herrera Melián, J. A., Doña Rodríguez, J. M., Tello Rendón, E., Soler Vila, A., Brunet Quetglas, M., Albera Azcárate, A., Pascual Pariente, L. (2000) "Solar Photocatalytic Destruction of p-nitrophenol. Pedagogical application of lab wastes". *Journal of Chemical Education*, en prensa.
214. Herrera Melián, J., Tello Rendón, E., Araña, J., Doña Rodríguez, J., González Díaz, O., Pérez Peña, J. (2000). "Conventional and Photocatalytic degradation of aromatic amines from nitrite determination wastes". *Toxicological and Environmental Chemistry*, en prensa.
215. Ollis, D., Pelizzetti, E., Serpone, N. "Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification". in "Photocatalysis: Fundamental and Applications" (1989), Interscience Publications. p. 603-637
216. Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Pérez-Bendito, D. (1997). "Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's Reagent". *Wat. Res.*, **31 (8)**, p. 1985 – 1995.
217. Castegnaro, M. (1985). "Laboratory decontamination and destruction of aromatic amines in laboratory wastes", No. 64, International Agency for Research on Cancer (IARC), Scientific publication, Lyon.
218. Slein, M., Sanson, E. (1980). "Degradation of chemical carcinogens". Conference, Van Nostrand Reinhold. New York.
219. World Health Organization, (1998). "Nitrate and nitrite: Guidelines for drinking-water quality, 2nd. Ed. Vol. 2, Health Criteria and other support information. Geneva, p. 64-80.
220. ICAIR Life System, inc. (1987). "Drinking water criteria document on nitrate/nitrite". US Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water. Washington, D.C. USA.

-
221. US EPA (1987). "Estimated national occurrence and exposure to nitrate and nitrite in public drinking water supplies". Washington, D.C., US Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water.
222. Van Duijvenboden W., Matthijsen AJCM. (1989). "Integrated criteria document nitrate". National Institute of Public Health and Environmental. RIVM Report No. 758473012.
223. Bettina, B., Jentoft, F., Schlogl, R. (1999). "Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids". *Applied Catalysis B: Environmental*, **20**, p. 155-163.
224. Deganello. F., Liotta, L., Macaluso, A., Venezia, A., Deganello, G.. (2000). "Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, **24**, p. 265-273.
225. Walton, G. (1951). "Survey of literature relating to infant methemoglobinaemia due to nitrate-contaminated water". *Am. J. Public Health*, **41**, p. 986-996.
226. L.W. Canter, in: Nitrates in Ground water. CRC Press, Boca Ratón, FL., 1996.
227. Calabrese, E.J. (1978). "Drinking Water Standards, In: Methodological Approaches to Deriving Environmental and Occupational Health Standards". Wiley, J. Inc. New York. p. 165-169.
228. Rohmann, U., Sontheimer, H. (1985). "Nitrat im Grundwasser, DVGW-Forschungsstelle am Engler"- Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe, p. 280
229. Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, M., Sell, M. (1993). *Catalysis Today*, **17**, p. 27.
230. Pintar, A., Batista, J., Levec, J., Kajiuchi, T. (1996). "Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions". *Applied Catalysis B: Environmental*, **11 (1)**, p. 81-98.

-
231. ISO (1986). "Water Quality – determination of nitrate – Part 1 y 2, spectrometric methods". Geneva, International Organization for Standardization (ISO 7890-1,2:1986 (E)).
232. ISO (1988). "Water Quality – determination of nitrate – Part 3, spectrometric methods". Geneva, International Organization for Standardization (ISO 7890-3:1988 (E)).
233. ISO (1984). "Water Quality – determinacion of nitrite – Molecular absorption spectrometric method". Geneva, International Organization for Standardization (ISO 6777/1-1984 (E)).
234. ISO (1996). "Water Quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by floy analysis (continuous flow analysis and flow injection analysis)". Geneva, International Organization for Standardization (ISO 13395:1996 (E)).
235. ISO (1992). "Water Quality – Determination dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate using liquid chromatography of ions". Geneva, International Organization for Standardization (ISO 10304-1:1992 (E)).
236. Buckingham, J. (1982). "Dictionary of Organic Compounds". 5th. Ed. Chapman and Hall. New York. Vol. 4, p. 4174.
237. Lenga, Robert E. (1985). "The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data". Edition 1. Sigma-Aldrich Corporation. Milwaukee, WI. USA, p. 1342.
238. Aldrich Chemical Company. (1988). Aldrich Catalog/Handbook of Fine Chemical. Aldrich Chemical Co., Inc. Milwaukee, WI. USA, p. 1091.
239. Environmental Health Information Service (EHIS). (1993). "Compendium of Abstracts from Long-Term Cancer Studies Reported by the National Toxicology Program from 1976 to 1992", published in Environmental Health Perspectives Supplements, Vol. 101, Supplement 1. USA.
<http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/LT-studies/TR168.html>.
240. Woodruff, R.C., Mason, J.M., Valencia, R. And Zimmering, S. (1985). "Chemical mutagenesis testing in Drosophila: V. Results of 53 coded
-

- compounds tested for the National Toxicology Program". *Environ. Mutagen.*, **7**, p. 677 – 702.
241. Mortelmans, K., Haworth, S., Lawlor, T., Speck, W., Tainer, B., and Zeiger, E. (1986). "Salmonella mutagenicity test. II. Results from the testing of 270 chemicals". *Environ. Mutagen.*, **8**, p. 7.
242. Sax, N.I. and Richard J. Lewis, (1989). "Dangerous Properties of Industrial Materials". 7th. Edition. Van Nostrand Reinhold. New York. Vol. III, p. 2460.
243. US EPA (1985). Office of Toxic Substances. "Toxic Substances Control Act Chemical Substance Inventory". Washington, USA.
244. Weast, R.C., Astle, M.J. (1985). "CRC Handbook of Data on Organic Compounds". CRC Press, Inc. Boca Raton, Fl. Vol. III, p. 2460.
245. Aldrich Chemical Company. (1980). "Aldrich Catalog/Handbook of Fine Chemicals". Aldrich Chemicals Co., Inc. Milwaukee, WI., p. 857.
246. Weiss, G., Ed. (1980). "Hazardous Chemical Data Book". Noyes Data Corporation. Park Ridge, NJ. p. 1157.
247. Weidman, M. (1993). "Toxicity Tests in Animals: Historical Perspectives and New", Opportunities Environmental Health Perspectives, Volume 101, Number 3. <http://ehpnet1.niehs.nih.gov/docs/1993/101-3/focus.html>.
248. Banco de Servicios de Salud, La Plata, Buenos Aires, Argentina: "Laboratorios Hoescht Marion Roussel (1999), producto: Kidargol". <http://www.manes.com.ar/paginas/48/101648.htm>.
249. Banco de Servicios de Salud, La Plata, Buenos Aires, Argentina: "Laboratorios Andrómaco (1999), producto: Clinal". <http://www.manes.com.ar/48/100648.htm>.
250. EPA TSCA Inventory, (1980).
251. Sax, N.I. and Richard J. Lewis. (1979). "Dangerous Properties of Industrial Materials". 5th. Edition. Van Nostrand Reinhold. New York. Vol. III, p. 1000.

-
252. Lewis, R.J., Sr. And R.L. (1979). "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances". Tatken, Eds. DHEW (NIOSH) Publication No. 79-100. National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH. USA.
253. Courbon, H., Formenti, M., Pichat, P. (1977). "Photocatalytic oxidation of organic isobutane only to acetone". *J. Phys. Chem.*, **81 (6)**, p. 550.
254. Tanaka, K. (1974). *J. Phys. Chem.*, **78**, p. 555.
255. Tanaka, K., Miyahara, K. (1974). *J. Phys. Chem.*, **78**, p. 2303.
256. Krutzler, T., Bauer, R. (1999). "Optimization of a photo-Fenton prototype reactor". *Chemosphere*, **38 (11)**, p. 2517-2532.
257. Maletzky, P., Bauer, R., Lahnsteiner, J., Pouresmael, B. (1999). "Inmobilisation of iron ions on Nafion® and its applicability to the photo-fenton method". *Chemosphere*, **38 (10)**, p. 2315-2324.
258. Peyton, G.R. (1988). "Understanding and optimizing ozone/UV treatment for the destruction of hazardous organic compounds in water: mechanism efficiency and by-product.". *Detoxif. Hazard. Wastes*, **1**, p. 353-368.
259. Ming-Chun, L., Jong-Nan, C., Cheu-Ping, C. (1997). "Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent". *Chemosphere*, **35 (10)**, p. 2285-2293.
260. Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G., Harms, S. (1995). "Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the fenton reaction". *Chemosphere*, **30 (1)**, p. 9-20.
261. Doong, R., Chang, W. (1998). "Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide". *Chemosphere*, **37 (13)**, p. 2563-2572.
262. Ruppert, G., Bauer, R. (1993). "The photo-Fenton reaction an efective photochemical wastewater treatment process" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **73**, p. 75 - 78.
263. Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Martra, G., Borello, E., Coluccia, S. (1994). "Photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ powders. A Fourier transform infrared study". *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, p. 117-132.

-
264. Ho, T., Bolton, J. (1998). "Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution". *Wat. Res.*, **32 (2)**, p. 489-497.
265. Cassells, N., Lane, C., Depala, M., Saeed, M., Craston, D. (2000). "Microtox[®] testing of pentachlorophenol in soil extracts and quantification by capillary electrochromatography (CEC) – A rapid screening approach for contaminated land". *Chemosphere*, **40**, p. 609-618.
266. Admiraal, W., Barranguet, S., van Beusekom, M., Bleeker, J., van de Ende, F., van der Geest, H., Groenendijk, D., Ivorra, N., Kraak, M., Stuijzand, S. (2000). "Linking ecological and ecotoxicological techniques to support river rehabilitation", *Chemosphere*, **41**, p. 289-295.
267. Anastácio, P., Holten Lützhof, H., Halling-Sorensen, B., Marques, J. (2000). "Surfactant (Genapol OX-80) toxicity to *Selenastrum capricornutum*", *Chemosphere*, **40**, p. 835-838.
268. Kafka, Z., Puncocharova, J., Hrebikova, M., Kuras, M. (1999). "Determination of acute toxicity of phenol type compounds". *Toxicological and Environmental Chemistry*, **69**, p. 133-137.
269. Pramauro, E., Bianco, A., Augugliaro, V., Palmisano, L. (1995). "Photocatalytic treatment of laboratory wastes containing aromatic amines". *Analyst*, **120**, p. 237-242.
270. Borello, R., Minero, C., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Serpone, N., Hidaka, H. (1989). "Photocatalytic oxidation of organic compounds by TiO₂". *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, p. 997-1002.
271. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Maldonado, M. (2000). "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling.". *Applied Catalysis B: Environmental.*, **25**, p. 31-38.
272. Sawyer, C., McCarty, P. (1978). "Chemistry for Environmental Engineering. 3rd. Edition, McGraw Hill Co., p. 128-131.
273. International Agency for Research on Cancer (IARC). (1999). "Monografías de compuestos estudiados como posibles carcinogénicos", Vol.71, p. 749. <http://193.51.164.11/htdocs/monographs/Vol71/027-phenol.html>.
-

-
274. Augugliaro, V., Davi, E., Palmisano, L. Schiavello, M., Sclafani, A. (1990). *Applied Catalysis*, **65**, p. 101-116.
275. Fajerweg, K., Foussard, J.N., Perrard, A., Debellefontaine, H. (1997). "Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM-5". *Wat. Sci. Tech.*, **35**, p. 103-110.
276. Peralta-Zamora, P., De Moraes, S. G., Reyes, J., Durán, N. (1997). "Removal of organic pollutants by coprecipitation with metallic hydroxides and photochemical treatment". *Environmental Technology*, **18**, p. 461-466.
277. Scheck, C. K., Frimmel F. H. (1995). "Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen". *Wat. Res.*, **29(10)**, p. 2346-2352.
278. Hovarth, P. J. (1981). "The nutritional and ecological significance of acertannins and related polyphenols". *M.S. Thesis*, Cornell University, Ithaca, NY, USA.
279. Bruneton, Jean (1986). "Elementos de fitoquímica y de farmacognosia". Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España. p. 176-181.
280. Giner-Chavez, B. I. (1996). "Condensed tannins in tropical forages", PhD Thesis, Cornell University, Ithaca, NY, USA. <http://www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/tannins.html>.
281. U.S. EPA, Department of Pesticide Regulation, Chemical Database, Code 078502. Cas. Reg. No. 1401-55-4. (Tannins) <http://www.cdpr.ca.gov/cgi-bin/epa/chemdet.pl?pccode=078502>.
282. Waterman, P. G., Mole, S. (1994). "Analysis of phenolic plant metabolites". Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.
283. Reed, J.D., Horvarth, P. J., Allen, M. S., Van Soest, P. J. (1985). "Gravimetric determination of soluble phenolics including tannins from leaves by precipitation with trivalent ytterbium". *J. Sci. Food. Agric.*, **36**, p. 255-261.
284. Chun, H., Yizhong, W., Hongxiao, T. (2000). "Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis". *Chemosphere*, **41**, p. 1205-1209.

-
285. Leyva, E., Moctezuma, E., Ruíz, M., Torres-Martínez, L. (1998) "Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO–Li₂O–TiO₂ catalysts". *Catalysis Today*, **40**, p. 367.
286. Tsai, S., Cheng, S. (1997). "Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants". *Catalysis Today*, **33 (1-3)**, p. 227-237.
287. Grabner, G., Li, G. Z., Quint, R. M., Quint, R., Getoff, N. (1991). "Pulsed laser induced oxidation of phenol in acid aqueous TiO₂ sols". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87 (8)**, p. 1097 - 1102.
288. Loddo, V., Marci, G., Martín, C., Palmisano, L., Rives, V., Sclafani, A. (1999). "Preparation and characterisation of TiO₂ (anatase) supported on TiO₂ (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO₂ (anatase) supported on Al₂O₃". *Applied Catalysis B: Environmental*, **20 (1)**, p. 29-45.
289. Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Martra, G., Borello, E., Coluccia, S. (1994). "Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO₂ Powders. A Fourier Transform Infrared Study". *Applied Catalysis B: Environmental*, **3 (2-3)**, p. 117-132.
290. Davydov, A. A. (1990). "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides", Edited by C. H. Rochester, Editorial John Wiley & Sons.
291. Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. (1975) "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" 2nd Edition, Academic Press.
292. Pouchet, C. J. (1981). "The Aldrich library of Infrared Spectra", 3rd Edition, Aldrich.
293. Strukul, G. (1992). "Catalytic oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant", Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.
294. Buxton, G. V., Greenstoc, C. L., Helman, W. P., Ross, B. J. (1988). "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons". *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane*. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **17 (2)**, p. 513 - 886.
-

-
295. Prácticas de laboratorio de "Química Oceanográfica" (1998). Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España. Práctica de la Absorción de p-nitrofenol sobre carbón activo.
296. Jenkins, D.; Snoeyink, V.L.; Ferguson, J.F. and Leckie, J.O. 1980. In: Water Chemistry, Laboratory Manual, John Wiley and Sons, Inc.
297. Alif, A. and Bolue P. (1991). *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **59**, p. 357-367.
298. Takahashi, N.; Nakai, T.; Satoh, Y. and Katoh Y. (1994). *Wat. Res.*, **28**, 1563-1570.
299. Dieckmann, M. S. and Gray, K. A. (1996). "A Comparision of the degradation of 4-Nitrophenol vía direct and sensitized photocatalysis in TiO₂ slurries". *Wat. Res.*, **30 (5)**, p. 1169-1183.
300. Valdés do Campo, C. "Estudio comparativo de la eficiencia de procesos avanzados de oxidación fotocatalítica para la mineralización de contaminantes orgánicos y la eliminación de bacterias fecales en agua". Tesis Doctoral. ULPGC. Noviembre de 2000.
301. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J., Cater, S. (1997). "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water". *Wat. Res.*, **31 (4)**, p. 787 – 798.