

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. GERMAN CRUZ GONZALEZ

le vendredi 20 juillet 2018

Titre :

Dégradation de pesticides organochlorés par procédés d'oxydation avancée utilisant différents types de rayonnements

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME CARINE JULCOUR

M. ULISES JAUREGUI HAZA

Rapporteurs :

M. FRANK ERICH STUBER, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI TARRAGONA

Mme ILEADA PEREDA REYES, UNIVERSITE DE LA HAVANE

Membre(s) du jury :

M. FRANK ERICH STUBER, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI TARRAGONA, Président

Mme CARINE JULCOUR, INP TOULOUSE, Membre

Mme SARRA GASPARD, UNIVERSITE ANTILLES GUYANE, Membre

M. ULISES JAUREGUI HAZA, INSTEC LA HAVANE, Membre

Título: Degradación de pesticidas organoclorados por diferentes procesos avanzados de oxidación utilizando diferentes tipos de radiación.

SÍNTESIS

En este trabajo se estudió la factibilidad de diferentes procesos avanzados de oxidación para la eliminación de plaguicidas en aguas, específicamente el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), uno de los herbicidas más utilizados a nivel mundial y que recientemente ha sido clasificado como cancerígeno para el hombre. Estos procesos utilizan diferentes tipos de irradiación – UV/Visible, ultrasonido, radiación gamma – solos o en combinación con oxidantes y/o catalizadores (ozono, peróxido de hidrógeno, reactivo de Fenton). Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para la degradación y mineralización del contaminante, se analizó la influencia del pH, la dosis de oxidante, el tipo y la concentración del catalizador, el espectro de irradiación luminosa, la dosis de irradiación gamma y la frecuencia y potencia ultrasónicas. Entre los procesos individuales, solamente la oxidación Fenton homogénea, la ozonización, la fotólisis y la radiación gamma lograron eliminar más de un 25% del carbono orgánico total en una hora. La sonólisis (a alta frecuencia) resultó el proceso menos eficiente, con una degradación del 2,4-D inferior al 15% en el mismo tiempo.

Al asociar los diferentes tipos de irradiación con el H_2O_2 o el reactivo de Fenton, se observaron efectos sinérgicos importantes. Para este último, el contaminante se degradó totalmente en menos de 10 minutos, mientras que la mineralización fue superior al doble de la obtenida para los procesos por separado. Lo mismo ocurrió para el proceso combinado UV/O_3, respecto a los procesos de fotólisis y ozonización solos. Teniendo en cuenta el consumo energético asociado a la degradación y mineralización respectivamente, los tratamientos más eficientes fueron el radio-Fenton y el foto-Fenton utilizando una lámpara de baja presión de mercurio. Por otra parte, al contrario de la fotólisis, este último proceso se activó con una lámpara de arco de Xenon, la cual posee un espectro de emisión cercano a la luz solar. Teniendo en cuenta estos resultados, se realizó un grupo de experimentos a escala de banco utilizando un foto-reactor solar, donde se trataron por oxidación foto-Fenton homogénea disoluciones de 2,4-D preparadas con agua técnica y agua residual obtenida a la entrada de una planta de tratamiento de aguas. En los dos casos, la degradación del pesticida supera el 95% en 1 hora y su mineralización en 75% en 5 horas. Además, al incluir una etapa de neutralización con $Ca(OH)_2$, el agua residual tratada logra cumplir las normas de calidad establecidas por la norma cubana de vertimiento de aguas residuales.

Finalmente, algunos de los procesos con mejores resultados se evaluaron para la eliminación otros dos pesticidas organoclorados de mayor toxicidad y persistencia en el medio ambiente: la clordecona y el beta hexaclorociclohexano. Al aplicar las técnicas de tratamiento a estos compuestos se lograron buenos resultados, cercanos a la degradación total de ambos plaguicidas en cinco horas, lo que demuestra el interés de los métodos estudiados en esta tesis.

Title: Degradation of organochlorine pesticides by advanced oxidation processes using different types of radiation

Abstract

This work investigates the efficacy of advanced oxidation processes for the remediation of pesticides in water, more particularly 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a widely used herbicide that has recently been classified as a possible carcinogen to humans. These methods use different types of radiation - UV / visible, ultrasound, gamma rays - alone or in combination with oxidants and / or catalysts (ozone, hydrogen peroxide, Fenton's reagent). The influence of pH, oxidant dose, catalyst type and concentration, light irradiation spectrum, gamma radiation dose and ultrasound frequency is also analyzed, in order to determine by experimental design the optimal operating ranges for the conversion and mineralization of the pollutant. Of individual processes, only ozonation and homogeneous Fenton oxidation on the one hand, photolysis and gamma irradiation on the other hand, achieve the abatement of more than 25% of total organic carbon in one hour. (High frequency) sonolysis appears as the less efficient treatment, resulting in less than 15% of 2,4-D being degraded over the same duration.

In addition, marked synergistic effects are demonstrated by combining the different types of radiation with H_2O_2 or Fenton's reagent. In the latter case, the pollutant is decomposed in less than 10 minutes, while the mineralization yield more than doubles compared to the separate processes. It is the same for UV/O_3 coupled process with respect to ozonation and photolysis alone. When accounting for their energy consumption, the most effective treatments are, respectively in terms of conversion and mineralization, radio-Fenton oxidation and photo-Fenton oxidation using a low-pressure mercury-vapor UV lamp. Moreover, unlike photolysis, the latter method is also activated by a Xenon arc lamp, whose emission spectrum is close to that of sunlight. Bases on these results, a solar photoreactor operating in closed loop is used to treat 2,4-D solutions, prepared with tap water or inlet stream of wastewater treatment plant, by homogeneous photo-Fenton oxidation. In both cases, the conversion of the pesticide exceeds 95% in 1 hour and its mineralization 75% in 5 hours. Moreover, the treated water complies with all the quality parameters established by the Cuban norm for wastewater discharge, when including a subsequent step of neutralization with $Ca(OH)_2$ and filtration.

Finally, several of the best processes are evaluated to eliminate two other organochlorine pesticides, particularly toxic and persistent in the environment: chlordecone and beta-hexachlorocyclohexane. Encouraging results are obtained, with an almost complete degradation of the pollutants in five hours, which demonstrates the value of the investigated methods for this issue.

Titre : Dégradation de pesticides organochlorés par procédés d'oxydation avancée utilisant différents types de rayonnements

Résumé

Ce travail s'intéresse à évaluer l'efficacité de procédés d'oxydation avancée pour l'élimination de pesticides dans l'eau, plus particulièrement l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), un herbicide largement répandu, qui a été récemment classé comme cancérogène possible pour l'homme. Ces procédés utilisent différents types de rayonnement – UV/visible, ultrasons, rayons gamma –, seuls ou en combinaison avec des oxydants et/ou catalyseurs (ozone, peroxyde d'hydrogène, réactif de Fenton). L'influence du pH, de la dose d'oxydant, du type et de la concentration du catalyseur, du spectre d'irradiation lumineuse, de la dose de rayons gamma et de la fréquence ultrasonore est également analysée, de façon à déterminer par plans d'expériences les plages de fonctionnement optimales pour la conversion et la minéralisation du polluant. Parmi les procédés individuels, seules l'ozonation et l'oxydation Fenton homogène d'une part, la photolyse et l'irradiation gamma d'autre part permettent d'éliminer plus de 25% du carbone organique total en 1 heure. La sonolyse (à haute fréquence) apparaît comme le traitement moins performant, avec une dégradation du 2,4-D inférieure à 15% sur la même durée.

Par ailleurs, des effets synergiques marqués sont mis en évidence en associant les différents types de rayonnement avec H_2O_2 ou le réactif de Fenton. Dans le dernier cas, le polluant est décomposé en moins de 10 minutes, tandis que le rendement de minéralisation est plus que doublé par rapport aux procédés séparés. Il en est de même pour le procédé couplé UV/O_3 par rapport à l'ozonation et la photolyse seules. Ramenés à leur consommation énergétique, les traitements les plus efficaces sont, respectivement en termes de conversion et de minéralisation, l'oxydation radio-Fenton et l'oxydation photo-Fenton utilisant une lampe UV à basse pression de mercure. Par ailleurs, contrairement à la photolyse, ce dernier procédé est également activé par une lampe à arc Xenon, dont le spectre d'émission est proche de celui de la lumière du soleil. Sur la base de ces résultats, un photo-réacteur solaire à recirculation est mis en œuvre pour traiter par oxydation photo-Fenton homogène des solutions de 2,4-D, préparées dans l'eau du robinet ou une eau résiduaire en entrée de station d'épuration. Dans les deux cas, la conversion du pesticide dépasse 95% en 1 heure et sa minéralisation 75% en 5 heures. Par ailleurs, l'eau ainsi traitée respecte tous les paramètres de qualité établis par la norme cubaine de rejet des eaux usées, en incluant une étape successive de neutralisation avec $Ca(OH)_2$ et de filtration.

Enfin, plusieurs parmi les meilleurs procédés sont évalués pour éliminer deux autres pesticides organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans l'environnement : le chlordécone et le bêta-hexachlorocyclohexane. Des résultats encourageants sont obtenus, avec une dégradation pratiquement totale des polluants en cinq heures, ce qui démontre l'intérêt des méthodes étudiées pour cette problématique.

ÍNDICE

Introducción 9

Capítulo 1. Revisión Bibliográfica 13

1.1 Contaminación de las aguas con plaguicidas. 13

1.2 Tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas 14

1.3 Los procesos avanzados de oxidación 15

1.3.1 Procesos sin aporte de energía externa 17

1.3.1.1 Reacción Fenton 17

a) Principio y mecanismos 17

b) Efecto de los parámetros de operación 19

c) Estado del arte 20

1.3.1.2 Procesos basados en la ozonización 20

a) Principio y mecanismos 20

b) Efecto de los parámetros de operación 21

c) Estado del arte 22

1.3.2 Procesos con aporte de energía externa 23

1.3.2.1 La radiación gamma 23

a) Principio y mecanismos 23

b) Rendimiento radiolítico 25

c) Efecto de los parámetros de operación 26

d) Estado del arte 26

1.3.2.2 El ultrasonido. 27

a) Principio y mecanismos 27

b) Efecto de los parámetros de operación 29

c) Estado del arte 29

1.3.2.3 Radiación ultravioleta 31

a) Principio y mecanismos 31

b) Efecto de los parámetros de operación 32

c) Estado del arte 33

1.3.3 Intensificación de los PAOs con el peróxido de hidrógeno 34

1.3.4 Parámetros que influyen en la eficiencia de los PAOs 35

1.4 Algunas consideraciones técnico-económicas sobre la introducción de los PAOs en la industria. 36

1.5 Consideraciones finales 37

Capítulo 2. Materiales y métodos 39

2.1 Estrategia de investigación 39

2.2 Reactivos 40

2.3 Equipamiento y modo operatorio 41

2.3.1 Reacción Fenton 41

2.3.1.1 Reacción Fenton homogéneo 43

2.3.1.2 Reacción Fenton heterogéneo 43

2.3.2 Procesos basados en la ozonización 45

2.3.2.1 Determinación de la concentración de ozono disuelto en agua. 46

2.3.3 La radiación gamma 47

2.3.4 El ultrasonido 48

2.3.5 Radiación UV 50

2.3.5.1 Proceso foto-Fenton homogéneo 51

a) Estudio de la influencia de la matriz inicial 51

b) Estudio del escalado y el uso de radiación solar en el proceso foto-Fenton homogéneo. 51

2.3.6 Combinación de procesos UV/O_3 53

2.3.7 Precipitación del hierro residual en los experimentos a escala de banco 54

2.4 Métodos analíticos 54

2.4.1 Cromatografía líquida de alta resolución 54

2.4.1.1 Cromatografía líquida de alta resolución con detección UV. 54

2.4.1.2 Cromatografía líquida de alta resolución con detección de masa. 54

2.4.2 Carbono orgánico total. 55

2.4.3 Demanda química de oxígeno. 55

2.4.4 Demanda bioquímica de oxígeno. 56

2.4.5 Determinación del hierro residual. 56

2.4.6 Análisis de las aguas residuales. 56

2.5 Análisis estadístico de los resultados 57

Capítulo 3. Resultados y discusión 58

3.1 Procesos sin aporte de energía externa 58

3.1.1 Reacción de Fenton. 58

3.1.1.1 Efecto del tipo de catalizador, Fenton homogéneo vs. Fenton heterogéneo. 58

3.1.1.2 Conclusiones parciales 59

3.1.2 Procesos basados en la ozonización. 60

3.1.2.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de ozonización. 60

a) Flujo de ozono y velocidad de agitación 60

b) Concentración de ozono 61

3.1.2.2 Determinación del mecanismo de reacción del ozono 62

3.1.2.3 Intensificación del proceso de ozonización mediante la adición de peróxido de hidrógeno. 63

3.1.2.4 Intensificación del proceso de ozonización mediante la adición de hierro (II). 65

3.1.2.5 Conclusiones parciales 66

3.2 Procesos con aporte de energía externa 67

3.2.1 Radiación gamma. 67

3.2.1.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de radiólisis. 67

a) Dosis absorbida 67

3.2.1.2 Intensificación de la degradación radiolítica del 2,4-D mediante la adición de peróxido de hidrógeno. 68

3.2.1.3 Intensificación de la degradación radiolítica del 2,4-D mediante la adición del reactivo de Fenton. 70

3.2.1.4 Conclusiones parciales 71

3.2.2 Radiación ultrasónica 72

3.2.2.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de ultrasonido. 72

a) Frecuencia y potencia 72

b) pH 74

3.2.2.2 Intensificación de la degradación ultrasónica del 2,4-D mediante la adición de peróxido de hidrógeno. 75

3.2.2.3 Intensificación de la degradación ultrasónica del 2,4-D mediante la adición del reactivo de Fenton. 76

3.2.2.4 Conclusiones parciales 79

3.2.3 Radiación ultravioleta 79

3.2.3.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de fotólisis. 79

a) Potencia de la lámpara y espectro de emisión 79

3.2.3.2 Intensificación del proceso de fotólisis del 2,4-D mediante la adición de peróxido de hidrógeno. 81

3.2.3.3 Intensificación de la degradación fotolítica del 2,4-D mediante la adición del reactivo de Fenton. 82

a) Efecto del espectro de emisión y la potencia de la lámpara 82

b) Efecto del tipo de catalizador utilizado, foto-Fenton homogéneo vs. foto-Fenton heterogéneo 83

c) Efecto de la concentración inicial del contaminante y la composición de la matriz 84

d) Optimización de la concentración de los reactivos de Fenton 85

3.2.3.4 Conclusiones parciales 87

3.2.4 Combinación de los procesos UV/O_3 87

3.3 Comparación de los procesos avanzados de oxidación en estudio 91

3.4 Estudios de factibilidad 94

3.4.1 Escalado, composición de la matriz y utilización de la luz solar 94

3.4.2 Estudio de eliminación del hierro residual en el proceso foto-Fenton 98

3.4.3 Extensión de los resultados a otros plaguicidas organoclorados 98

3.4.3.1 CLD 99

3.4.3.2 β-HCH 101

Conclusiones 102

Recomendaciones 103

Referencias Bibliográficas 104

Anexos 122

INTRODUCCIÓN

Según el último reporte de la Organización Mundial de la Salud (OMS), la reducción o incluso la pérdida total del agua afecta al 30 % de la población mundial [1]. Por otra parte, más de un 60% de la población sufre de problemas higiénicos y de salud relacionados con el acceso restringido a este recurso. A pesar de las actividades de las Naciones Unidas en este sentido, 4500 millones de personas en el mundo no cuentan hoy con agua potable, fundamentalmente en países subdesarrollados de África, Asia y América Latina [1].

El agua potable no es solamente un recurso limitado, sino también el elemento central de la vida de cualquier especie en nuestro planeta. El desarrollo acelerado de la industria y de la sociedad moderna marcha paralelo a una generación cada vez mayor de residuales líquidos, con la presencia de compuestos altamente tóxicos y poco biodegradables, los que terminan finalmente contaminando los diferentes cuerpos de aguas. Esta situación representa un problema para los procesos biológicos, que son los más utilizados tradicionalmente en el tratamiento de aguas contaminadas, afectando su eficiencia. La presencia en el medio ambiente de nuevos compuestos contaminantes es consecuencia del uso masivo de productos químicos con el desarrollo de la vida moderna. El uso cada vez mayor de los denominados “contaminantes emergentes” (plaguicidas, fármacos, entre otros) genera un problema adicional debido a la escasa información disponible sobre sus efectos en el medio ambiente o sus interferencias en los procesos biológicos [2-5].

El creciente incremento de la agricultura y la productividad de las industrias de este sector de la economía, ha generado una demanda mayor de productos químicos sintéticos para mejorar los cultivos y obtener mayores márgenes económicos. Esto ha traído consigo que el número de reportes sobre la presencia de plaguicidas en aguas y aguas residuales haya aumentado significativamente en los últimos años [4-6], lo que sumado al uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, conlleva a que en la actualidad se detecten sus residuos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud. En la naturaleza, los plaguicidas se transportan por diferentes niveles del medio ambiente, sufriendo a su paso transformaciones como hidrólisis, biodegradación, oxidación, biotransformación, reacciones metabólicas dentro de organismos vivientes, entre otros. Es por esto que además del compuesto principal, se debe prestar atención a sus productos de degradación, los cuales en ocasiones pueden ser más tóxicos que el propio plaguicida.

A nivel mundial, los herbicidas constituyen el 47% de la producción total de plaguicidas [7]. Esto, sumado a que son relativamente baratos y su alta efectividad, incluso a bajas concentraciones, hace de los herbicidas uno de los plaguicidas más usados a nivel mundial. El ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) es uno de los herbicidas más utilizados en el mundo [2, 6] y más de 1500 productos fitosanitarios comerciales lo contienen como sustancia activa principal [6]. Según la OMS se encuentra dentro del grupo de los plaguicidas tóxicos y cancerígenos, y varios reportes de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (APMA) lo clasifican como compuesto orgánico persistente,

con una concentración máxima permisible en agua potable de 70 $\mu g.L^{-1}$ [8]. El 2,4-D es la sustancia activa de al menos 25 de los plaguicidas utilizados en la agricultura cubana [9], siendo los ésteres de 2,4-D uno de los plaguicidas más utilizados en cultivos como el tabaco, el café, los cítricos y el plátano [10].

Por otra parte, la clordecona (CLD) y el beta hexaclorociclohexano (β-HCH) son dos plaguicidas que en la actualidad afectan a un gran número de países a nivel mundial. Estos plaguicidas tuvieron un gran auge entre los años 1950 y la década de los 90, donde se aplicaron de manera indiscriminada hasta que fueron prohibidos por sus efectos nocivos sobre el medio ambiente. No obstante, su alta estabilidad química hace que estos plaguicidas transiten de un compartimento del medio ambiente a otro, persistiendo por largos períodos de tiempo en los suelos (varias decenas de años). Es por esto que, aun hoy en día, a 30 años de haber sido prohibido su uso, estos plaguicidas son protagonistas de una contaminación crónica del medio ambiente y la cadena trófica [11-13].

La CLD se considera un disruptor endocrino y posee un alto potencial cancerígeno [14-16]. La información relativa a la toxicidad del β-HCH es limitada, sobre todo en lo que a salud humana respecta, debido a que generalmente la exposición se produce con mezclas de todos los isómeros de HCH. No obstante varios estudios recientes lo han clasificado como posible sustancia cancerígena en humanos [17, 18].

Actualmente, para reducir la carga de plaguicidas en los efluentes se aplican tratamientos novedosos, como son los procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales han demostrado ser muy efectivos con este propósito [19-23]. Estos procesos pueden utilizarse lo mismo como un tratamiento terciario, después de un tratamiento biológico (secundario), o como pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos. La mayoría de los PAOs pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas, generalmente en pequeña o mediana escala. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores quienes definieron los mismos como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH•) con un potencial de oxidación de 2.80 eV [24]. Estos radicales son más potentes que los agentes químicos tradicionales y se caracterizan por su poca selectividad, lo que representa una ventaja para un oxidante que se use en el tratamiento de aguas residuales. Pueden ser generados por varias formas de energía, y poseen una alta eficacia para la oxidación de la materia orgánica. La descomposición de los contaminantes conlleva a la formación de dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos, o al menos a su transformación en productos menos perjudiciales y biodegradables. Entre los PAOs que se estudian para el tratamiento de residuales se encuentran la reacción Fenton, la ozonización en medio alcalino, la radiación gamma, el ultrasonido (US) a altas frecuencias y la radiación ultravioleta (UV). Estos procesos pueden aplicarse solos o combinados con otros agentes oxidantes, catalizadores, o combinados entre sí. Algunos ejemplos de la combinación de estos procesos son UV/H_2O_2, UV/H_2O_2/Fe(II), UV/O_3, UV/H_2O_2/O_3, UV/O_3/Fe(II) [21, 22, 25].

Las principales ventajas de los PAOs son su flexibilidad frente a las variaciones de la calidad del afluente, así como las pequeñas dimensiones del equipamiento. Sin embargo, su principal desventaja y la causa de su limitada introducción en la industria es su costo de operación. La variedad de estos procesos puede generar confusión respecto a sus potencialidades de uso práctico y respecto a cómo escoger la técnica más adecuada para una aplicación específica. La elección de la técnica debe hacerse sobre la base de su efectividad y de su costo. La efectividad de cada una de las técnicas depende de la naturaleza de los contaminantes a destruir, y el costo está fuertemente determinado por el equipamiento necesario, la energía requerida, y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar las sustancias empleadas en el proceso. De ahí el interés de minimizar el uso de reactivos químicos (para simplificar el post-tratamiento) y de recurrir a la energía solar en los procesos fotoquímicos (para disminuir los costos energéticos). Dentro de los reactivos químicos, las ventajas de usar O_3 o H_2O_2 como oxidantes son claras, ya que son fáciles de manejar, ambientalmente benignos y no generan sustancias que deban eliminarse posteriormente. Por otra parte, el Fe(II) es abundante, no tóxico y de bajo costo comparado con otros catalizadores.

Problema científico: Incapacidad de los procesos convencionales de tratamiento de aguas para degradar plaguicidas organoclorados persistentes, tales como el 2,4-D, la CLD y el β-HCH, los cuales contaminan las aguas superficiales y residuales.

Hipótesis: Es posible utilizar las radiaciones ionizantes y no ionizantes, así como su combinación con agentes oxidantes y/o catalizadores, como una herramienta para la degradación total y la mineralización parcial de plaguicidas organoclorados persistentes, tales como el 2,4-D, la CLD y el β-HCH.

Objetivo general: Evaluar el uso de las radiaciones ionizantes y no ionizantes y su combinación con agentes oxidantes y/o catalizadores para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas organoclorados persistentes.

Objetivos específicos:

1. Evaluar la factibilidad técnica de la degradación y mineralización del 2,4-D mediante la utilización de oxidantes (O_3 y H_2O_2), solos, combinados y/o en presencia de catalizadores.
2. Evaluar la factibilidad técnica de la degradación y mineralización del 2,4-D con la radiación gamma, ultrasonora y ultravioleta y su combinación con agentes oxidantes y catalizadores.
3. Comparar los procesos anteriormente estudiados para la degradación y mineralización del 2,4-D en cuanto a su factibilidad técnica.

4. Evaluar a escala de banco el mejor de los procesos anteriormente estudiados para la degradación y mineralización del 2,4-D.

5. Aplicar los mejores procesos de los estudiados anteriormente a la degradación de los plaguicidas CLD y β-HCH.

Novedad científica:

Por primera vez se realiza un estudio integral donde se evalúa la degradación y mineralización del plaguicida 2,4-D en matrices sintéticas y reales, con radiaciones ionizantes y no ionizantes y su combinación con agentes oxidantes y/o catalizadores. Para todos los procesos se obtuvieron las condiciones operacionales óptimas para la conversión del plaguicida, lo que no había sido reportado en la literatura anteriormente. De los 17 procesos o combinaciones estudiados, para 11 de ellos se logró el 100% de degradación del plaguicida en solamente 10 minutos y para 10 se obtuvo una mineralización de más del 50% en 1 hora de reacción. En todos los casos se logró, con la adición del peróxido de hidrógeno y/o el catalizador Fe(II) un aumento de la eficiencia del proceso y una disminución de su consumo energético de hasta 282 veces. Los procesos más eficientes fueron el foto-Fenton y el radio-Fenton, los que alcanzaron la conversión total de plaguicida en 10 minutos y mineralizaciones de 90.3% en 10 minutos para el caso del foto-Fenton y 16.5% en 3.5 minutos para el radio-Fenton. Al estudiar el proceso foto-Fenton a escala de banco utilizando la luz solar, con una matriz real dopada con 2,4-D se obtuvieron resultados alentadores con una degradación total del plaguicida en 10 minutos y una mineralización superior al 70%. De igual forma se logró, con la utilización de este proceso y sin necesidad de tratamientos primarios o biológicos, tratar un agua residual real y que se cumpliera con los parámetros de calidad establecidos en la norma cubana para el vertimiento de aguas residuales (NC-27-2012). Finalmente, al extender los procesos con mejores resultados a otros dos plaguicidas organoclorados extremadamente tóxicos y persistentes, la CLD y el β-HCH, se obtuvieron resultados cercanos a la degradación total, lo que había sido reportado solamente para el proceso de hidrogenación de la CLD, el cual es un proceso más costoso y riesgoso.

CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Contaminación de las aguas con plaguicidas.

El desarrollo agrícola mundial que tuvo lugar en la segunda mitad del siglo XX trajo consigo la proliferación del uso de plaguicidas para mejorar la calidad y cantidad de la producción agrícola a nivel mundial. Los plaguicidas son sustancias químicas destinadas a matar, repeler, regular o interrumpir el crecimiento de plagas (insectos, hongos entre otros). Estos se clasifican en diferentes categorías dependiendo de su uso. Las categorías incluyen herbicidas, insecticidas, fungicidas, rodenticidas, nematicidas, microbiocidas, y reguladores del crecimiento de plantas e insectos. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada [26, 27]. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, conlleva a que en la actualidad se detecten residuos de ellos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud humana y animal [28]. Actualmente los residuos de los plaguicidas han sido identificados en prácticamente todos los ecosistemas (aire, agua y suelo) y en todas las regiones geográficas, incluyendo aquellas muy remotas al sitio original de su liberación ambiental, como océanos, desiertos y zonas polares [29]. Igualmente, se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos compuestos se bioacumulan en numerosas especies y se han biomagnificado a través de todas las redes tróficas del mundo [29]. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanas [14-16, 30]. A pesar de las características nocivas de estos compuestos, la venta de plaguicidas en todo el mundo aumenta sustancialmente todos los años, sobre todo en los países en desarrollo [1]. De esta forma, el incremento en el uso de plaguicidas ha dado lugar a una creciente preocupación sobre el efecto que dichas sustancias tienen sobre los diferentes ecosistemas.

El 2,4-D (Tabla A1, Anexo A) es un herbicida perteneciente al grupo de herbicidas fenoxialcanoicos, los cuales son considerados altamente contaminantes de aguas superficiales y subterráneas debido a su alta solubilidad en agua y su baja tasa de biodegradabilidad [31]. El 2,4-D es un herbicida ampliamente utilizado a nivel mundial [6, 32, 33] para el control de plagas en los cultivos de trigo y arroz. Este herbicida muestra un comportamiento fisiológico similar al de la hormona auxina (hormona natural en las plantas), provocando una sobre-estimulación en el crecimiento de la planta, culminando con su muerte [34]. Este herbicida se encuentra dentro del grupo de los plaguicidas tóxicos y cancerígenos según la OMS [1] y su concentración máxima permisible en agua potable según la APMA es de 70 $\mu g.L^{-1}$ [8]. El 2,4-D ha sido detectado frecuentemente en aguas superficiales y subterráneas de un gran número de países de Europa y Norteamérica [35] en

concentraciones de hasta 30 $\mu g.L^{-1}$ [1], por lo que es considerado por la APMA como compuesto orgánico persistente [36]. En Cuba no existen estudios que evidencien la presencia de este herbicida en el medio ambiente, no obstante se conoce que el 2,4-D es la sustancia activa de al menos 25 de los plaguicidas utilizados en la agricultura cubana [9], siendo los ésteres de 2,4-D uno de los plaguicidas más utilizado en cultivos como el tabaco, el café, los cítricos y el plátano [10].

Por otra parte, la CLD y el β-HCH (Tabla A1, Anexo A) son dos plaguicidas organoclorados que fueron ampliamente utilizados en las islas del Caribe para cultivos como el plátano y la caña de azúcar. Estos tuvieron un gran auge entre los años 1950 y la década de los 90 trayendo consigo una gran contaminación de suelos y aguas [37, 38]. A pesar de su prohibición a finales de la década de los 90 en la Convención de Estocolmo [39], aún en la actualidad su contaminación continúa afectando estas regiones [3, 12, 13].

Las vías de contaminación principales por CLD son la ingestión, la inhalación y por contacto. Diferentes estudios realizados en individuos contaminados mostraron un conjunto de síntomas que incluyen ansiedad y problemas neurológicos [40]. La CLD es considerada altamente tóxica y posee un alto potencial cancerígeno [14-16]. Su uso fue prohibido en el año 1993 en las Antillas francesas, no obstante estudios posteriores realizados mostraron la presencia de CLD en suelos, ríos, aguas superficiales y potables y productos vegetales.

El β-HCH es el más persistente de los 8 isómeros del HCH técnico [41]. La información relativa a su toxicidad es limitada, sobre todo en lo que a salud humana respecta, debido a que generalmente la exposición se produce con mezclas de todos los isómeros de HCH. No obstante varios estudios han reportado efectos neurotóxicos en animales y, además, se ha clasificado como posible sustancia cancerígena en humanos [17, 18]. El HCH técnico fue utilizado fundamentalmente en los años 1960 y 1970 en las Antillas (antes de la introducción de la CLD), en cantidades muy elevadas (350 kg/ha/año) [41], lo que provocó que en la actualidad el β-HCH sea el plaguicida más detectado en aguas superficiales de países caribeños como Martinica después de la CLD.

1.2 Tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas

En general, para el tratamiento de aguas residuales, los procesos y tecnologías existentes en la actualidad son diversos y se diferencian entre sí por las características de las operaciones utilizadas. Atendiendo a esto se clasifican en tratamientos primarios, secundarios y terciarios [42]. Los tratamientos primarios son aquellos destinados a la eliminación de sólidos suspendidos y grasas del agua residual. En los secundarios, por su parte, el residual se somete a un tratamiento más profundo; son procesos biológicos cuyo objetivo es la remoción de la materia orgánica disuelta. Mediante los tratamientos terciarios se logra adecuar el efluente del tratamiento secundario para su vertimiento final o reutilización y tienen como fin la eliminación de los contaminantes orgánicos no eliminados con

anterioridad y de los microorganismos peligrosos presentes en el agua residual, entre ellos se encuentran la cloración y la radiación ultravioleta (UV).

Los sistemas biológicos convencionales son ineficientes para eliminar sustancias tóxicas y/o persistentes. Además, la existencia de una legislación más rigurosa respecto del control de la contaminación fomenta la necesidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento. En las últimas décadas la búsqueda de nuevos sistemas de purificación de aguas se ha intensificado y particularmente en los últimos años se presta atención especial a los PAOs. Estos procesos son complementos útiles a las técnicas ya existentes como la floculación, precipitación, adsorción, ósmosis inversa, combustión y los procesos biológicos [43, 44]. Debido a que, algunas de estas tecnologías de tratamiento por si solas, no son capaces de eliminar los compuestos persistentes ya que transfieren la contaminación de una fase a otra o generan un efluente más concentrado y, en algunos casos estos procedimientos resultan insuficientes para alcanzar el grado de pureza requerido. Es por esta razón que cada vez más se está recurriendo, en los países industrializados, al uso de los PAOs, poco aplicados industrialmente y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. Gracias a la capacidad que tienen estos procesos de transformar los contaminantes en sustancias inocuas o más biodegradables resultan de gran interés para llevar a cabo el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos persistentes [45-47].

1.3 Los procesos avanzados de oxidación

Los PAOs pueden aplicarse solos, combinados entre sí o con métodos convencionales [48]. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [49]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [24], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH•) con un potencial de oxidación de 2.80 eV [24]. Estos radicales son más potentes que los agentes químicos tradicionales y se caracterizan por su poca selectividad lo que representa una ventaja para un oxidante que debe ser usado en el tratamiento de aguas residuales. La Tabla 1.1 muestra un listado de los potenciales de oxidación en medio ácido de los principales oxidantes químicos, en la cual queda reflejado el elevado poder de oxidación del radical hidroxilo con respecto a otros oxidantes [50].

Estos radicales se pueden generar sin y con aporte de energía externa, y poseen alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. La descomposición de los contaminantes conlleva a la formación de dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos, o al menos a su transformación en productos menos perjudiciales. Estas nuevas tecnologías, cuando se aplican de la manera

correcta, brindan la oportunidad de eliminar una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios [45-47].

Tabla 1.1. Potenciales de oxidación estándar frente al electrodo de hidrógeno de algunos oxidantes químicos en medio ácido a 25 ºC.

Oxidante	Eº (V)
Fluoruro (F^-)	3.03
Radical hidroxilo (OH•)	2.8
Dioxígeno (O_2)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Permanganato potásico (K_2MnO_7)	1.67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1.5
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Dicloro (Cl_2)	1.36
Dibromo (Br_2)	1.09

La versatilidad de los PAOs se debe al hecho de que existen diferentes formas de producir los radicales hidroxilos y puede escogerse cual utilizar, incluso una combinación de ellos, dependiendo de los requerimientos específicos de cada residual. Una clasificación de estos procesos pudiera hacerse de la manera siguiente [51]:

Procesos homogéneos:

a) Sin aporte de energía externa:

- Oxidación con reactivo de Fenton (H_2O_2/Fe(II))
- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)

b) Con aporte de energía externa:

Energía procedente de la radiación gamma

- Radiación gamma y peróxido de hidrógeno
- Radio-Fenton

Energía procedente de ultrasonido (US)

- US y ozonización (O_3/US)
- US y peróxido de hidrógeno (H_2O_2/US)
- Sono-Fenton (Fe(II)/H_2O_2/US)

Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)

- Radiación UV en presencia de ozono (O_3/UV)
- Radiación UV con peróxido de hidrógeno (H_2O_2/UV)
- Radiación UV en presencia de ozono y peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2/UV)
- Foto-Fenton (Fe(II)/H_2O_2/UV)

Electroquímica

- Oxidación electroquímica
- Oxidación anódica
- Electro-Fenton

Procesos heterogéneos:

- Reacción Fenton heterogénea
- Ozonización catalítica (O_3/catalizador)
- Ozonización fotocatalítica (O_3/catalizador/UV)
- Fotocatálisis heterogénea (catalizador/UV)

A continuación, por el interés para este trabajo, se analizan los procesos de degradación con reacción Fenton, O_3, radiación gamma, US y UV.

1.3.1 Procesos sin aporte de energía externa

1.3.1.1 Reacción Fenton

a) Principio y mecanismos

La reacción de Fenton consiste en la generación de los radicales (OH•) por la descomposición catalítica del H_2O_2 en presencia de iones Fe(II), en medio ácido (pH en el rango 2–4) [52-55]. Henry J.H. Fenton a finales del siglo XIX demostró que las disoluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos [49]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron la formación de OH• [56] por la reacción (1.1). Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica (reacciones 1.2 y 1.3):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^-{}_{(ac)} + OH\bullet \quad (1.1)$$

$$Fe^{2+} + OH\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-{}_{(ac)} \quad (1.2)$$

$$RH + OH\bullet \rightarrow Productos\ finales\ (CO_2, H_2O, otros\ productos\ de\ degradación) \quad (1.3)$$

A pH menor que 3, la reacción (1.1) es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone el H_2O_2 a través de un mecanismo en cadena, reacciones (1.4-1.7) [57-59]:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow (Fe - OOH^{2+}) + H^+_{(ac)} \quad (1.4)$$

$$(Fe - OOH^{2+}) \rightarrow HO_2 \bullet + Fe^{2+} \quad (1.5)$$

$$HO_2 \bullet + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2 \quad (1.6)$$

$$HO_2 \bullet + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+_{(ac)} \quad (1.7)$$

Este proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de OH•, pero un exceso de iones Fe(II), puede atraparlos, reacción (1.2), al igual que los halógenos, el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo [60] (reacciones 1.8 y 19).

$$OH \bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O \bullet + H_2O \quad (1.8)$$

$$OH \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (1.9)$$

Otros estudios centrados en la química de la reacción Fenton cuestionan el carácter radicalario de dicha reacción, proponiendo que la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hierro (II) produce el ion ferril (FeO^{2+} una especie oxidante de hierro IV), el cual sería el intermediario activo del reactivo de Fenton [61, 62]. Los primeros en sugerir esta hipótesis fueron Gray y Gorin, en el año 1932 [63], postularon que el hierro (II) y (III) están conectados mediante un equilibrio y propusieron las reacciones 1.10 y 1.11:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeO^{2+} + H_2O \quad (1.10)$$

$$FeO^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + O_2 \quad (1.11)$$

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, bifenoles policlorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina, formaldehído, fármacos, [64-69] y plaguicidas (Tabla 1.2). Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y algunos compuestos organoclorados como el cloroformo, el tricloroetano y tetracloroetano. [70].

En el laboratorio, la adición del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve extremadamente caro, y normalmente se usa $Fe_2(NH_4)_2SO_4$, que contiene 20% de hierro activo [71].

Este proceso posee un gran número de ventajas: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo [70]. Una limitante de la reacción Fenton lo constituye la regeneración del catalizador Fe(II) debido a que la velocidad de la reacción 1.1 (k = 40-80 $L.mol^{-1}.s^{-1}$) [68] es varios órdenes de magnitud mayor que la de las reacciones 1.4 (k = 9.1 x 10^{-7} $L.mol^{-1}.s^{-1}$) [68] y 1.5 (k = 2.7 x 10^{-3} s^{-1}) [72].

b) Efecto de los parámetros de operación

Concentración de peróxido de hidrógeno: Teóricamente, la relación estequiométrica molar (cantidad teórica necesaria para la mineralización total del contaminante) H_2O_2/substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles [49, 73, 74]. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que compiten con él por el OH•. La relación peróxido/Fe(II)/compuesto se puede mantener por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción [49, 74, 75]. Generalmente la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos aumenta con el aumento de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno hasta alcanzar un valor óptimo, a partir del cual ésta comienza a disminuir. Esto se debe a que en exceso de peróxido y con altas concentraciones de OH•, tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los OH• son susceptibles de recombinarse (reacción 1.12) o de reaccionar de acuerdo con las reacciones (1.8, 1.9). Estas reacciones consumen OH• disminuyendo así la probabilidad de oxidación.

$$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2 \qquad (1.12)$$

Concentración del catalizador de hierro: La degradación de los compuestos orgánicos, inicialmente aumenta con el aumento del catalizador de hierro utilizado. Sin embargo, después de alcanzar un valor óptimo determinado, la degradación se mantiene prácticamente invariable. Generalmente dicho óptimo corresponde a un valor de la razón molar [H_2O_2]/ [Fe] entre 10 y 50 [76-78], llegando a ser mucho mayor, cerca de 400, cuando se tratan aguas residuales reales o concentradas [79]. Según Koprivana and Kusic, la concentración mínima de hierro necesaria para la reacción de Fenton se encuentra en el rango de 3 – 15 $mg.L^{-1}$ (0.05 - 0.3 mM). Por otra parte, una concentración de hierro excesiva podría aumentar los costos del proceso debido a la necesidad de disminuir estas concentraciones una vez finalizado el proceso, por debajo del límite de descarga permitido (2 $mg.L^{-1}$ para la Unión Europea).

c) Estado del arte

La reacción Fenton ha sido ampliamente utilizada en la degradación de un gran número de plaguicidas [80-83] (Tabla 1.2) debido a sus innumerables ventajas.

Tabla 1.2. Uso de la reacción Fenton para la degradación de diferentes plaguicidas.

Plaguicida	Principales resultados
4-clorofenol [80]	A una concentración inicial de 100 mg L^{-1}, se obtuvo la degradación total y la conversión en CO_2 y algunos ácidos de cadenas cortas. Al disminuir la concentración de H_2O_2 por debajo de la cantidad estequiométrica, y con pequeñas cantidades de Fe^{3+}, el valor del carbono orgánico total fue significativamente mayor.
diuron, alaclor y atrazina [81]	Se estudió la reacción Fenton con la oxidación biológica para la degradación del diuron y la atrazina (27 mg.L^{-1}) y el alaclor (180 mg.L^{-1}). Las dosis de H_2O_2 variaron entre un 20 y un 100% de la cantidad estequiométrica relacionada con la DQO inicial. Se obtuvo un incremento importante en la biodegradabilidad de los efluentes de alaclor y atrazina, con un 60% de la estequiometría, mientras que para el diuron solamente con un 40% de la estequiometría se obtuvieron resultados similares.
clorfenvinfós [82]	Se evidenció el importante rol de la temperatura al estudiarla entre 10 y 70°C. El tiempo para la degradación total de la molécula disminuyó de 3 horas a solo 5 minutos y la mineralización después de 3 horas aumentó de un 5% a un 35% al aumentar la temperatura.
2,4-D [83]	Se utilizó Fenton heterogéneo con FeS como catalizador para la degradación del 2,4-D. El herbicida se degradadó eficientemente a pH entre 2.0-6.5, con degradación total a pH 4.5 en 300 min y una mineralización de 70.4%. Como subproductos de degradación se identificaron el 2,4-diclorofenol, la 2-clorohidroquinona, el 4.6-diclororesorcinol, la 2-clorobenzoquinona y un gran número de ácidos de cadenas cortas.

1.3.1.2 Procesos basados en la ozonización

a) Principio y mecanismos

El ozono fue descubierto en 1840 por el suizo Schönbein mediante la electrólisis del ácido sulfúrico. Este demostró que esta molécula, compuesta por oxígeno, era capaz de reaccionar con diferentes compuestos en condiciones en las que el oxígeno no lo hacía. En 1865, finalmente se demuestra la composición química del ozono (O_3) mediante una medición indirecta de su densidad.

La molécula de ozono es muy reactiva y posee un alto potencial oxidante (Tabla 1.1), lo que hace que su campo de aplicación sea muy amplio. Este es utilizado en la actualidad en innumerables sectores, desde el tratamiento de agua potable hasta la síntesis de productos farmacéuticos y la industria alimenticia.

El ozono es un compuesto natural, presente en la atmósfera terrestre en concentraciones bajas, donde juega un importante papel filtrando la radiación UV emitida por el sol. A temperatura y presión ambientes el ozono es un gas inestable, de color azul y un olor característico. Su máximo de absorción se sitúa a 254 nm, lo que facilita su medición en fase gaseosa.

El primer generador de ozono fue construido en 1857 por Von Siemens. El principio se basa en crear una descarga eléctrica dentro de un tubo por el que circule un gas que contenga oxígeno (aire, dioxígeno puro o aire enriquecido con dioxígeno), esta descarga provoca la ionización del gas conduciendo así a la formación de ozono (reacción 1.13).

$$3O_2 \leftrightarrow 2O_3 \qquad (1.13)$$

La reacción 1.13 es reversible, razón por la cual el ozono no se puede almacenar ni transportar. Debido a su gran inestabilidad la producción de ozono en el sitio de utilización es obligatoria. El rendimiento de los generadores de ozono es bajo y el consumo energético es del orden de 10kWh aproximadamente, por lo que el ozono se considera un reactivo caro.

En el tratamiento de aguas, el ozono se utiliza, ante todo, por su poder oxidante, que le confiere una importante reactividad frente a un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos. No obstante, en el año 1976 Hoigné y Bader [84] demostraron la existencia de dos vías principales de reacción del ozono, la vía molecular, donde el ozono reacciona directamente con la materia orgánica o inorgánica, siendo este un proceso lento y selectivo, y la vía indirecta, donde le ozono molecular se descompone en el agua produciendo radicales hidroxilo (reacción 1.14), que poseen una reactividad no selectiva mucho más potente que la del propio ozono. El mecanismo completo de la ozonización es complejo debido a que parámetros como, el pH o la naturaleza de las moléculas a destruir se deben tener en cuenta para conocer la vía que será privilegiada [84].

$$O_3 + H_2O \rightarrow 2OH\bullet + O_2 \qquad (1.14)$$

b) Efecto de los parámetros de operación

Concentración y flujo de ozono: La concentración de ozono es un parámetro importante a tener en cuenta en el proceso de ozonización. Varios estudios han mostrado que al aumentar la concentración de ozono aumenta la concentración de radicales hidroxilo por la reacción 1.14 [85-87]. De igual forma, el flujo de ozono puede influir en la eliminación de compuestos debido a que un mayor flujo de ozono origina mayores concentraciones de ozono en agua hasta llegar al valor de saturación [85].

Velocidad de agitación: La velocidad de agitación puede favorecer la transferencia de ozono de la fase gaseosa a la fase líquida, aumentando así la concentración de ozono disuelto en agua [85], no obstante a altas velocidades se puede producir la desgasificación del medio. Es por esto que este parámetro se debe tener en cuenta a la hora de diseñar reactores de ozonización.

c) Estado del arte

Por otra parte, la utilización del ozono y su combinación con otros agentes oxidantes como el H_2O_2, diversos catalizadores o con otros PAOs como la radiación UV ha sido estudiada para la degradación de plaguicidas con resultados prometedores (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Uso de la ozonización y su combinación con otros procesos para la degradación de diferentes plaguicidas.

Plaguicida	Principales resultados
alaclor, aldrin, atrazina, clorfenvinfos, clorpirifós, DDT, dicofol, dieldrin, diuron, endrina, α-HCH, β-HCH, lindano (γ-HCH), δ-HCH, heptaclor, isoproturon, simazine, terbutryn, y trifluralin [88]	Se comparó la efectividad de varios procesos basados en la ozonización (O_3, O_3/H_2O_2, $O3/TiO_2$ y $O_3/H_2O_2/TiO_2$) para el tratamiento de muestras reales obtenidas del río Ebro en España. Los plaguicidas detectados se encontraban en el orden de $ng.L^{-1}$, solo la combinación $O_3/H_2O_2/TiO_2$ fue superior al proceso de ozonización solo.
alaclor [89]	Al estudiar de los subproductos de degradación del alaclor por ozonización directa y O_3/H_2O_2 se obtuvo un gran número de moléculas complejas comunes a ambos tratamientos. Se observó una reducción de la toxicidad determinada con el test Daphnia magna
atrazina [90]	Se estudió la filtración por membranas (ultrafiltración, nano filtración y osmosis inversa) como pretratamiento en la oxidación química de la atrazina. La eficiencia de la combinación de estos procesos con la ozonización resultó dependiente del pH y de la composición de la materia orgánica natural de las aguas a tratar.
bromacil, bentazona, atrazina e isoproturon [91]	Se estudiaron los procesos O_3/H_2O_2 y $O_3/H_2O_2/UV$ en una instalación piloto. Para una concentración de 6 ppm de peróxido de hidrógeno, 1.5 $mg.L^{-1}$ de ozono y una dosis de irradiación UV variable entre los 700 y 950 $mJ.cm^{-2}$ la degradación de los plaguicidas siguió el orden siguiente: bromacil>bentazona>isoproturon>atrazina.
atrazina y metolaclor [92] atrazina [93, 94]	La ozonización catalítica se estudió a escala piloto con catalizador de nano fibras de carbono [92, 93] y carbones activados soportados con hierro y níquel [94]. La presencia del catalizador mejoró la eliminación de los plaguicidas en comparación con la ozonización directa.

Tabla 1.3. Uso de la ozonización y su combinación con otros procesos para la degradación de diferentes plaguicidas. (Continuación)

Plaguicida	Principales resultados
2,4-D [95-97]	Se estudió el efecto de la variación del pH inicial de la disolución, en la degradación del 2,4-D con ozono y se compararon los resultados con los obtenidos para la combinación del ozono con la luz UV. Los mejores resultados se obtuvieron para el mayor de los pH estudiados (pH 10), superiores a los obtenidos para la combinación O_3/UV [95]. Se evidenció el papel positivo de catalizadores como el Ni/TiO_2 o el NiO_2 [96, 97] al utilizarlos junto al ozono, con mejoras significativas en la degradación y la mineralización del 2,4-D.

1.3.2 Procesos con aporte de energía externa

1.3.2.1 La radiación gamma

a) Principio y mecanismos

Las radiaciones ionizantes son aquellas que ionizan la materia y extraen los electrones de sus estados ligados al átomo. Estas pueden provenir de sustancias radiactivas, en las cuales la radiación es espontánea; o de generadores artificiales, como los generadores de Rayos X y los aceleradores de partículas [98, 99].

Cuando las radiaciones ionizantes interactúan con el agua se produce la excitación de electrones y se forman iones reactivos (OH^-, $e^-_{(ac)}$, H^+) y moléculas producto (H_2, H_2O_2). En presencia de oxígeno en agua, el ión H^+ y el electrón solvatado, se convierten en especies oxidantes como el radical peroxilo (HO_2•) y el anión peróxido (O^{2-}) que junto con el radical OH•, realizan la degradación de contaminantes [98].

A continuación se muestran algunas de las reacciones que ocurren durante la radiólisis del agua [100]:

Radiólisis del agua:

$$H_2O + \rangle\rangle\rangle \rightarrow H_2O* \rightarrow H\bullet + OH\bullet \quad (1.15)$$

$$H_2O^+ + e^- \rightarrow e^- + nH_2O \rightarrow e^-_{(ac)} \quad (1.16)$$

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH\bullet \quad (1.17)$$

Reacciones primarias principales:

$$H^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)} \rightarrow H_2O \quad (1.18)$$

$$H\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O \quad (1.19)$$

$$H\bullet + H\bullet \rightarrow H_2 \quad (1.20)$$

$$H\bullet + e^-_{(ac)} + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-{}_{(ac)} \quad (1.21)$$

$$OH\bullet + e^-_{(ac)} \rightarrow OH^-{}_{(ac)} \quad (1.22)$$

$$2\, e^-_{(ac)} + H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-{}_{(ac)} \quad (1.23)$$

$$e^-_{(ac)} + H^+_{(ac)} \rightarrow H\bullet \quad (1.24)$$

$$H\bullet + OH^-_{(ac)} \leftrightarrow e^-_{(ac)} + H_2O \quad (1.25)$$

$$OH\bullet \leftrightarrow H^+_{(ac)} + O\bullet \quad (1.26)$$

$$H_2O_2 \rightarrow H^+_{(ac)} + O_2H^-_{(ac)} \quad (1.27)$$

En presencia de oxígeno:

$$H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet \quad (1.28)$$

$$e^-_{(ac)} + O_2 \rightarrow O^{2-}\bullet \quad (1.29)$$

$$HO_2\bullet \leftrightarrow H^+_{(ac)} + O_2{}^-_{(ac)} \quad (1.30)$$

En presencia de N_2O:

$$e^-_{(ac)} + N_2O + H_2O \rightarrow OH\bullet + OH^-_{(ac)} + N_2 \quad (1.31)$$

En presencia de H_2:

$$OH\bullet + H_2 \rightarrow H\bullet + H_2O \quad (1.32)$$

En la actualidad el proceso de irradiación se lleva a cabo mediante la utilización de irradiadores gamma con fuentes de cobalto-60 o cesio-137, o un haz de electrones producido por aceleradores [101].

Los irradiadores gamma existen comercialmente en diversos tamaños. Los hay desde muy pequeños, para aplicaciones de investigación, hasta aquellos capaces de procesar grandes cantidades de producto. Las diferencias radican en el nivel de actividad de la fuente radiactiva y el método que se utiliza para mover el producto. Los principios de diseño básicos son: maximizar el

aprovechamiento de la energía de radiación, proporcionar al producto una dosis relativamente uniforme y lograr una operación segura y sencilla [101]. Por otra parte, un acelerador de electrones es un dispositivo capaz de acelerar estas partículas a velocidades cercanas a la de la luz. Este torrente se conoce como haz de electrones. Cabe aclarar que, por tener masa, los electrones no pueden penetrar profundamente en el material a tratar: alcanzan sólo alrededor de 3.5 cm (7 cm si se irradia por ambos lados). Además, gracias a su carga eléctrica es posible guiarlos mediante campos magnéticos hacia el producto en exposición. En una instalación industrial de este tipo se logra obtener electrones con energías superiores a los 10,000,000 electrón volts (10 MeV). El blindaje que se utiliza por lo general es concreto, acero o plomo. Cuenta con enclavamientos de seguridad que garantizan que nadie pueda entrar a la cámara de irradiación cuando los materiales se están exponiendo. El producto a tratar se hace llegar a la cámara mediante trasportadores de rodillos o bandas. La extracción del haz se puede adaptar para satisfacer diversos requerimientos. Es posible diseñar aceleradores con un área de tratamiento o multiáreas, flexibilidad que permite incrementar la eficiencia en el uso del haz o reducir la energía del electrón para cumplir una especificación especial [101]. Las ventajas y desventajas de cada una de estos sistemas de irradiación aparecen resumidas en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Principales ventajas y desventajas de cada sistema de irradiación [101].

Tipo de Fuente	Ventajas	Desventajas
Irradiadores Gamma	• Hasta el 95% de su energía disponible • Buena penetración • Confiable • Capacidad ajustable • Tecnología probada • Buena uniformidad de dosis • Fuentes de Co-60 y Cs-137 • Bajo consumo de energía eléctrica	• Alta energía e intensidad • Emisión continua • Requiere recarga • Licenciamiento estrictamente regulado • Generación de residuales radiactivos
Aceleradores de electrones	• Alta eficiencia e intensidad • El haz solo se utiliza cuando se necesita, se interrumpe cuando se desea. • No genera desechos radiactivos	• Penetración limitada • Los parámetros de la maquina no son fáciles de supervisar • Mantenimiento complejo • Rango limitado de operación • Consume energía eléctrica

b) Rendimiento radiolítico

La característica cuantitativa de la radiólisis es el rendimiento radiolítico (G-value) que no es más que el número de moléculas, radicales libres, iones, partículas excitadas, entre otras, que se forman o descomponen cuando el sistema absorbe 100 eV de la energía de la radiación ionizante. La unidad con la que se representa en el sistema internacional es $mol.J^{-1}$, pero una de las nomenclaturas que más se utiliza es moléculas/100eV.

En las disoluciones para caracterizar las transformaciones radiolíticas del disolvente se recurre al concepto de rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis [102, 103]. El rendimiento radiolítico se calcula por la ecuación I.

$$G - Value = \frac{C_0 - C}{D} \quad \text{(I)}$$

donde C_0 y C son las concentraciones iniciales y finales del contaminante (M) y D corresponde a la dosis absorbida (Gy) [102, 103].

Recientemente Rivas-Ortíz y colaboradores [104] propusieron un nuevo criterio de evaluación de la eficiencia radiolítica, donde además de tener en cuenta la degradación del fármaco se analiza la degradación de los productos intermedios formados durante la radiólisis. Este nuevo criterio fue denominado G-value$_c$ y está definido por la ecuación II:

$$G - Value_c = \frac{(COT_0 - COT)}{12 \times D} \quad \text{(II)}$$

donde COT_0 y COT ($g.L^{-1}$) son las concentraciones de carbono orgánico total antes y después de la irradiación.

c) Efecto de los parámetros de operación

Dosis de radiación: El estudio de la dosis en la degradación de compuestos presentes en agua es uno de los objetivos principales de investigación cuando se trabaja con radiaciones ionizantes como proceso avanzado de oxidación, donde muchos autores reportan un aumento de la degradación de los contaminantes con el aumento de la dosis de irradiación [19, 102, 103, 105, 106]. El rendimiento radiolítico disminuye considerablemente con el aumento de la dosis absorbida. Esto podría deberse a la formación de productos intermediarios que compiten con el contaminante principal en la reacción, y al incremento en las reacciones de recombinación [107, 108].

Tasa de dosis: A tasas de dosis bajas toma más tiempo suministrar una dosis predefinida, lo cual es favorable en la degradación radiolítica, puesto que aumenta el tiempo de exposición a la radiación, aumentando así la posibilidad de reacción del radical hidroxilo con el contaminante. Por otra parte, a tasas de dosis altas las especies reactivas producto de la radiólisis del agua se forman en grandes cantidades y la mayor parte de estas se consumen reaccionando entre ellas [99]. De igual forma, para tasas de dosis altas se observa una disminución del rendimiento radiolítico, justificado por un aumento en la probabilidad de recombinación de las especies reactivas [109].

d) Estado del arte

La radiación gamma se ha estudiado por varios autores para evaluar la degradación de diferentes plaguicidas, algunos de los resultados alcanzados por estos se muestran en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Uso de la radiación gamma en la degradación de diferentes plaguicidas.

Plaguicida	Principales resultados
p-nitrofenol [100]	Se estudió la degradación gamma catalítica del p-nitrofenol a 50mg.L^{-1}, y concentraciones de TiO_2 de 0, 0.5, 1.0 y 2.0 g.L^{-1}.La presencia del catalizador aumentó la mineralización de 16 a 42% para la mayor concentración de TiO_2.
pentacloronitrobenceno [110]	El pentacloronitrobenceno en una disolución de metanol (100 ppm) se degradó un 8% a 5 kGy de irradiación. El primer producto de degradación fue el pentacloroanilino.
alaclor [111]	Al estudiar la combinación radiólisis/H_2O_2 aumentó la mineralización de 81.7 a 99.2% para 0.1 µM de oxidante y una dosis de radiación de 200 Gy. Al aumentar la cantidad de H_2O_2 por encima de esta dosis la mineralización comenzó a disminuir debido a la recombinación de los radicales OH•.
clorpirifós [112]	Una disolución acuosa de clorpirifós (200-1000 µg.L^{-1}) fue irradiada a diferentes dosis (30–575 Gy), para un 100% de degradación a 500 µg.L^{-1} y 575 Gy. El G-value disminuyó con el aumento de la dosis absorbida.
clorpirifós, diazinon, fosfamidón [113]	La degradación aumenta al aumentar la dosis de radiación. El diazinon, el clorpirifós y el fosfamidón se degradaron en un 85–90%, 80–91%, y 90–95%, a una dosis de 1.0 kGy.
endosulfán [109]	Se obtuvo una degradación del 97% del endosulfán al irradiar la disolución acuosa a 1020 Gy. La eficiencia del proceso se afectó en presencia de captores de radicales $e^-_{(ac)}$ como el N_2O, NO_3^- y Fe^{3+}. El G-value disminuyó con el aumento de la dosis absorbida.
diuron [114]	Se obtuvo una constante de velocidad de segundo orden. La presencia de oxígeno disuelto en la disolución acuosa inicial aumentó la degradación del contaminante.

1.3.2.2 El ultrasonido.

a) Principio y mecanismos

En los procesos ultrasónicos las ondas sonoras tienen frecuencias superiores a las que pueden ser percibidas por el oído humano (16 kHz) e inferiores a 1 GHz, límite después del cual se habla de hipersonido. Cuando una onda ultrasonora se propaga en un medio líquido, se produce el fenómeno de cavitación acústica, formándose burbujas de vapor o gas. Una vez que las burbujas de cavitación se forman, ellas crecen, oscilan e implotan bajo la acción del campo ultrasonoro.

El tiempo de vida de las burbujas de cavitación es del orden de los microsegundos y la implosión violenta de las mismas genera, de manera localizada y transitoria, altas temperaturas (5000 °C en el interior de la burbuja), presiones (100 MPa) y la formación de especies altamente reactivas tales

como los radicales hidroxilos (OH•), los radicales hidroxiperoxilo (HO_2•) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

La cavitación está influenciada por parámetros propios de la onda, como la frecuencia y la intensidad; por las propiedades del medio y por las condiciones operatorias del sistema. Las reacciones 1.3, 1.19, 1.20, 1.28 y de la 1.33 a la 1.41 muestran la sonólisis en disolución acuosa y la subsecuente oxidación de contaminantes en presencia del US [115]. Las condiciones creadas al momento de la implosión favorecen tanto las reacciones de oxidación con los radicales formados, como la pirólisis de algunos compuestos.

$$H_2O +))) \rightarrow H\bullet + OH\bullet \quad (1.33)$$

$$OH\bullet + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H\bullet \quad (1.34)$$

$$H\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O \quad (1.19)$$

$$H\bullet + H\bullet \rightarrow H_2 \quad (1.20)$$

$$2O\bullet \rightarrow O_2 \quad (1.35)$$

$$O\bullet + H_2O \rightarrow 2OH\bullet \quad (1.36)$$

$$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (1.37)$$

$$H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet \quad (1.28)$$

$$H\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 \quad (1.38)$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.39)$$

$$RH + OH\bullet \rightarrow Productos\ finales\ (CO_2, H_2O, otros\ productos\ de\ degradación) \quad (1.3)$$

$$RH + HO_2\bullet \rightarrow Producto\ degradado \quad (1.40)$$

$$RH + H_2O_2 +))) \rightarrow Producto\ degradado \quad (1.41)$$

Existen varios tipos de reacciones que se producen a través de la irradiación ultrasónica, en función de la región en la que se forman durante la cavitación acústica [116]:

1. Pirólisis dentro de la burbuja de cavitación o en la interfase. Reacción de combustión debido a la alta temperatura y presión en la fase gaseosa.

2. Ataque de radicales libres que se producen en la interfase gas-líquido por radicales altamente reactivos producidos en la disociación del agua.

La existencia de un mecanismo o la combinación de estos depende, entre otros factores, de la naturaleza del compuesto químico (volatilidad e hidrofobicidad), de la frecuencia y de la presencia de gases en el sistema [117].

b) Efecto de los parámetros de operación

Frecuencia: La frecuencia utilizada va a determinar el radio de resonancia de la burbuja formada, así como el tiempo de vida de las mismas. Por ejemplo, a 20 kHz, el radio de resonancia de las burbujas de cavitación es de aproximadamente 170 μm y el tiempo de vida es del orden de 1-100 μs. Bajo estas condiciones la implosión de la burbuja ocurre después de varios ciclos de compresión y expansión lo que conlleva, de un lado, a la recombinación de los radicales formados e impide la transferencia de los mismos a la fase líquida. Por el contrario, a frecuencias medias (300-1000 kHz), el radio de resonancia de las burbujas de cavitación es extremadamente pequeño (aproximadamente 4.6 μm a 500 kHz) y el tiempo de vida es de aproximadamente 0.4 μs como promedio. Por ende, a mayor frecuencia el tamaño de la burbuja de cavitación es más pequeña y le energía liberada durante el colapso es menor, sin embargo, se ha constatado que los efectos radicalarios son mayores a estas frecuencias. A frecuencias muy altas, la expansión de la onda dura tan poco tiempo que las moléculas no pueden alejarse lo suficiente para producir la burbuja. En el rango de frecuencias de los megahertz la cavitación es muy débil o inexistente, y generalmente la frecuencia óptima se encuentra entre 200 y 500 kHz [116].

Intensidad ultrasonora: Se define como la relación entre la potencia de entrada al sistema y el área de irradiación. Existe una intensidad crítica para que la cavitación acústica pueda ocurrir, por lo tanto, los efectos beneficiosos de la cavitación no se obtendrán a intensidades inferiores a este límite. Al aumentar la intensidad, aumenta el tamaño de las burbujas de cavitación formadas y entonces la energía liberada por el colapso. Existe un límite de intensidad ultrasonora por encima de la cual la cavitación es tan fuerte que se forma una capa de burbujas en la superficie emisora que amortigua el paso de las ondas y disminuye el impacto de las mismas [118].

c) Estado del arte

La técnica del US se ha estudiado para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos aromáticos, alifáticos clorados, orgánicos sulfurados, alcoholes, fármacos, productos cosméticos, patógenos y bacterias [119-124] y plaguicidas (Tabla 1.6). Esto demuestra, sin lugar a dudas, que esta técnica se puede aplicar para tratar cualquier tipo de agua residual, pero debido a la ineficiente conversión de energía en la producción de la cavitación acústica y la dificultad ante un posible

escalado no se han reportado en la literatura instalaciones industriales para el tratamiento de aguas residuales con esta técnica, es por esto que hoy las investigaciones dirigen sus esfuerzos a combinar procesos que incluyan el US como técnica de tratamiento [125]. Recientemente, numerosos artículos reportan la combinación del US con ozono [126], radiación UV [127-129], peróxido de hidrógeno [122, 128, 130], el reactivo Fenton [131, 132], foto-Fenton [25, 133-135], y catálisis heterogénea [125]. La intensificación del US en el tratamiento de aguas residuales con otras técnicas puede ayudar a reducir el costo del tratamiento y mejorar su eficiencia de degradación.

Tabla 1.6. Uso del ultrasonido en la degradación de diferentes plaguicidas.

Plaguicida	Principales resultados
carbofuran [131]	Se estudió la influencia de la concentración inicial del plaguicida y la dosificación del peróxido de hidrógeno y el hierro en la sonólisis y el US/Fenton. El proceso US/Fenton demostró ser más efectivo en la eliminación del contaminante y el aumento de la concentración inicial del carbofuran conllevó a una disminución en su degradación.
alaclor [130, 133, 134]	Se determinó la influencia del pH, la adición de diferentes reactivos como el peróxido de hidrógeno, el tetracloruro de carbono, el reactivo de Fenton y bicarbonato de sodio. Las condiciones ácidas, y la adición de los diferentes reactivos, excepto el bicarbonato de sodio debido a su papel de captor de radicales, favoreció la eliminación del contaminante [130]. Este mismo comportamiento lo reportaron Wang et al. [133, 134], donde además se encontró que el aumento de la temperatura de reacción inhibió la degradación del contaminante.
linuron [135] isoproturon [136]	La degradación del linuron y el isoproturon por sono-fotodegradación (US/UV/Fe(II)) mostró ser más eficiente que la obtenida por la sonólisis, donde a 200 kHz y 100 W la degradación del linuron pasó de un 79 a un 100% en 20 minutos, 1.2 mol L^{-1} de Fe (II) y una intensidad luminosa de 20 mW cm^{-2} [135]. Para el isoproturon se obtuvo un 100% de degradación en una hora de reacción [136].

Tabla 1.6. Uso del ultrasonido en la degradación de diferentes plaguicidas. (Continuación)

Plaguicida	Principales resultados
atrazina [129, 137]	Aumentó la degradación de un 78% en 90 minutos para el US hasta un 100% de degradación en solo 20 minutos para el US/O_3 [129]. La combinación US/UV fue efectiva con una mejora de la mineralización de este mismo plaguicida [137].
diuron [25]	La sinergia de acoplamiento de los procesos US y foto-Fenton solar se estudió en un reactor piloto. Los resultados del acoplamiento beneficiaron tanto la degradación como la mineralización del plaguicida,

1.3.2.3 Radiación ultravioleta

a) Principio y mecanismos

Para producir cambios por fotoquímica en una molécula, el sistema debe irradiarse con luz de energía en el rango UV-visible. El espectro visible cubre longitudes de onda entre 400 y 800 nm. El sol emite luz, calor y radiación UV. La región UV abarca el intervalo de longitudes de onda de 100 a 400 nm y se divide en tres intervalos: UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) y UVC (100-280 nm) [138]. Al atravesar la atmósfera la luz solar, el ozono, el vapor de agua, el oxígeno y el dióxido de carbono absorben toda la radiación UVC y aproximadamente el 90%de la radiación UVB. La atmósfera absorbe la radiación UVA en menor medida. Como consecuencia de esto, la radiación UV que alcanza la superficie terrestre se compone en su mayor parte de rayos UVA, con una pequeña parte de rayos UVB. En la naturaleza la eficiencia de la transformación fotoquímica en aguas superficiales depende de muchos factores medioambientales como son la profundidad de la columna de agua, la turbidez, la latitud geográfica, la estación, el tiempo y la sombra proporcionada por los árboles y arbustos.

La fotólisis puede ser directa o indirecta [139]. En la fotólisis directa, una molécula absorbe la radiación UV disociándose en fragmentos más simples. En la fotólisis indirecta tienen lugar la formación de radicales libres altamente reactivos, por esta razón, en todo proceso en el que se emplee la radiación UV, la fotólisis puede tener lugar. La intensidad y la longitud de onda de la radiación o el rendimiento cuántico del compuesto que se pretende eliminar son factores que influyen en el rendimiento del proceso.

Usualmente, la radiación UV aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de los PAOs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación. Como fuente de radiación UV, habitualmente, se utilizan lámparas de vapor de mercurio [140], pero el uso de luz solar asegura un considerable ahorro de energía así como instalaciones industriales más seguras.

El uso de agentes oxidantes como H_2O_2 y reactivo Fenton combinado con el empleo de la radiación UV incrementa la eficiencia de la fotólisis [20, 141].

El proceso foto-Fenton, por su parte, consiste en una versión mejorada de la reacción Fenton con la presencia de radiación UV. En este proceso, la radiación UV incrementa la velocidad de formación de radicales OH• y, además, mejora la regeneración del catalizador ferroso por la reducción de iones Fe^{3+} (reacciones 1.42 y 1.43), permitiendo de esta manera que el ciclo de reducción-oxidación continúe tanto tiempo como esté disponible el H_2O_2 en el medio reaccionante [142].

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet \quad (1.42)$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+_{(ac)} + OH\bullet \quad (1.43)$$

Una desventaja importante del proceso foto-Fenton a escala industrial es el gran consumo de la energía eléctrica por fuentes ligeras, representando más del 60% de los costos totales. Como la luz ultravioleta es un componente natural de la radiación solar, ésta se convierte en una fuente de energía económica y renovable. En las áreas con baja insolación, pueden usarse combinaciones de lámparas UV con foto-reactores.

A escala industrial, existen diferentes sistemas patentados. El sistema Calgon Rayox es un ejemplo de un sistema foto-Fenton a escala comercial para el tratamiento de aguas contaminadas. Cabe destacar que la primera planta comercial para la aplicación del tratamiento foto-Fenton con radiación solar se encuentra instalada en España en la plataforma solar de Almería [143].

b) Efecto de los parámetros de operación

Potencia de la lámpara y longitud de onda: En los experimentos fotoquímicos la velocidad de la reacción está determinada por la luz absorbida por las especies foto-reactivas y la intensidad de la fuente emisora de luz. Para lograr altas velocidades de reacción debe coincidir la longitud de onda emitida por fuente de radiación, con el máximo de absorción de la molécula que se quiere eliminar o de la especie foto-reactiva a descomponer (ejemplo el H_2O_2). Como fuente de radiación UV, existen cuatro tipos de lámparas diferentes las cuales se utilizan en función del contaminante que se desee eliminar, y cuya diferencia fundamental radica en la potencia de emisión y el espectro de radiación de las mismas. Estas lámparas son: las lámparas de baja presión de mercurio (LBP Hg), las cuales trabajan a potencias bajas (10–120 W) y una longitud de onda de 254 nm, con una eficiencia del 30 %; las lámparas de media presión de mercurio (LMP Hg), con potencias entre 100–60000 W, longitudes de onda comprendidas entre los 200 y 300 nm y una eficiencia entre 5 y 20 %; las lámparas de arco de xenón (LXe-Arc), estas funcionan de manera diferente a las lámparas de presión de mercurio, en lugar de ser fuentes continuas, aquí la luz se produce por un arco eléctrico instantáneo, estas trabajan entre los 200 y 300 nm con una eficiencia entre un 20 y un 28 %; y las lámparas patentadas, estas lámparas comerciales constituyen mejoras puntuales hechas a las lámparas de media presión de mercurio y son diseñadas para usos específicos [139, 140].

c) Estado del arte

La radiación UV constituye uno de los PAOs más antiguos, y se ha usado con éxito en la eliminación de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) [144-148] y plaguicidas [21, 149-154] (Tabla 1.7).

Tabla 1.7. Uso de la fotólisis y los proceso UV/H_2O_2 y foto-Fenton para la degradación de diferentes plaguicidas.

Plaguicida	Principales resultados
endosulfán [149] atrazina [150]	La degradación se estudió mediante la combinación UV/$S_2O_8^{2-}$, UV/HSO_5^- y UV/H_2O_2, obteniéndose los mejores resultados para el $S_2O_8^{2-}$. Al aumentar la concentración inicial del endosulfán se obtuvo una disminución de la constante de velocidad de pseudo-primer orden. Para la atrazina se encontró que la degradación era independiente del pH inicial de la disolución.
atrazina [151]	En este estudio se logró eliminar concentraciones de 1 mg.L^{-1} de atrazina presentes en muestras de aguas residuales de plantas de tratamiento utilizando luz UV y H_2O_2. Se observó un efecto negativo de la matriz natural estudiada al funcionar como captor de radicales.
mecoprop-P, clopiralyd y metaldehído [21]	El mecoprop-P se degradó con ambos procesos UV y UV/H_2O_2 obteniéndose la mayor degradación (99.6%) para el segundo proceso. En el caso del metaldehído, se obtuvo muy poca degradación para la fotólisis sola, mientras que para su combinación con peróxido de hidrógeno se obtuvo un 97.7% de degradación. La clopiralyd fue poco sensible a la degradación por fotólisis y mostró la degradación más baja para el procesos UV/H_2O_2 entre los tres plaguicidas
bromoxinil, trifluralin [152]	La combinación UV/H_2O_2 resultó más eficiente que el uso de UV solo, con una degradación de 90% para una dosis de H_2O_2 de $8.8x10^{-4}$ M.
thiacloprid [153]	Se obtuvo la constante de pseudo primer orden para la degradación de thiacloprid mediante el proceso UV/H_2O_2, con una degradación del 97% en 120 minutos. La mineralización después de 35 horas fue de un 83%.
2,4-D [20]	Se utilizó una lámpara de KrCl. El 2,4-D se eliminó más fácilmente a en concentraciones bajas. La presencia de peróxido de hidrógeno mejoró la eficiencia de degradación (relación másica H_2O_2:2,4-D 2:1). Se determinaron algunos productos de degradación, siendo los principales el 2,4-diclorofenol, el 4-clorofenol y el 2-chlorofenol.

Tabla 1.7. Uso de la fotólisis y los proceso UV/H_2O_2 y foto-Fenton para la degradación de diferentes plaguicidas. (Continuación)

Plaguicida	Principales resultados
vydate (oxamil), couraze (imidacloprid) y scala (pirimetanil) [155]	Las plantas solares se deben diseñar para trabajar a temperaturas por debajo de 45°C para evitar pérdidas significativas de hierro, el peróxido de hidrógeno se debe añadir en continuo para evitar un exceso y uso ineficiente.
diuron [156]	Se combinó a escala piloto el foto-Fenton (9.4 mg.L^{-1} de Fe(II) y 72 mg.L^{-1} de H_2O_2) con luz solar y un sistema biológico para la eliminación del diuron en disoluciones reales y sintéticas, para una mineralización de aproximadamente 80% en ambos casos.
2,4-D [141]	Se estudió la influencia del pH (5-7), la concentración inicial de Fe(II) (1–2.5 mM) y la velocidad de adición de H_2O_2 (1.87–3.74 mmol.min^{-1}) en el proceso foto-Fenton con luz solar para una disolución salina de 2,4-D, fenol y 2,4 diclorofenol. Las variables Fe(II) y H_2O_2 jugaron un papel importante en la degradación de los contaminantes mientras que el pH (5-7) no mostró ninguna influencia.

1.3.3 Intensificación de los PAOs con el peróxido de hidrógeno

El uso del H_2O_2 como agente oxidante combinado con las técnicas descritas anteriormente incrementa la eficiencia del proceso [20, 140], ya que con la interacción de cada mol de H_2O_2 con las diferentes fuentes de energía tiene lugar la formación de dos radicales hidroxilos (reacción (1.42)), que en presencia de contaminantes orgánicos forma compuestos más simples, reacción (1.3). También tienen lugar otras reacciones de propagación asociadas a este fenómeno. Las principales reacciones de este mecanismo se muestran en las reacciones (1.3, 1.12, 1.42 y 1.44-1.46):

$$RH + OH\bullet \rightarrow Productos\ finales\ (CO_2, H_2O, otros\ productos\ de\ degradación) \quad (1.3)$$

$$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2 \quad (1.12)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet \quad (1.42)$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad (1.44)$$

$$HO_2\bullet + H_2O_2 \rightarrow OH\bullet + H_2O + O_2 \quad (1.45)$$

$$HO_2\bullet + HO_2^- \rightarrow OH\bullet + OH^- + O_2 \quad (1.46)$$

El uso de H_2O_2 ofrece grandes ventajas pues este oxidante es fácil de manipular, accesible comercialmente y estable térmicamente [49]. Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Es una fuente efectiva de OH•, produciendo 2 OH• por cada H_2O_2.

1.3.4 Parámetros que influyen en la eficiencia de los PAOs

Además de los parámetros específicos vistos anteriormente para cada PAO, existen una serie de parámetros comunes a estos y que influyen de igual forma en su eficiencia.

Concentración inicial del contaminante: El porciento de degradación de un compuesto está vinculado fuertemente a su concentración inicial. Diferentes autores reportan que a medida que la concentración inicial es mayor, menor será el porciento de degradación de los contaminantes en cuestión, debido a una insuficiencia en la cantidad de radicales OH• [19, 103, 157, 158].

pH: La influencia del pH en la degradación de contaminantes juega un papel crucial. Los compuestos se comportan de manera diferente en medios ácidos, neutros y alcalinos debido a sus capacidades de protonación y deprotonación que facilita el proceso de degradación. Diferentes autores reportan una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes en medio ácido, la cual decrece a medida que aumenta el pH [19, 159]. Otros reportan una mayor eficiencia entre medios ácidos débiles y neutros para la degradación [105, 106], mientras que algunos reportan una máxima eficiencia en la degradación en medios altamente ácidos interviniendo fuertemente el radical hidrógeno en la degradación [107, 160]. De igual forma, la influencia del pH va a estar fuertemente relacionada con el proceso en que se analice, por ejemplo, para el caso de la ozonización, está ampliamente reportado en la bibliografía el aumento de la eficiencia de degradación de los compuestos a pH básicos, debido al favorecimeinto de la vía radicalaria de descomposición del ozono a estos valores de pH, mientras que para los procesos basados en la reacción Fenton, es imprescindible trabajar a pH ácidos (debajo de 3) debido a la solubilidad del hierro.

Composición química de la matriz: El efecto de la composición química de la matriz acuosa en la eficiencia de los PAOs es un punto crucial para la aplicación real de estas técnicas, puesto que las aguas naturales, usualmente, contienen concentraciones significativas de sustancias orgánicas e inorgánicas [161, 162]. La presencia de iones inorgánicos y otros compuestos orgánicos afectan la eficiencia de estos procesos, retardando la velocidad de degradación de los contaminantes en que se quieren eliminar debido a una competición por los radicales OH• disponibles. [161, 163].

Temperatura: El papel de la temperatura en la eficiencia de los PAOs está relacionado con el efecto que tiene esta sobre la producción de radicales hidroxilo. Existen PAOS que son muy dependientes de este parámetro, como la ozonización, donde la eficiencia del proceso aumenta con la disminución

de la temperatura, debido fundamentalmente a la mayor solubilidad del ozono a bajas temperaturas [164]. De igual forma, según la ley de Arrhenius, es de esperar que con el aumento de la temperatura en la reacción de Fenton aumente la generación de radicales hidroxilos, sin embargo, varios estudios han reportado un valor óptimo alrededor de los 40ºC, debido a la acelerada descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua [68, 165]. En el caso de los procesos ultrasónicos la temperatura podría jugar un papel negativo, debido a que las altas temperaturas aumentaría la cantidad de vapor en las burbujas de cavitación amortiguando la implosión de estas, y aumentaría el número de burbujas atenuando la propagación del ultrasonido [166, 167].

1.4 Algunas consideraciones técnico-económicas sobre la introducción de los PAOs en la industria.

El uso de los PAOs es una alternativa prometedora como pre o post-tratamiento en el tratamiento de residuales líquidos, convirtiendo inicialmente el compuesto biorecalcitrante en intermediarios biodegradables, seguidos por la oxidación biológica a dióxido de carbono y agua. Esta combinación permite reducir el costo de tratamiento porque no es necesario mineralizar el contaminante completamente, será suficiente con que éste sea biodegradable y no tóxico. Esto reducirá el consumo de los reactivos y energía. La evaluación de los costos de tratamiento es uno de los aspectos en el que hoy se centra la mayor atención de los investigadores y tecnólogos. Los costos globales se representan por la suma de los costos de inversión, de operación y mantenimiento. Estos costos para un sistema de tratamiento dependen también de la naturaleza y la concentración de los contaminantes, de la relación entre el flujo del efluente y la configuración de los reactores.

La aplicación de estos de forma aislada en el tratamiento de residuales a escala industrial no está reportada en la literatura, debido fundamentalmente a los altos costos energéticos y sus dificultades para un posible escalado. Los investigadores tratan de sortear estas dificultades combinando el empleo de estas técnicas con otras técnicas, como la adición de oxidantes como el peróxido de hidrógeno, catalizadores, u otros procesos avanzados de oxidación, lo que en muchos casos puede ayudar a reducir el costo del tratamiento.

Un procedimiento para la estimación de la eficiencia energética de degradación de alguna de las técnicas estudiadas puede ser el propuesto por Bolton y Carter [139], quienes introdujeron el indicador llamado Energía Eléctrica por Orden de Magnitud (EE/O), el cual se calcula por la ecuación III y representa la energía necesaria para degradar un litro de disolución contaminada.

$$EE/O = \frac{P \times t}{V \times log\frac{C_0}{C}} \qquad \text{(III)}$$

donde:

P: potencia de consumo en la instalación (kW)

t: tiempo de irradiación (h)

V: volumen del agua tratada (L)

Co y C: concentración inicial y final en las disoluciones de trabajo (mg/L).

Es importante señalar que dicha ecuación fue propuesta por los autores para el cálculo de la eficiencia de las lámparas UV utilizadas en el proceso de fotólisis, siendo P la potencia de dichas lámparas, sin embargo, ésta puede ser utilizada en nuestro caso, si tomamos P como la potencia de los diferentes dispositivos utilizados según el caso.

En esta investigación, al calcular este parámetro se tuvieron en cuenta todos los equipos consumidores de energía eléctrica, es decir además de las fuentes de energía externas necesarias para garantizar el proceso de oxidación (lámparas UV, generador de US, generador de ozono, etc), se incluyeron los agitadores, bombas peristálticas y equipos similares, sin los cuales la realización de los experimentos hubiese sido imposible. Por otra parte, se calcularon dos indicadores diferentes, uno teniendo en cuenta las concentraciones inicial y final del contaminante (EE/O_D, ecuación III) y otro las concentraciones inicial y final del carbono orgánico total (EE/O_M, ecuación IV). Este último se determinó con el objetivo de tener en cuenta la eficiencia en la mineralización puesto que constituye un parámetro más real que evalúa no solo la degradación del contaminante sino también la de todos los compuestos orgánicos, que incluye los productos de degradación, presentes en el proceso.

$$EE/O_M = \frac{P \times t}{V \times log\frac{COT_0}{COT}} \qquad \text{(IV)}$$

donde COT y COT_0 son las concentraciones iniciales y finales de carbono orgánico total en el sistema.

1.5 Consideraciones finales

1. Un problema de gran actualidad, reportado en la literatura revisada, es la presencia de plaguicidas en diferentes cuerpos de agua. La contaminación por plaguicidas proviene, fundamentalmente, de su uso indiscriminado en la agricultura y la eliminación insuficiente de estos productos en las plantas de tratamiento, que utilizan principalmente procesos biológicos. El 2,4-D es uno de los herbicidas más utilizados a nivel mundial y frecuentemente encontrado en aguas subterráneas y superficiales de todo el mundo. La detección de la CLD y el β-HCH, después de su prohibición a finales de la década del 90, en las aguas tratadas de un gran número de islas del Caribe indica su gran persistencia en el medioambiente y la ineficacia de los tratamientos convencionales de agua para su eliminación. Se hace necesario el desarrollo de nuevas técnicas de tratamiento para disminuir la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente.

2. Los PAOs son técnicas novedosas que se han investigado y aplicado en los últimos años para el tratamiento de contaminantes persistentes como los plaguicidas. Existen aplicaciones a nivel industrial de algunos de estos procedimientos, pero su principal desventaja es el alto costo de tratamiento.

3. A partir del análisis de la bibliografía, la presente tesis abordará el tratamiento de disoluciones modelos de 2,4-D, CLD y β-HCH utilizando para ello diferentes técnicas de oxidación avanzada como la radiación UV y UV solar, la reacción Fenton, la ozonización, el ultrasonido y la radiación gamma; así como la combinación de los métodos físicos con oxidantes como el peróxido de hidrógeno, el reactivo de Fenton y el ozono.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Estrategia de investigación

La Figura 2.1 muestra la estrategia general de investigación.

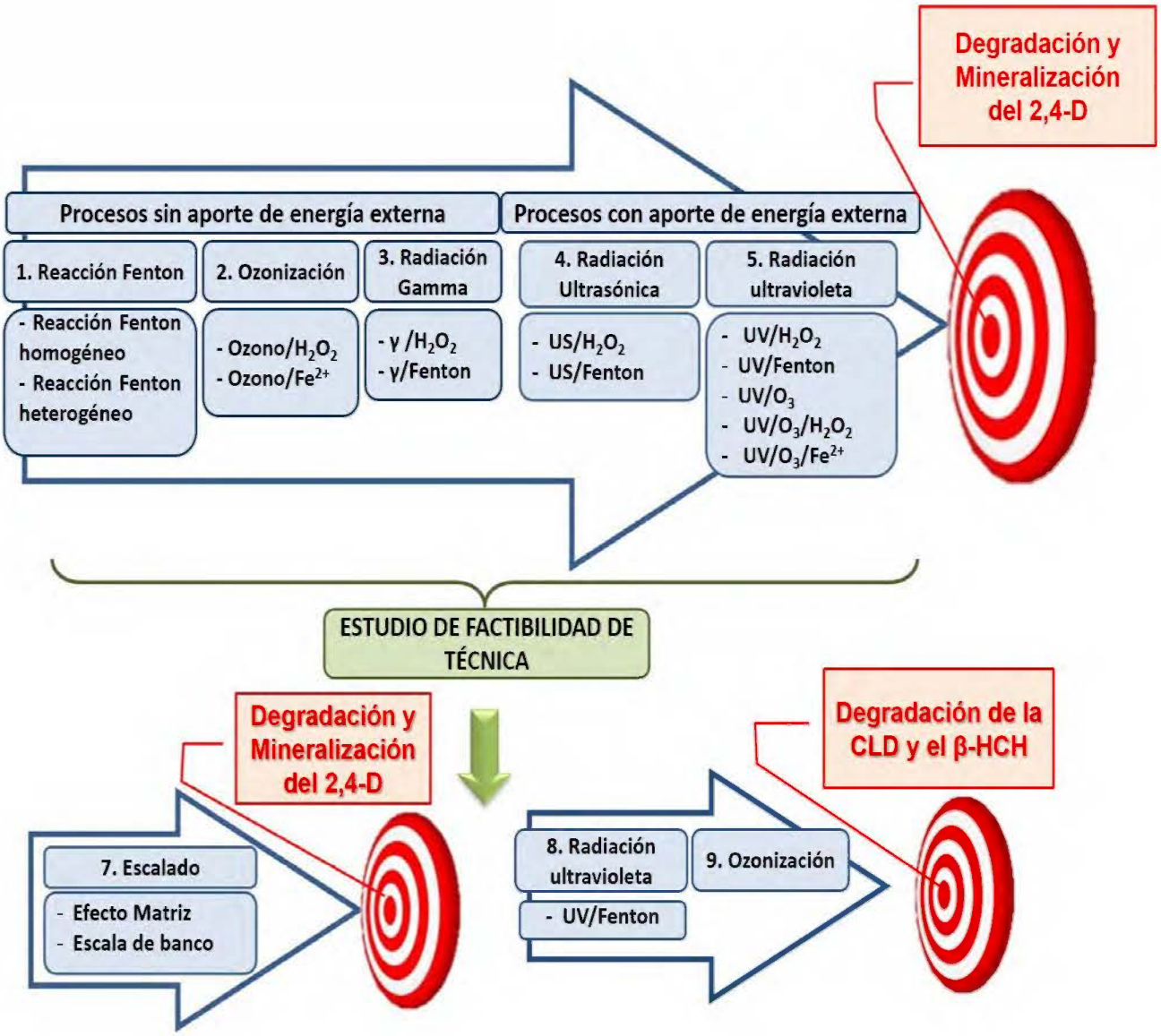


Figura 2.1. Estrategia general de investigación utilizada en la tesis

Inicialmente se trabajó con disoluciones simuladas de 2,4-D y se dividieron los PAOs en dos grupos, los procesos sin aporte de energía externa, como la reacción Fenton y la ozonización, y los procesos con aporte de energía externa, como la radiación gamma, la radiación ultrasónica y la radiación ultravioleta. Para cada uno de estos procesos se analizó la influencia de los parámetros específicos de los mismos, así como algunos parámetros generales que pueden afectar su eficiencia. Posteriormente se evaluó la intensificación de cada proceso físico con el oxidante peróxido de hidrógeno y con el reactivo de Fenton. En el caso de la radiación ultravioleta, se estudió además su

combinación con el proceso de ozonización, así como la intensificación de la combinación con el H_2O_2 y el reactivo de Fenton. Una vez terminada esta etapa se lleva a cabo un estudio de factibilidad para el proceso con mejores resultados realizando un escalado (escala de banco) con un reactor solar, utilizando disoluciones preparadas con matrices reales. Finalmente, con el objetivo de estudiar si estos procesos son extensibles a otros plaguicidas, se aplicaron dos de los procesos con mejores resultados a dos plaguicidas organoclorados de de mayor toxicidad y persistencia en el medio ambiente, la CLD y el β-HCH, que han sido poco estudiados con estas tecnologías en la literatura.

2.2 Reactivos

La Tabla 2.1muestra todos los reactivos utilizados en esta tesis, su calidad y procedencia.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la investigación, calidad y procedencia.

Utilización	Reactivo	Calidad	Suministradores
Plaguicidas en estudio	2,4-D ($C_8H_6Cl_2O_3$)	99%	Sigma-Aldrich
	CLD ($C_{10}Cl_{10}O$)	99.5%	Sigma-Aldrich
	β-HCH ($C_6H_6Cl_6$)	99.5%	Merck
Oxidantes y catalizadores	Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	30%	Fluka
	Sulfato de hierro heptahidratado ($FeSO_4.7H_2O$)	99.5%	Sigma-Aldrich
	Zeolita Fe/ZSM-5	99%	Süd-Chemie
Análisis HPLC	Acetonitrilo (CH_3CN)	HPLC	Sharlau-Chemie
	Formiato de Amonio (NH_4COOH)	99.5%	Sigma-Aldrich
	Ácido ortofosfórico (H_3PO_4)	85%	Fluka
Disolución inhibidora	Ioduro de potasio (KI)	99.5%	Sigma-Aldrich
	Sulfito de sodio (Na_2SO_3)	98 %	Sigma-Aldrich
	Dihidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO4)	99%	Sigma-Aldrich
	Hidrógeno fosfato de sodio dihidratado ($Na_2HPO_4.2H_2O$)	99%	Sigma-Aldrich
Captores de radicales	Metanol (CH_4O)	HPLC	Sharlau-Chemie
	tert-butanol ($C_4H_{10}O$)	98%	Sigma Aldrich
Ajuste de pH	Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	95-97%	Sigma-Aldrich
	Hidróxido de sodio (NaOH)	99 %	Sigma-Aldrich
Determinación del hierro residual	Ácido nítrico (HNO_3)	95%	AppliChem
	Ácido perclórico ($HClO_4$)	97%	AppliChem

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la investigación, calidad y procedencia. (Continuación)

Utilización	Reactivo	Calidad	Suministradores
DQO	Sulfito de mercurio ($HgSO_3$)	99%	Merck
	Sulfito de plata (Ag_2SO_3)	99.5%	Merck
	Sulfato ferroso de amonio ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$)	99%	Merck
	Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)	99.5%	Merck
DBO	Cloruro de hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$)	99%	Merck
	Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	99.5%	Merck
	Sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4.7H_2O$)	99.5%	Merck
Método índigo para determinación de la concentración de ozono	Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$)	99%	Sigma Aldrich
	Ácido clorhídrico (HCl)	98%	Sigma Aldrich
	Trisulfonato Indigo de potasio ($C_{16}H_7K_3N_2O_{11}S_3$)	99%	Sigma Aldrich

2.3 Equipamiento y modo operatorio

Para todos los experimentos realizados en esta investigación la concentración inicial del 2,4-D utilizada fue 25 $mg.L^{-1}$ (0.11 mM). Esta concentración es muy superior a las concentraciones de este plaguicida encontradas en muestras reales (entre 0.5-30 $\mu g.L^{-1}$ [1]). Sin embargo, se escogió esta concentración por varias razones, primero las dificultades analíticas que representa trabajar a concentraciones tan bajas, segundo que estudios precedentes demuestran que la degradación y mineralización de este plaguicida aumenta con la disminución de la concentración inicial del contaminante [20] y tercero para poder establecer comparaciones con los resultados reportados con otros autores que trabajan a concentraciones similares [20, 168]. Para los casos de la CLD y el β-HCH se trabajó a 1 $mg.L^{-1}$ (2 µM) de CLD y 1 $mg.L^{-1}$ (3.4 µM) de β-HCH. Teniendo en cuenta la baja solubilidad en agua de estos plaguicidas, las disoluciones se prepararon a partir de una disolución inicial a una concentración de 0.5 $g.L^{-1}$ de los plaguicidas en acetona. Para el caso

2.3.1 Reacción Fenton

Estos procesos se llevan a cabo en un reactor Pyrex (Figura 2.2) de 1L de capacidad, equipado con una lámpara UV inmersa en un porta-lámparas (en los experimentos Fenton la lámpara permanece apagada). El reactor está provisto de una camiseta para el control de la temperatura (30 ± 1°C) con

un criostato Polystat 37 + R4. El reactor posee una sonda de temperatura y un agitador magnético, que junto a una circulación de aire mantiene la disolución homogénea durante todo el tiempo de reacción (5 horas). Las muestras se tomaron a diferentes intervalos de tiempo correspondientes a 0, 10, 20 min, 1, 3 y 5 horas. En todos los casos el volumen de trabajo fue de 0.7 L y el pH inicial de la disolución se ajustó a 2.6 con ácido sulfúrico preparado al 10%.

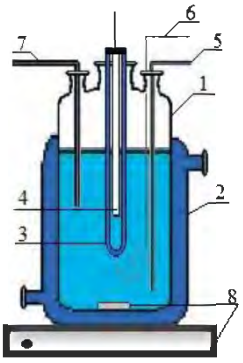


Figura 2.2. Esquema del reactor fotoquímico: 1. Reactor Pyrex; 2 y 3. Camisetas de control de temperatura del reactor y la lámpara respectivamente; 4. Lámpara UV; 5. Toma de muestra; 6. Burbujeador de aire; 7. Sonda de temperatura; 8. Agitador magnético.

A diferencia de los procesos que involucran una fuente de energía externa, donde la reacción de oxidación se detiene al dejar de irradiar la disolución, la reacción Fenton continua mientras exista peróxido de hidrógeno en la disolución. Para evitar la continuación de la oxidación de las muestras de 2,4-D, una vez que estas fueron tomadas del reactor se mezclaron con una disolución inhibidora compuesta por yoduro de potasio (KI, 0.1 M), sulfito de sodio (Na_2SO_3, 0.1 M) y un buffer de fosfato compuesto por una mezcla de dihidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4, 0.05 M) e hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4, 0.05 M). El KI y el Na_2SO_3 reducen el H_2O_2, mientras que el buffer de fosfato precipita el excedente de hierro [169]. La utilización de la disolución inhibidora trajo consigo una serie de interferencias en el análisis por cromatografía líquida asociada al espectro de masa, por lo que en el caso de la CLD y el β-HCH se utilizó como disolución inhibidora el metanol [170].

La reacción Fenton se puede clasificar en homogénea o heterogénea si tenemos en cuenta la naturaleza del catalizador de hierro utilizado. La desventaja principal del proceso Fenton homogéneo es la necesidad de un post-tratamiento, debido a que las concentraciones de hierro aplicadas (cerca de las centenas de ppm) son mucho mayores que las concentraciones máximas permitidas en la descarga (2 $mg.L^{-1}$) [171]. Además, el proceso Fenton homogéneo opera dentro de un rango estrecho de pH, usualmente entre 2 y 4, fundamentalmente para evitar la precipitación del hierro durante la reacción. La neutralización del efluente se realiza una vez finalizado el proceso de oxidación con el objetivo de eliminar el hierro remanente, produciendo lodos residuales, además

del consumo de reactivos y la pérdida del catalizador. Para eliminar estas desventajas se utilizan catalizadores heterogéneos de hierro (Fenton heterogéneo), permitiendo operar en rangos de pH mayores y facilitando la reutilización del catalizador [73, 172]. Las zeolitas dopadas con hierro son catalizadores heterogéneos de gran interés debido a la combinación de sus propiedades ácidas, catalíticas y de adsorción. Teniendo esto en cuenta se realizaron dos grupos de experimentos, con el objetivo de evaluar la eficiencia de dos catalizadores diferentes. En un primer grupo se utilizó un catalizador homogéneo, el sulfato de hierro heptahidratado ($FeSO_4.7H_2O$) y en el otro un catalizador heterogéneo (zeolita ZSM-5 con cargada con hierro).

2.3.1.1 Reacción Fenton homogéneo

Para los experimentos del proceso Fenton homogéneo, se utilizaron diferentes concentraciones de Fe(II) ($FeSO_4 \times 7H_2O$) y H_2O_2, según la concentración inicial de cada plaguicida y las concentraciones utilizadas en la literatura para este tipo de estudios.

Las concentraciones del oxidante se escogieron tomando como referencia la concentración estequiométrica necesaria para la oxidación del plaguicida, según las reacciones 2.1, 2.2 y 2.3. La Tabla 2.2 muestra las condiciones estándares en que se realizaron estos experimentos.

$$C_8H_6Cl_2O_3 + 15H_2O_2 = 8CO_2 + 17H_2O + 2HCl \quad (2.1)$$

$$C_{10}Cl_{10}O + 14H_2O_2 = 10CO_2 + 9H_2O + 10HCl \quad (2.2)$$

$$C_6Cl_6H_6 + 12H_2O_2 = 6CO_2 + 12H_2O + 6HCl \quad (2.3)$$

Tabla 2.2. Condiciones experimentales del proceso Fenton homogéneo.

Plaguicidas	Relación H_2O_2/Fe(II)	Concentración H_2O_2		Concentración Fe(II) (mM)
		Cantidad estequiométrica	mM	
2,4-D	10	5	8.5	0.84
CLD	2	20	0.6	0.3
β-HCH	2	20	0.8	0.4

2.3.1.2 Reacción Fenton heterogéneo

El catalizador utilizado en este grupo de experimentos fue la zeolita ZSM-5 cargada con hierro (Fe-MFI). La red porosa de la zeolita ZSM-5, con poros de 0.51×0.55 nm es tridimensional y está compuesta por dos grupos de canales, rectos y sinusoidales de 0.54 y 0.56 nm respectivamente [173] (Figura 2.3 y Tabla 2.3).

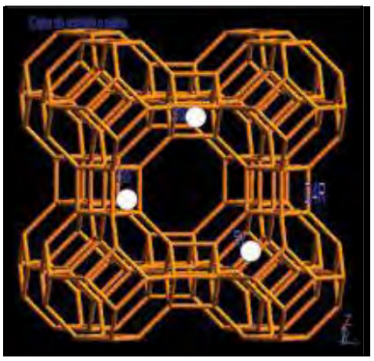


Figura 2.3. Estructura de la zeolita ZSM-5 [174]

Tabla 2.3. Propiedades fisicoquímicas de la zeolita ZSM-5 utilizada ([a]Análisis ICP-AES del lixiviado ácido, [b]análisis SEM-EDX de la zeolita Fe-MFI, [c]dato del proveedor Süd-Chemie, [d]dispersión metálica y diámetro medio de cristales calculados a partir de la quimisorción de CO; [e]Diámetro principal de los cristales calculados a partir de DRX, [f]Área de superficie específica, volúmenes porosos, mesoporosos, microporosos y totales, medido por porosimetría de N_2, [g]Diámetro medio del volumen de los aglomerados en suspensión (método de difracción láser), [h]pH en el punto de carga cero medido por titración de masa)

Propiedades	
Denominación	Fe-MFI
Soporte	ZSM5 (SiO_2/Al_2O_3=27)
%Fe	3.4[a] / 3.1±0.9[b] / 3.6[c]
Dispersión de hierro (%)	22[d]
$d_{c,CO}$ (nm)	4[d]
S_{BET} (m^2/g)	329[e]
$V_{Mesoporos}$ (cm^3/g)	0.05[e]
$V_{Microporos}$ (cm^3/g)	0.13[e]
V_{Poros} (cm^3/g)	0.18[e]
d_{43} (µm)	7.9[f]
pH_{pzc}	2.9[g]

Esta zeolita contiene una cantidad de hierro equivalente al 5% en masa de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3). Para disminuir la dispersión/absorción de la luz, se fijó una concentración del catalizador de 1 $g.L^{-1}$, la cual corresponde a 0.13 mM de hierro accesible y 0.62 mM de hierro total [175, 176].

Antes de la reacción de oxidación, se realizó un estudio preliminar poniendo en contacto la zeolita con la disolución de 2,4-D (25 $mg.L^{-1}$) durante un tiempo de cinco horas. Este estudio tiene como objetivo determinar el grado de adsorción del plaguicida sobre la zeolita.

2.3.2 Procesos basados en la ozonización

Para los experimentos basados en la ozonización se utilizó la instalación que se muestra en la Figura 2.4. El ozono se produce por un generador (WEDECO 4-HC) alimentado con oxígeno, con una capacidad de producción máxima de 4 $g.h^{-1}$. A la salida del reactor la fase gaseosa se dirige hacia un analizador de ozono gaseoso y posteriormente hacia un destructor de ozono, el cual se calienta mediante una resistencia a 450°C con el objetivo de descomponer el ozono en dioxígeno antes de ser expulsado a la atmósfera. En el montaje de la instalación se agregó una válvula para analizar la concentración de ozono gaseoso a la entrada del reactor (posición 1) y a la salida (posición 2). La concentración a la entrada del reactor se mide antes de comenzar cada experimento y la concentración a la salida se mide durante todo el experimento.

El reactor utilizado para los experimentos de degradación del 2,4-D (Figura 2.4) consistió en un reactor de vidrio con un volumen efectivo de 1.5 L (volumen de trabajo 1 L) provisto de un agitador mecánico. El reactor posee una camiseta conectada a un criostato para el control de la temperatura (30 °C). La entrada de ozono al reactor se llevó a cabo a través de un distribuidor poroso plano de acero inoxidable, con el objetivo de asegurar una mayor superficie de contacto entre la disolución y el gas.

En el caso de la CLD y el β-HCH, se utilizó un reactor cilíndrico de 0.5 L de capacidad, en el cual la disolución se agita naturalmente por el burbujeo producido por el ozono entrante. En ambos reactores se llevaron a cabo experimentos en “blanco” (utilizando oxígeno en lugar de ozono) para asegurarnos de la inexistencia de pérdidas de contaminantes debido a la adsorción en el reactor.

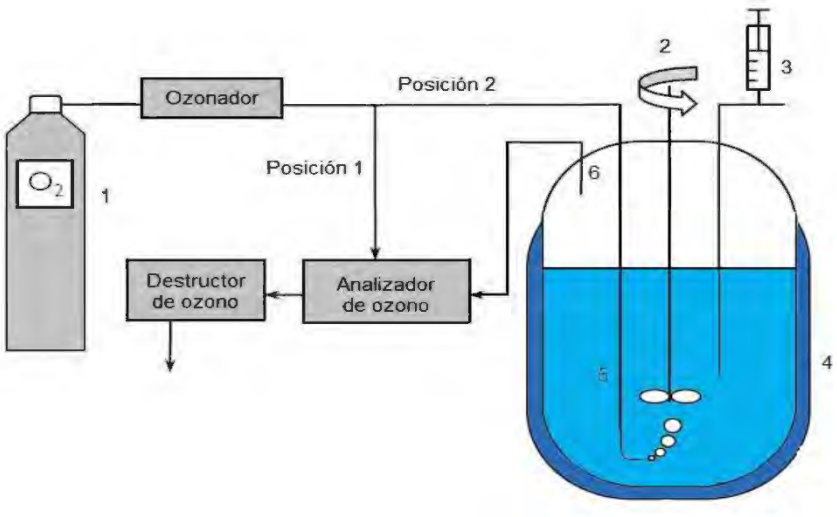


Figura 2.4. Esquema de la instalación utilizada en los experimentos de ozonización: 1. Botella de oxígeno; 2. Agitador mecánico; 3. Toma de muestra; 4. Reactor de ozonización; 5. Entrada de ozono; 6. Salida de ozono.

En estos experimentos la concentración inicial de los contaminantes y el volumen de trabajo fueron los mismos que en la reacción Fenton.

En el proceso de ozonización, tanto la concentración de ozono como su flujo, juegan un rol fundamental en la degradación de los contaminantes, pues determinan la concentración de radicales hidroxilo en la mezcla reaccionante. De igual forma la velocidad de agitación es un factor importante, debido a que es imprescindible en el proceso de difusión del ozono en la disolución. Por esta razón, se realizó un estudio de la influencia de estos parámetros en la degradación del 2,4-D. Las concentraciones de ozono evaluadas fueron 13, 48 y 80 $g.Nm^{-3}$. El flujo de ozono se varió entre 15 y 30 $L.h^{-1}$ y la velocidad de agitación entre 100 y 500 min^{-1}. Los valores de flujo y concentración de ozono evaluados se escogieron teniendo en cuenta las características técnicas del equipo y los valores reportados en la literatura, con el objetivo de establecer comparaciones con otros trabajos similares. Todos estos experimentos se realizaron a pH 3.5 (pH natural de la disolución de 2,4-D).

Teniendo en cuenta las dos vías de reacción del ozono con los compuestos orgánicos, y la influencia del pH en el desarrollo de estas vías, se investigó el papel jugado por el pH inicial de la disolución, variándolo entre los valores 3.5 y 12 y se determinó el mecanismo de reacción del ozono predominante en la degradación del 2,4-D, mediante la utilización del tert-butanol como captor de radicales.

Finalmente, teniendo en cuenta los beneficios de la intensificación del proceso de ozonización con oxidantes y catalizadores, planteados en el Capítulo 1, se estudió la utilización del peróxido de hidrógeno como oxidante, y el $FeSO_4.7H_2O$ y la zeolita Fe-MFI como catalizadores homogéneos y heterogéneos de hierro. En el caso del oxidante, se utilizaron 0.8, 3.4, 5.9 y 8.5 mM de peróxido, correspondientes a 0.5, 2, 3 y 5 veces la estequiometria de la reacción 2.1. Las cantidades de catalizador utilizadas fueron las mismas que en el caso del proceso Fenton homogéneo y heterogéneo. Estos experimentos se realizaron a una concentración de ozono de 48 $g.Nm^{-3}$ y un flujo de 30 $L.h^{-1}$.

2.3.2.1 Determinación de la concentración de ozono disuelto en agua.

Para determinar la concentración de ozono disuelto en agua durante los experimentos se utilizó el método índigo [177], que es un método colorimétrico basado en la decoloración del trisulfonato índigo de potasio en su reacción con el ozono (Figura 2.5).

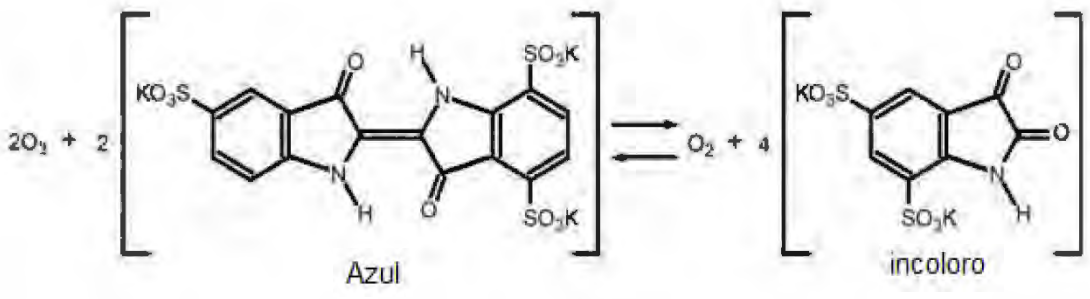


Figura 2.5. Mecanismo de reacción del método Índigo

Experimentalmente, el reactor se llena con 700 mL de agua desionizada, a través de la cual se hace pasar el ozono a una concentración (en fase gaseosa) y un flujo conocidos. Las muestras (1 mL) se toman cada tres minutos hasta obtener una concentración de ozono disuelto estable. Estas muestras se mezclan con 1 mL del reactivo índigo y posteriormente con 8 mL de agua desionizada, obteniendo un volumen final de 10 mL que es analizado en un espectrómetro UV a 600 nm. La concentración de ozono se mide por la pérdida de trisulfonato índigo, por lo que se requiere la medición de la absorbancia tanto inicial como final de cada muestra. Para esto, se realiza la medición de una muestra libre de ozono (la absorbancia de trisulfonato índigo inicial) y de la muestra con la concentración de ozono que se quiere determinar (la absorbancia de trisulfonato índigo final). La diferencia de absorbancia se convierte en la concentración de ozono deseada.

2.3.3 La radiación gamma

El proceso de radiólisis se llevó a cabo en el irradiador gamma ISOGamma – LLCo (Figura 2.6), que utiliza fuentes selladas de radiación gamma (con el radionúclido ^{60}Co como emisor) de un diámetro de 11 y 220 mm de altura. La actividad total máxima de ^{60}Co con que puede ser cargada la instalación es de 888 TBq (24 kCi). La cantidad de fuentes con que se carga la instalación, así como su distribución dentro de la misma se seleccionan en dependencia de la actividad total, el tipo de fuente y de la manera de lograr un campo de dosis lo más uniforme posible. La tasa de dosis equivalente en la superficie de la instalación es de no más de 50 $\mu Sv.s^{-1}$, 5 $mRem.h^{-1}$. La cámara de irradiación de la instalación tiene forma cilíndrica con diámetro de 0.15 m, altura de 0.27 m y volumen de 5 L. La uniformidad de dosis máxima es del 20 %. La potencia de consumo del irradiador es de 2.2 kW. Al igual que en los procesos anteriores la concentración inicial del 2,4-D se mantiene constante. El volumen de trabajo en todos los casos fue 4 mL y se utilizaron ámpulas de cristal.

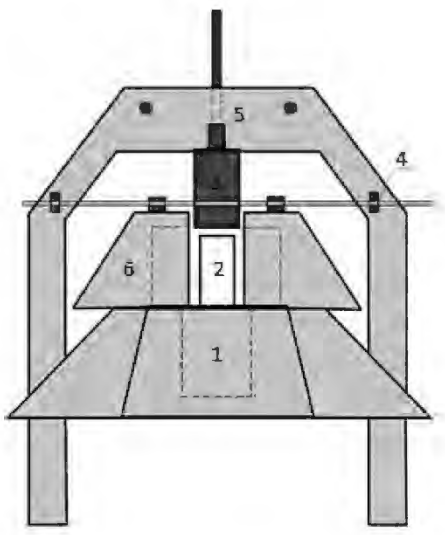


Figura 2.6 Irradiador ISOGamma - LLCo: 1- contenedor, 2- conjunto portafuentes, 3- tapón de laboratorio, 4- mecanismos de desplazamiento y giros, 5- cubierta del collarín protector, 6- collarín protector.

Teniendo en cuenta la importancia que puede tener sobre la degradación del plaguicida, el efecto de la dosis, se realizó un estudio donde se ensayaron las dosis de 100, 250, 500, 750 Gy y 1 y 5 kGy a una tasa de dosis de 4.29 $kGy.h^{-1}$.

Al igual que en el proceso anterior se evaluó la intensificación de la radiólisis con peróxido de hidrógeno y el reactivo de Fenton. Estos experimentos se desarrollaron a una dosis de 250 Gy, a una tasa de dosis de 4.29 $kGy.h^{-1}$. La cantidad de H_2O_2 utilizada fue 3.4, 5.9, 8.5 y 11.9 mM de peróxido, correspondientes a 2, 3, 5 y 7 veces la estequiometria de la reacción 2.1. En el caso del proceso radio-Fenton las concentraciones de Fe(II) de y H_2O_2 se variaron según un diseño experimental 3^2 mostrado en la Tabla 2.4. Al experimento del centro del plano se le realizaron dos réplicas para determinar la reproducibilidad del proceso.

Tabla 2.4. Diseño experimental 3^2 para los experimentos de radio-Fenton y foto-Fenton.

No	Concentración de H_2O_2 (mM)	Concentración de Fe(II) ($FeSO_4 \times 7H_2O$) (mM)	H_2O_2/Fe(II)
1	3.4	0.2	16
2	5.9		28
3	8.5		40
4	3.4	0.5	7
5	5.9		12
6	8.5		17
7	3.4	0.8	4
8	5.9		7
9	8.5		10

2.3.4 El ultrasonido

El reactor ultrasónico utilizado (Meinhardt Ultraschalltechnik) tiene un transductor plano de acero inoxidable de 40 mm de diámetro (tipo Horn), en contacto directo con la disolución reaccionante (Figura 2.7). El reactor permite trabajar a frecuencias de 580, 862 y 1142 kHz y potencia variable en un intervalo de 1.4 a 30.6 W (valores experimentales). El reactor se calibró en un trabajo previo [178] por el método calorimétrico [179, 180]. El recipiente de reacción tiene un volumen efectivo de 0.5 L y una camiseta, la cual está conectada a un criostato para mantener la temperatura a 30 °C. Para la realización de los experimentos se utilizó un agitador mecánico (Bioblock Scientific), el cual permite variar la velocidad de agitación desde 0 hasta 700 min^{-1}, en este caso la velocidad escogida fue 300 min^{-1} [178].

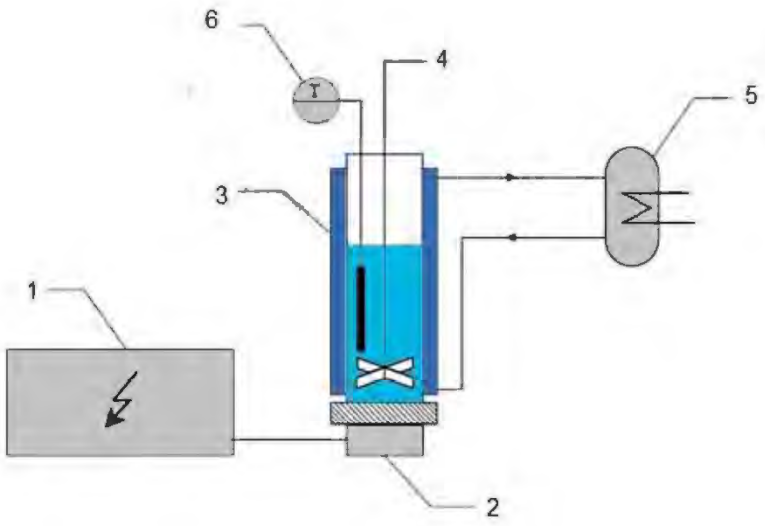


Figura 2.7. Esquema de la instalación utilizada en los experimentos de ultrasonido: 1. Generador de ultrasonido; 2. Sonda ultrasónica; 3. Reactor ultrasónico; 4. Agitador mecánico; 5. Criostato; 6. Termómetro.

Como en los procesos anteriores la concentración inicial del 2,4-D fue 25 $mg.L^{-1}$ y el volumen de trabajo fue 250 mL.

Para evaluar la degradación ultrasónica del 2,4-D se realizaron varios estudios, con el objetivo de observar la influencia de diferentes parámetros en este proceso. Primeramente, se realizó un diseño experimental 3^2 en el cual se variaron la frecuencia y potencia durante dos horas. El diseño experimental se muestra en la Tabla 2.5. En el diseño la potencia se representa como una variable cualitativa, aunque realmente es una variable cuantitativa. Esto se debe a que con la variación de la frecuencia, varía el intervalo de potencia con el que se puede trabajar, por lo tanto a cada valor de frecuencia corresponden distintos valores de potencia en las posiciones mínima, media y máxima. Se realizaron dos réplicas adicionales a 862 kHz y la potencia máxima.

Para conocer la manera en que el pH de la disolución puede afectar la degradación de las moléculas de 2,4-D, se realizaron experimentos a 862 kHz y 30.6 W, a cuatro valores iniciales de pH diferentes (2.6, 3.5, 7 y 9), sin que se controlara el mismo durante la reacción.

La intensificación de la sonólisis con peróxido de hidrógeno y reactivo de Fenton se realizó a 860 kHz y 30.6 W. Las concentraciones de peróxido de hidrógeno escogidas fueron 3.4, 5.9, 8.5, 11.9 y 25.4 mM. Para determinar las concentraciones óptimas del reactivo de Fenton en el proceso sono-Fenton se realizó el mismo diseño experimental aplicado en el proceso radio-Fenton (Tabla 2.4).

Tabla 2.5. Diseño experimental 3^2 para el estudio de la degradación sonoquímica del 2,4-D.

No.	Frecuencia, kHz	Potencia, W
1	580	Min (1.4)
2	862	Min (2.1)
3	1142	Min (1.5)
4	580	Med (8.7)
5	862	Med (10.4)
6	1142	Med (6.6)
7	580	Máx (21.8)
8	862	Máx (30.6)
9	862	Máx (30.6)
10	862	Máx (30.6)
11	1142	Máx (20.2)

2.3.5 Radiación UV

El reactor utilizado en los foto-procesos es el mismo que el utilizado para la reacción Fenton (Figura 2.1). Debido a los riesgos asociados al trabajo con fuentes emisoras de radiación UV y las propiedades de las lámparas, el reactor se encuentra encerrado en un armario de protección y cuenta, además, con un grupo de sistemas de seguridad que detienen la irradiación en caso de apertura de la puerta del armario, de una temperatura mayor de 40°C en la camiseta de protección de las lámparas o una detención del criostato.

Al igual que en los procesos precedentes la concentración inicial del contaminante se fijó en 25 $mg.L^{-1}$. El volumen de trabajo fue 700 mL.

Con el objetivo de estudiar el efecto del espectro de irradiación y la intensidad de emisión, se utilizaron tres tipos de lámparas diferentes: una lámpara de baja presión de vapor mercurio (Heareus GPH212T5L/4), una lámpara de media presión de vapor de mercurio (Hanovia PC451.050) y una lámpara de arco de Xenon (Peschl Ultraviolet TXE 150). Estas lámparas, cuyas propiedades se muestran en la Tabla B1, Anexo B, se diferencian fundamentalmente en su espectro de emisión y potencia eléctrica. Dentro del reactor las lámparas se encuentran protegidas por un porta-lámpara (PL) termorregulado que puede ser de cuarzo o borosilicato. El PL de borosilicato corta toda la radiación por debajo de 280 nm, cerca del 50% de la emisión a 310 nm, y posee total transmitancia cerca de los 355 nm (datos del suministrador), mientras que el PL de cuarzo permite el paso de toda la radiación.

La intensificación del proceso de fotólisis con H_2O_2 se llevó a cabo con las mismas concentraciones del oxidante que en el proceso de radiólisis/H_2O_2.

Al igual que en la reacción Fenton, para el proceso foto-Fenton se evaluó tanto el catalizador homogéneo como el heterogéneo. Los catalizadores coinciden con los utilizados en la reacción Fenton, al igual que la concentración del catalizador heterogéneo. En el proceso foto-Fenton homogéneo, las concentraciones de Fe(II) y de H_2O_2 se variaron según el diseño experimental 3^2 mostrado en la Tabla 2.4. En el diseño experimental se utilizó la LBP Hg con el PL de cuarzo y el tiempo de reacción se fijó en 10 minutos. En el caso de la CLD y el β-HCH se mantuvieron las concentraciones de Fe(II) y de H_2O_2 utilizadas en el proceso Fenton (Tabla 2.2).

2.3.5.1 Proceso foto-Fenton homogéneo

a) Estudio de la influencia de la matriz inicial

Otro estudio realizado fue la influencia de la composición de la matriz inicial en la degradación del plaguicida. Para esto se utilizó agua proveniente de la salida de una estación de tratamiento biológico de aguas residuales urbanas localizada en el poblado de Nailloux, Francia (Efluente A) (Figura C1, Anexo C), estas aguas presentan tratamiento previo y sus características fisicoquímicas se presentan en la Tabla 2.6. En particular, su contribución al COT fue dos veces menor que la del 2,4-D a 25 $mg.L^{-1}$ y su contenido de iones carbonatos y bicarbonatos fue significativo, lo que se puede apreciar en la medición del carbono inorgánico (CI = 29.4 $mg.L^{-1}$). Sin embargo, estos últimos probablemente fueron eliminados por la acidificación preliminar a pH 2.6.

Tabla 2.6. Propiedades fisicoquímicas del agua residual proveniente de la estación de Nailloux.

Propiedades	Valor
pH	8.0
CT ($mg.L^{-1}$)	38.3
CI ($mg.L^{-1}$)	29.4
COT ($mg.L^{-1}$)	8.9
DBO-5 ($mg.L^{-1}$)	<2
DQO ($mg.L^{-1}$)	<30
Fósforo total ($mg.L^{-1}$)	0.70
Hierro total ($mg.L^{-1}$)	<0.05
Turbidez (NFU)	1.0

b) Estudio del escalado y el uso de radiación solar en el proceso foto-Fenton homogéneo.

El uso de la radiación solar en el tratamiento de aguas ofrece un gran número de ventajas, debido a la reducción de los costos asociados a la utilización de lámparas ultravioletas. Teniendo en cuenta

esto se realizaron un grupo de experimentos donde se utilizó un reactor plano de canal abierto (250 mm ancho × 640 mm largo × 110 mm alto; volumen útil: 15 L) (Figura 2.8) a escala de banco, que utiliza la radiación solar como fuente de irradiación.

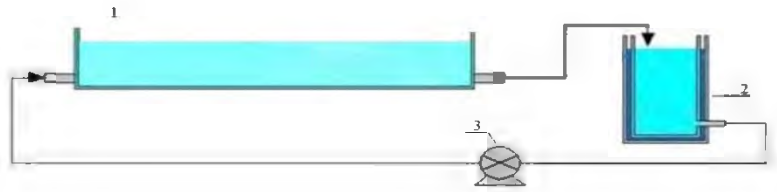


Figura 2.8. Esquema del reactor fotoquímico a escala de banco: 1. Reactor plano de canal abierto; 2. Tanque homogenizador; 3. Bomba peristáltica.

La instalación experimental a escala de banco (Figura 2.8), está compuesta por un reactor fotoquímico plano de canal abierto, un tanque homogeneizador y una bomba peristáltica. El reactor fotoquímico, es de acero inoxidable. Esta instalación funciona a ciclo cerrado, lo que permite extender el tiempo de residencia del residual en el reactor el tiempo que se considere necesario para el estudio. Por otra parte, la existencia del tanque homogeneizador (V = 5 L), de cinc galvanizado, y tubos de cobre, permite la homogeneidad de la disolución. La bomba garantiza la circulación del fluido a 1 $L.min^{-1}$ para todos los experimentos. La intensidad de la radiación solar se midió con un piranómetro M-80M. Los valores de radiación solar UV de los rangos UVB (290-320nm) y UVA (320-400nm) fueron calculados empleando un modelo de transferencia radiactiva. Las disoluciones utilizadas para estos experimentos se prepararon con aguas reales tomadas a la entrada de la planta de tratamiento biológico María del Carmen ubicada en La Habana, Cuba (Figuras C2 y C3, Anexo C). Estas aguas no tuvieron algún tratamiento previo y sus propiedades fisicoquímicas se muestran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Propiedades fisicoquímicas del agua residual a la entrada de la planta María del Carmen, La Habana, Cuba.

Propiedades	Valor
Temperatura (ºC)	27
pH	6.5
DBO-5 (mg. L^{-1} de O_2)	67.6
DQO (mg. L^{-1} de O_2)	218
Sólidos sedimentables ($mL.L^{-1}$)	2.5 ± 0.1
Hierro ($mg.L^{-1}$)	0.05
Materia flotante	presente
Conductividad ($\mu S.cm^{-1}$)	1310
COT ($mg.L^{-1}$ de C)	83.1

2.3.6 Combinación de procesos UV/O_3

Teniendo en cuenta las conocidas ventajas que ofrece la combinación de los PAOs en la degradación de un gran número de contaminantes, se llevó a cabo un grupo de experimentos donde se combinaron los procesos UV/O_3, así como su intensificación con peróxido de hidrógeno y el catalizador Fe(II).

Para esto el reactor fotoquímico (Figura 2.2) y de ozonización (Figura 2.3) se acoplaron como muestra la Figura 2.9. La disolución circuló entre reactores por medio de una bomba peristáltica (Cole Parmer Master flex) con un flujo de 80 mL.min^{-1} durante todo el tiempo de reacción (240 minutos).

En estos experimentos se utilizó la LBP Hg. La concentración de ozono fue de 48 g.Nm^{-3} a un flujo de 30 L.h^{-1}. La velocidad de agitación de ambos agitadores fue de 300 min^{-1}. El volumen de trabajo fue de 1.3 L distribuidos entre ambos reactores.

En la nueva instalación (Figura 2.9), el volumen total de reacción y el tiempo de exposición a la radiación UV y al ozono son diferentes a los de las instalaciones independientes (Figuras 2.2 y 2.3). Teniendo esto en cuenta los experimentos UV solo, O_3 solo, y O_3/Fe(II) se repitieron en la nueva instalación para poder realizar las comparaciones con los procesos combinados en igualdad de condiciones.

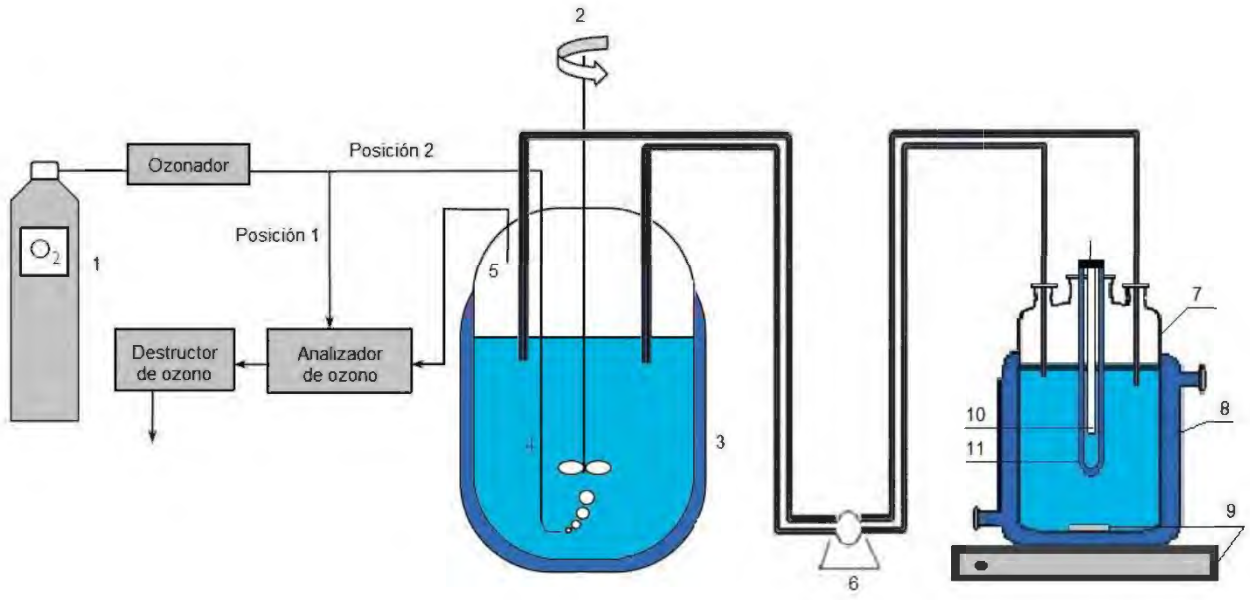


Figura 2.9. Esquema de la instalación utilizada en los experimentos del proceso UV/O_3: 1. Botella de oxígeno; 2. Agitador mecánico; 3. Reactor de ozonización; 4. Entrada de ozono; 5. Salida de ozono; 6. Bomba peristáltica; 7. Reactor fotoquímico; 8. y 11. Camisetas para el control de temperatura del reactor y la lámpara respectivamente; 9. Agitador magnético; 10. Lámpara UV.

2.3.7 Precipitación del hierro residual en los experimentos a escala de banco

El agua luego de ser tratada con reactivo Fenton contiene un elevado contenido de hierro que es necesario eliminar. Las muestras pueden ser tratadas con hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), que al reaccionar con la disolución, neutraliza el medio y forma un precipitado de sal de hierro. Se realizaron cálculos para determinar la masa de $Ca(OH)_2$ necesaria para neutralizar el medio y precipitar el hierro residual a partir de las reacciones 2.4 y 2.5:

$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O \quad (2.4)$$

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 = 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2 \quad (2.5)$$

Se siguió el comportamiento de la concentración de hierro en el tiempo, tomándose muestras antes del tratamiento de precipitación y luego de añadida la disolución de $Ca(OH)_2$ al 10 % o lechada de cal, a las muestras tratadas de agua residual real. Las muestras se tomaron a intervalos de 5, 10, 20 y 30 minutos, manteniendo una agitación constante de 400 rpm. Posteriormente las muestras fueron filtradas (Figura D1, Anexo D) y analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

2.4 Métodos analíticos

2.4.1 Cromatografía líquida de alta resolución

2.4.1.1 Cromatografía líquida de alta resolución con detección UV.

El seguimiento de la concentración del 2,4-D se realizó por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC por sus siglas en inglés) en un cromatógrafo Thermo Finnigan con un detector de arreglo de diodos DAD UV/Vis SpectraSystem UV2000. Se utilizó una columna ProntoSIL C18, AQ con una longitud de 250 mm y un diámetro interior de 4 mm, rellena de sílica esférica de 5 µm. La velocidad de la fase móvil es de 0.8 $mL.min^{-1}$ y la temperatura de 30 °C. La longitud de onda fue de 230 nm. La fase móvil es una mezcla al 60:40 % (v/v) de agua acidificada con ácido ortofosfórico (pH = 1.6) y acetonitrilo.

Los análisis se hicieron utilizando una calibración externa (curva de calibración). La curva de calibración (Figura E1, Anexo E) se renovó antes de cada análisis y el error relativo de determinación de la concentración del 2,4-D fue inferior al 1% dentro de la gama de concentraciones de la curva de calibración. El límite de detección fue de 0.5 $mg.L^{-1}$.

2.4.1.2 Cromatografía líquida de alta resolución con detección de masa.

La cromatografía líquida de alta resolución con detección UV presenta limitaciones con respecto a los límites de detección para la CLD y el β-HCH debido a las bajas concentraciones de trabajo. El

seguimiento de la concentración de estos dos plaguicidas se llevó a cabo utilizando la cromatografía líquida con detección por espectrometría de masa (LC-MS/MS). Se utilizó un cromatógrafo Agilent 1100 acoplado un espectrómetro de masas con trampas iónicas cuadrupolares triples (Qtrap 2000, ABSciex). La columna utilizada fue una C18 Waters Xbridge (100 mm x 3.0 mm x 3.5 µm) sometida a una temperatura de 50 °C. La fase móvil consistió en una mezcla 40:60 % (v/v) de agua ultrapura y acetonitrilo. Para la CLD se agregó 10 mM de formiato de amonio al agua ultrapura. Se utilizó el espectrómetro de masas en modo MS/MS, APCI negativo, monitorización de reacción múltiple (MRM) y las transiciones de masa fueron las siguientes (m/z): 506,85-427 (CLD) y 321,8-195 (β-HCH). La optimización del potencial de desconexión (DP) y la energía de colisión (CE) se realizó a los siguientes valores: DP = -80 y CE = -28 para CLD, DP = -40 y CE = -18 para β-HCH.

Para los análisis se realizó una calibración externa realizando una curva de calibración para cada análisis. En este caso, teniendo en cuenta la sensibilidad de la cromatografía líquida con detección de masa, para la calibración externa se utilizó una disolución muy parecida en composición a las muestras a analizar (Figuras E2 y E3, Anexo E). Esto con el objetivo de evitar interferencias a la hora de los análisis. El límite de cuantificación para ambas moléculas fue de 0.05 $mg.L^{-1}$.

2.4.2 Carbono orgánico total.

El carbono orgánico total (COT) expresa una medida del contenido de compuestos orgánicos presentes en una disolución acuosa. El carbono total (CT) es analizado por la combustión catalítica a alta temperatura (850 °C) utilizando un catalizador de platino. Para medir el COT es necesario primero eliminar el carbono inorgánico (CI) presente en la disolución (principio de medición CT-CI), el cual está principalmente en forma de carbonato (CO_3^{2-}), monohidrógenocarbonato (HCO^{3-}) y dihidrógenocarbonato (H_2CO_3). Al adicionar algunas gotas de ácido ortofosfórico concentrado se produce CO_2 y se desgasifica con una corriente de nitrógeno. La muestra se inyecta en el analizador de carbono (SHIMADZU TOC-5050A), donde las moléculas orgánicas se oxidan totalmente. La cantidad de CO_2 producida por la oxidación se mide con un espectrómetro infrarrojo. Estas mediciones se realizan por duplicado, y si la diferencia entre ellas es superior al 2%, entonces se realiza una tercera medición. Los límites de detección según el suministrador son 50 $\mu g.L^{-1}$ y 4 $\mu g.L^{-1}$ para el CT y el CI respectivamente.

2.4.3 Demanda química de oxígeno.

La demanda química de oxígeno (DQO) representa la cantidad de oxígeno utilizada por oxidantes químicos fuertes para oxidar completamente los compuestos orgánicos y minerales y sus unidades son $mg.L^{-1}$ de O_2.

Para la determinación de la DQO, se empleó el método de reflujo abierto (NC 93-94/1987). Se tomó 20 mL de la muestra y se colocaron en un tubo tipo Kjedhal de 250 mL. Se agregó un gramo de

sulfato de mercurio para eliminar la interferencia de cloruros. Se añadió 5 mL de una disolución de ácido sulfúrico y sulfato de plata, se enfrió, agitó y agregó 10 mL de disolución de $K_2Cr_2O_7$. El tubo de digestión se colocó en un horno de microondas Maxidigest 350 durante 8 minutos, con una potencia de 55 W. El remanente no digerido de $Cr_2O_7^{2-}$ (a temperatura ambiente) se valoró con sulfato ferroso de amonio 0,25 M en presencia del indicador ferroína. La cantidad de materia oxidable se calculó en términos de la masa de oxígeno equivalente a la que reaccionó de $Cr_2O_7^{2-}$.

2.4.4 Demanda bioquímica de oxígeno.

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) permite evaluar la biodegradabilidad de los diferentes compuestos formados durante la oxidación de los compuestos orgánicos. En nuestro caso se realizó según el principio respirométrico de Warburg (Norma UNE 77-003-89). Se preparó 1 L de agua de dilución sembrada (ADS) a partir de 10 mL del sobrenadante de una mezcla de 50 g de tierra de jardín y agua destilada a la cual se le añadió 1 mL de cada una de las siguientes disoluciones: $MgSO_4.7H_2O$ (22,5 $g.L^{-1}$), $CaCl_2$ (27,5 $g.L^{-1}$), $FeCl_3.6H_2O$ (0,25 $g.L^{-1}$) y buffer de fosfato (KH_2PO_4, Na_2HPO_4). El pH de la muestra estaba dentro del rango requerido, de 6 a 8. Se ajustó la escala a 0 - 90 $mg.L^{-1}$en los manómetros. En una de las dos botellas del DBO-metro se añadió 50 mL de ADS y 350 mL de la muestra y la otra solo tiene 400 mL de ADS. El equipo para la incubación se reguló a una temperatura de 20°C. La DBO de la muestra se determinó a los cinco días.

2.4.5 Determinación del hierro residual.

Para la determinación del hierro se utilizó el método de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) con llama (GAA.PNO.04, del Laboratorio de Análisis Ambiental). La muestra se trasvasó a un vaso de precipitado de 1 L y se homogeneizó por 1 minuto empleando un agitador magnético. Sin apagar el equipo se tomó una alícuota de 50 mL y se depositó en un vaso de precipitado de 100 mL al cual se le añadió 15 mL de HNO_3 al 65% y se tapó con un vidrio reloj. Se colocó el mismo en una plancha de calentamiento y se evaporó hasta un volumen de aproximadamente 10 mL. Se añadió 10 mL de $HClO_4$ al 70 %, se calentó hasta la desaparición de los humos blancos y, finalmente, se añadió 5 mL de HNO_3 al 65%. El resultado de la digestión se trasvasó cuantitativamente a un volumétrico de 50 mL y se enrasó con agua destilada.

2.4.6 Análisis de las aguas residuales.

En el caso de las aguas residuales se determinaron los siguientes parámetros según los procedimientos establecidos en los Standars Methods:

- Temperatura
- pH, utilizando un pH-metro PHSJ-3F

- Conductividad, utilizando un conductímetro DDSJ-308F
- DQO, DBO-5, COT y hierro residual (epígrafes 2.4.2, 2.4.3, 2.4.4 y 2.4.5)
- Fósforo total, utilizando un espectrofotómetro INESA UV-visible Rayleigh UV-2601.
- Turbidez
- Sólidos sedimentables
- Materia flotante

2.5 Análisis estadístico de los resultados

Para el análisis estadístico de los resultados se utilizan los programas Excel y Statgraphics Centurion XV. Para el cálculo de la media, la desviación estándar, el intervalo de confianza y el coeficiente de variación se utiliza el Excel. El ajuste de los modelos se realiza por regresión múltiple por el método de los mínimos cuadrados con la ayuda del Statgraphics Centurion XV. Para determinar los coeficientes significativos se emplea el procedimiento de eliminación secuencial de los coeficientes no significativos por el estadígrafo de Student y para evaluar el ajuste del modelo se utiliza el criterio de Fisher. En todos los casos se trabajó con un 90 % de confiabilidad. Para la comparación de medias dos a dos se emplea el estadígrafo de Student para un 95 % de confiabilidad.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Procesos sin aporte de energía externa

3.1.1 Reacción de Fenton.

3.1.1.1 Efecto del tipo de catalizador, Fenton homogéneo vs. Fenton heterogéneo.

Teniendo en cuenta las ventajas y desventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, explicadas en el epígrafe 2.3.1, se realizó un grupo de experimentos con el objetivo de evaluar la actividad de dos catalizadores diferentes, el $FeSO_4 \times 7H_2O$ (catalizador homogéneo) y la zeolita ZSM-5 dopada con hierro (catalizador heterogéneo).

Antes de la reacción se realizaron dos estudios preliminares. En primer lugar, se analizó la degradación del 2,4-D (25 $mg.L^{-1}$) en presencia del peróxido de hidrógeno solo (sin fuentes de energía externa o catalizadores). Se evaluaron diferentes concentraciones del oxidante, las cuales se variaron en el rango 0.8-25.4 mM (0.5-15 veces la estequiometría de la reacción 2.1). Después de 5 horas de reacción se obtuvieron valores de degradación despreciables del 2,4-D (menos de 3% para 8.5 mM) (Tabla F1, Anexo F), lo que confirma la necesidad de catalizadores o fuentes de energía externos para la descomposición del H_2O_2 en especies más activas capaces de descomponer la molécula. En el segundo estudio preliminar, se puso en contacto la zeolita con la disolución de 2,4-D. Este estudio demostró que prácticamente no existe adsorción del plaguicida en la zeolita (con menos de 0.5% de plaguicida absorbido en 5 horas de contacto) (Tabla F2, Anexo F). Existen varias explicaciones para este comportamiento. Primeramente, la talla molecular del 2,4-D (0.85×0.54×0.22 nm, calculado con el programa MOPAC 2016) es similar al tamaño de las cajas de la zeolita (con poros de 0.51×0.55 nm y canales rectos y sinusoidales de 0.54 y 0.56 nm respectivamente [173]), limitando el acceso de la molécula a los microporos del catalizador. En segundo lugar, el pH de la disolución fue 3.5, el cual es mayor que el punto de carga cero del catalizador (2.9) y el pKa del 2,4-D (2.6). Por lo tanto, ambos, la superficie de la zeolita y la molécula se encuentran cargadas negativamente, provocando una repulsión electrostática que impide la adsorción del 2,4-D en la zeolita. Este comportamiento ha sido reportado con anterioridad por otros autores al utilizar la zeolita ZSM-5 [181]. En 2014, Wael [181], durante el estudio de ozonización catalítica del 2,4 dimetilfenol utilizando esta zeolita (zeolita ZSM-5), obtuvo una adsorción del contaminante nula sobre el catalizador, después de dos horas de contacto, debido fundamentalmente al mismo fenómeno observado en nuestra investigación.

La Figura 3.1 compara los resultados obtenidos para el proceso Fenton heterogéneo y homogéneo para una concentración total de hierro similar (0.84 mM) y 0.85 mM de H_2O_2. La diferencia principal en ambos experimentos (además del tipo de catalizador) fue el pH inicial de la disolución, el cual fue 2.6 para el sistema homogéneo y no se ajustó en presencia de la zeolita (pH 3.5). Como se puede apreciar los mejores resultados se obtuvieron para el sistema homogéneo, con una

degradación total de la molécula en 10 minutos contra un 94% de degradación en 5 horas para el catalizador heterogéneo. En el caso de la mineralización, igualmente los mejores resultados correspondieron a la sal de hierro. No obstante, en el sistema homogéneo la mineralización parece alcanzar un punto de estabilidad a partir de los 20 minutos de reacción, comportamiento que no ocurre para la zeolita. No existen en la literatura estudios recientes donde se utilice la zeolita ZSM-5 dopada con hierro como catalizador heterogéneo de la reacción Fenton para la degradación del 2,4-D. Sin embargo, en un estudio realizado por Chen y colaboradores [83], donde evaluó la degradación del 2,4-D utilizando como catalizador heterogéneo el sulfuro de hierro (II) (FeS), bajo condiciones similares a las empleadas en este estudio, se observó que al igual que en nuestro caso, el plaguicida desaparece casi totalmente en 5 horas de reacción. A pesar de esto Chen y colaboradores obtuvieron una mayor tasa de mineralización con el FeS (70.4%) a la obtenida en este trabajo, lo que muestra una mayor eficacia de su catalizador respecto al utilizado en nuestro estudio. Por otra parte, si observamos el comportamiento obtenido por otros autores durante la degradación mediante la reacción de Fenton homogéneo de diferentes plaguicidas organoclorados como el 4-clorofenol [80] y el clorfenvinfós [82], vemos como al igual que en nuestro caso la degradación total del contaminante se consigue relativamente rápido, mientras que los valores de mineralización permanecen en todos los casos por debajo del 50%.

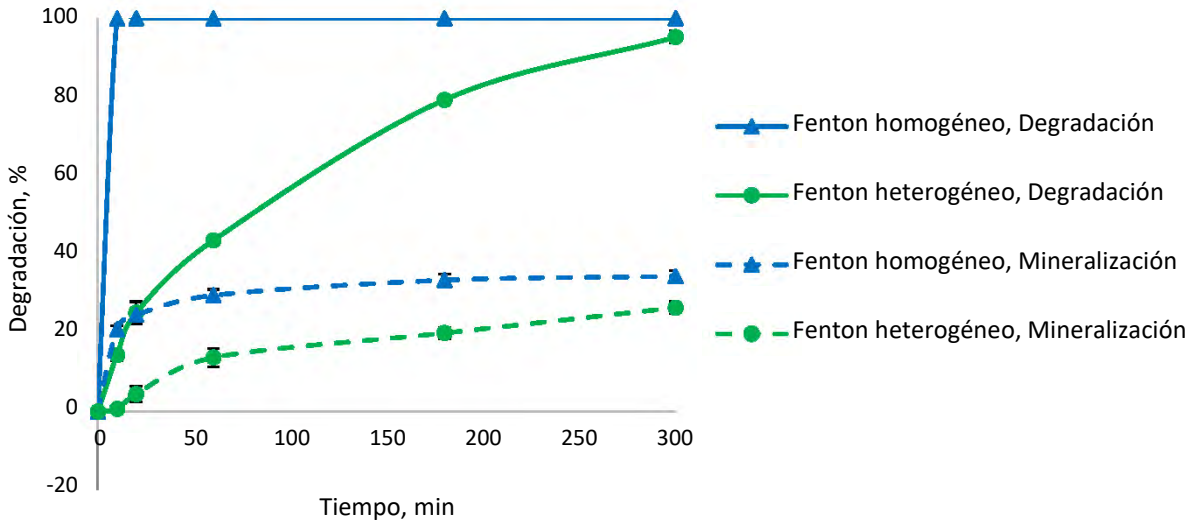


Figura 3.1. Degradación y mineralización del 2,4-D mediante los procesos Fenton homogéneo* ($FeSO_4x7H_2O$) y heterogéneo (zeolita ZSM5). $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 mg.L^{-1}, T = 30°C, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, $[Fe(II)]_0$* = 0.84 mM, $[Fe\text{-}zeolita]_0$** = 1 g.L^{-1} ($[Fe_{total}]$ = 0.84 mM), *pH_0 = 2.6, **pH_0 = 3.5 (Tabla F3, Anexo F)

3.1.1.2 Conclusiones parciales

Finalmente, la reacción de Fenton resultó ser un proceso eficiente para la degradación del 2,4-D. Entre los catalizadores estudiados el homogéneo logró una mayor degradación del plaguicida con

una eliminación total del mismo en tan solo 10 minutos y una mineralización de 34.3% en 5 horas de reacción.

3.1.2 Procesos basados en la ozonización.

3.1.2.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de ozonización.

a) Flujo de ozono y velocidad de agitación

Debido al importante papel del flujo de ozono y la velocidad de agitación en la solubilidad de este gas en agua, estos parámetros se estudiaron en primer lugar. Inicialmente se fijó la velocidad de agitación a 500 min^{-1} y se varió el flujo entre 15 y 30 $L.h^{-1}$, valores medios a los que permite trabajar el ozonador empleado. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 3.2. Una vez escogido el flujo de trabajo (30 $L.h^{-1}$) se pasó a evaluar el rol de la velocidad de agitación, para esto se analizaron las velocidades de 100 y 500 min^{-1}.

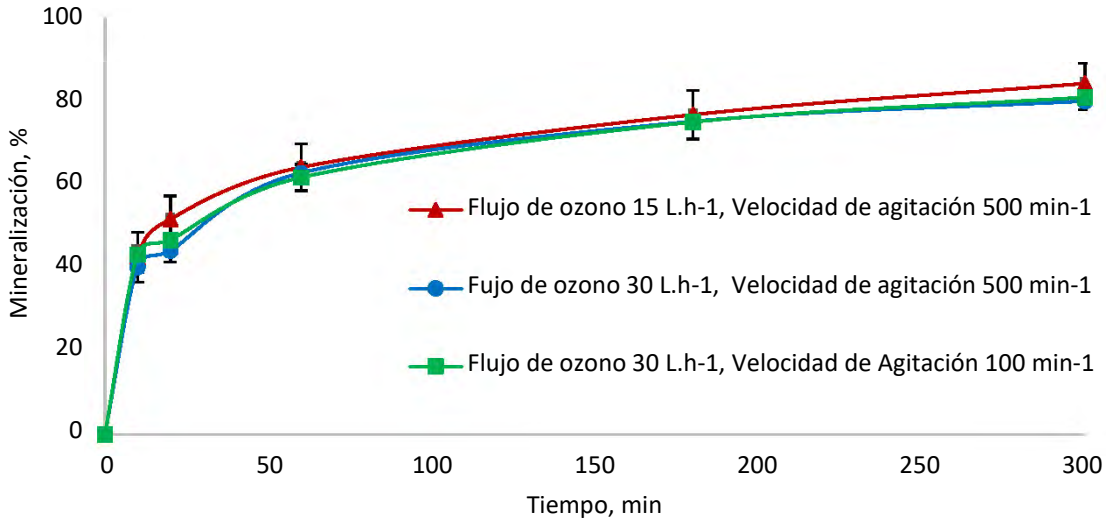


Figura 3.2. Influencia del flujo de ozono y la velocidad de agitación en la mineralización del 2,4-D mediante el proceso de ozonización (Reactor 1). $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, $[O_3]_0$ = 48 $g.Nm^{-3}$, pH_0 = 3.5, T = 30°C (Tabla G1, Anexo G)

En todos los estudios realizados en presencia de ozono se obtuvo el 100% de degradación del plaguicida en los primeros 10 minutos de reacción. Como se puede observar en la Figura 3.2, para ambos flujos se obtiene el mismo perfil de mineralización, con un máximo de 81% en 5 horas de reacción. Teniendo en cuenta este comportamiento se escogió como flujo de trabajo 30 $L.h^{-1}$ debido a que durante la realización de los experimentos se observó que el flujo 15 $L.h^{-1}$ presentaba cierta inestabilidad a la hora de medir la concentración de ozono por el analizador. Dicha inestabilidad queda reflejada en la poca reproducibilidad de los experimentos realizados a ese flujo (Tabla G1,

Anexo G). De igual forma, al comparar los resultados obtenidos para ambas velocidades de agitación, podemos ver como esta no influye en la mineralización del 2,4-D. Los comportamientos obtenidos en estos estudios indican una trasferencia de masa no limitante entre la fase gas-líquido en las condiciones estudiadas. Es decir, para los flujos superiores a 15 $L.h^{-1}$, a la velocidad de agitación de 100 min^{-1}, la fase líquida se encuentra saturada de ozono, lo que justifica que un aumento de estas variables no represente ningún aumento significativo de la mineralización del compuesto. Teniendo en cuenta esto se fijó como velocidad de agitación de trabajo 100 min^{-1}.

b) Concentración de ozono

Una vez fijados el flujo de ozono y la velocidad de agitación se evaluó la influencia de la concentración del gas en la mineralización del plaguicida. Se seleccionaron las concentraciones de ozono en fase gaseosa 13, 48 y 80 $g.Nm^{-3}$, las cuales representan 4.5, 18 y 36 $g.Nm^{-3}$ de ozono disuelto en agua. Estos últimos valores se determinaron experimentalmente a partir del método índigo. Las concentraciones en fase gaseosa se corresponden con las mínima, media y máxima proporcionadas por el generador de ozono para el flujo de 30 $L.h^{-1}$ y representan un exceso molar de ozono respecto al contaminante (concentración molar O_3/concentración molar 2,4-D) de 2.4, 8.8 y 14.7 respectivamente. Dichos excesos de ozono se encuentran dentro del rango de valores utilizados por otros autores durante la ozonización catalítica del 2,4-D y otros plaguicidas organoclorados.

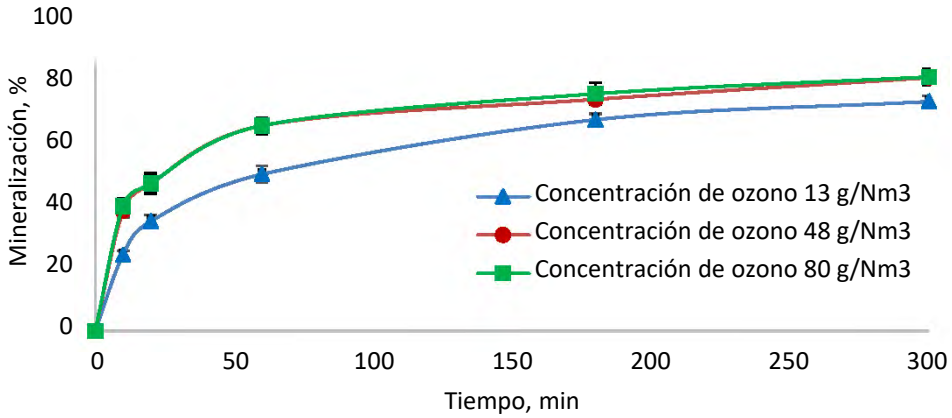


Figura 3.3. Influencia de la concentración de ozono en fase gaseosa en la mineralización del 2,4-D mediante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, Flujo de O_3 = 30 $L.h^{-1}$, pH_0 = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1} (Tabla G2, Anexo G)

Observando la Figura 3.3 podemos apreciar como la mineralización del plaguicida aumenta al aumentar la concentración de ozono de 13 a 48 $g.Nm^{-3}$, lo que podría deberse al aumento de los radicales hidroxilo experimentado por la mayor descomposición del ozono disuelto. Sin embargo, al pasar de 48 a 80 $g.Nm^{-3}$ de ozono, la mineralización no experimentó cambio alguno. Si comparamos

los resultados obtenidos en este estudio, con los obtenidos por Lu y colaboradores [94] durante un estudio de la degradación ozono-catalítica del 2,4-D utilizando como catalizador carbones activados dopados con hierro y níquel, podemos apreciar como nuestros resultados son superiores, con 100% de degradación en 10 minutos, contra 50% obtenido en su estudio y un 50% de mineralización en una hora contra aproximadamente 35% según lo reportado para el proceso de ozonización sola. Esta diferencia podría deberse fundamentalmente a que la concentración de ozono utilizada por estos autores (0.7 $g.m^{-3}$) fue inferior a la utilizada en este trabajo. Esto evidencia, una vez más, el importante papel que juega la concentración inicial de ozono en la degradación de contaminantes.

3.1.2.2 Determinación del mecanismo de reacción del ozono

Teniendo en cuenta la existencia de dos mecanismos de reacción del ozono (molecular y radicalario) con diferentes compuestos, se realizó un estudio para definir el mecanismo predominante en la degradación del 2,4-D. Para esto se utilizó el tert-butanol como captor de radicales, que se agregó a la mezcla reaccionante en una concentración muy superior a la concentración de ozono disuelto (relación molar tert-butanol/ozono:100).

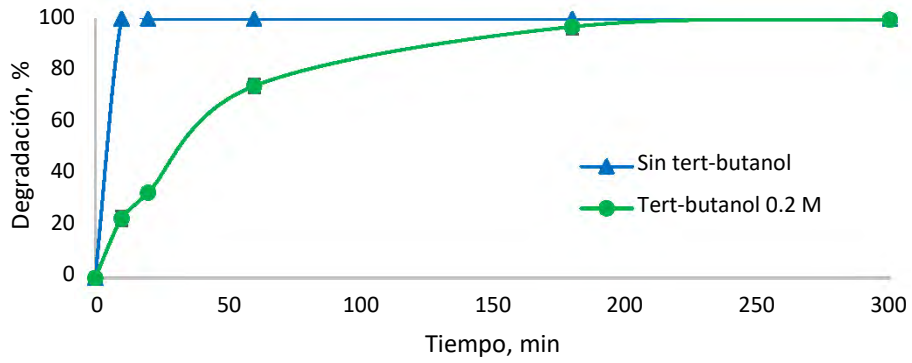


Figura 3.4. Influencia de la adición del tert-butanol sobre la degradación del 2,4-D mediante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 $L.h^{-1}$, pH_0 = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1} (Tabla G3, Anexo G)

La presencia del captor de radicales resultó en una disminución significativa de la degradación del 2,4-D. Una vez agregado el tert-butanol la degradación pasó de 100% en 10 minutos a solamente 20.2% (Figura 3.4). Este comportamiento evidencia la existencia de ambos mecanismos en la degradación de la molécula, siendo el mecanismo radicalario el principal. Teniendo en cuenta los resultados anteriores y sabiendo que los pH básicos favorecen el mecanismo radicalario, se realizó un grupo de experimentos donde se varió el pH entre 3.6 (pH de la disolución acuosa de 2,4-D) y 12. Como se observa en la Figura 3.5, la variación entre los pH 3.6 y 9 no arrojó diferencias significativas en la mineralización del 2,4-D, mientras que a pH 12 la mineralización experimentó un aumento de aproximadamente un 10%. Según lo reportado en la literatura la influencia del pH en la ozonización

va a depender del contaminante en estudio y las vías de reacción que este posea con el ozono [86]. Existen dos factores que favorecen la degradación de contaminantes durante la ozonización a altos valores de pH, en primer lugar, la mayor reactividad de los contaminantes en su estado de disociación con el ozono, y en segundo lugar, la mayor descomposición del ozono en radicales hidroxilo a pH básicos [182]. En nuestro estudio, la molécula de 2,4-D se encontraba disociada para todos los valores de pH investigados (pKa del 2,4-D igual a 2.6), lo que podría justificar que no existan diferencias significativas en la mineralización para los pH entre 3.6 y 9. Sin embargo, a pH 12 el mecanismo radicalario se vio favorecido aumentando de esta forma la mineralización. En un estudio realizado por Lu y colaboradores [94] donde se evaluó la influencia del pH en la ozonización catalítica del 2,4-D, los autores obtuvieron un comportamiento diferente al observado en este estudio, donde para los valores de pH por encima de 7 se observó un aumento de la mineralización de un 15%, respecto a los valores de 3 y 5, esto sin presentar diferencias significativas para los pH 7, 9 y 12. Esta diferencia del comportamiento obtenida entre nuestro estudio y el de Lu y colaboradores se puede atribuir a la presencia del catalizador Fe-Ni/AC presente en su estudio, el cual propicia la descomposición del ozono en radicales hidroxilo, favoreciendo de esta forma el mecanismo radicalario [94].

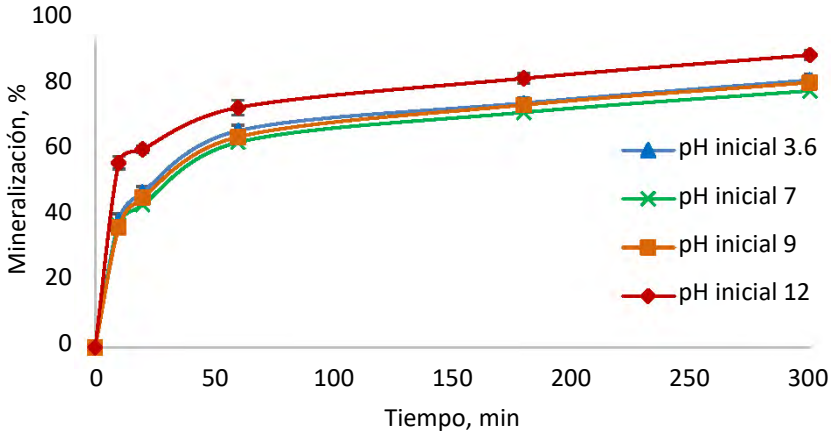


Figura 3.5. Influencia del pH inicial de la disolución en la mineralización del 2,4-D mediante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1},T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1} (Tabla G4, Anexo G)

3.1.2.3 Intensificación del proceso de ozonización mediante la adición de peróxido de hidrógeno.

Una vez terminado el estudio paramétrico y fijadas las condiciones de trabajo se pasó a evaluar la intensificación de la mineralización del 2,4-D mediante la combinación del ozono con el peróxido de hidrógeno. Si tenemos en cuenta el mecanismo de producción de radicales hidroxilo mediante la reacción del ozono con el peróxido de hidrógeno (reacción 3.1) podemos ver que la razón molar teórica de H_2O_2/O_3 es 0.5, es decir, los radicales no se pueden producir eficientemente si dicha

proporción es menor que 0.5. Teniendo en cuenta esto, las concentraciones de peróxido añadidas fueron 0.8, 3.4, 5.9 y 8.5 mM (0.5, 2, 3.5 y 5 veces la estequiometría de la reacción 2.1).

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH\bullet + 3O_2 \quad (3.1)$$

La Figura 3.6 muestra los valores de mineralización obtenidos para el proceso O_3/H_2O_2. Como se aprecia en la figura la adición de peróxido de hidrógeno significó un aumento de la mineralización del plaguicida para todas las concentraciones estudiadas. La mineralización aumentó con el aumento de la concentración de oxidante hasta la concentración 5.9 mM, donde se obtuvo el mayor valor (67.9% contra 47.1% sin la adición del oxidante).

Si centramos la atención en los resultados obtenidos a los 20 minutos de reacción se puede observar que a partir de la concentración 5.9 mM la variación de la mineralización deja de ser significativa, lo que podría deberse a la recombinación del radical hidroxilo provocado por un exceso de H_2O_2 o al comportamiento de captor de radicales que puede presentar el peróxido de hidrógeno cuando se encuentra en grandes concentraciones (reacciones 1.8, 1.9 y 1.12).

En un estudio similar realizado por Yu y colaboradores [183] para concentraciones de 4.6 y 30 $mg.L^{-1}$ de ozono y 2,4-D, respectivamente, se observó un comportamiento similar al obtenido en este estudio. La degradación del plaguicida mejoró significativamente ante la presencia del oxidante, aumentando con el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno adicionada, excepto para la mayor concentración utilizada, donde los resultados sufrieron una ligera disminución [183].

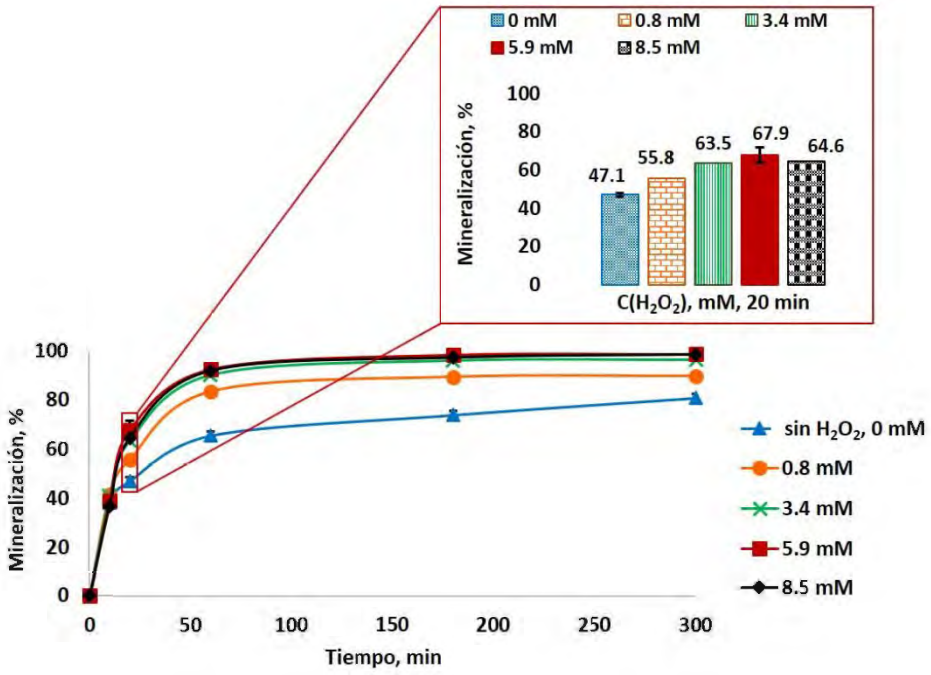


Figura 3.6. Influencia de la adición del H_2O_2 en la mineralización del 2,4-D durante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 $L.h^{-1}$, pH_0 = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1} (Tabla G5, Anexo G)

3.1.2.4 Intensificación del proceso de ozonización mediante la adición de hierro (II).

El ozono se descompone en agua dando lugar al nacimiento de especies radicalarias cuyo poder oxidante es más fuerte que el del ozono mismo (Tabla 1.1) y que son menos selectivos. Algunos materiales permiten la aceleración de la descomposición del ozono mejorando así la producción de los radicales. Esto conduce al mejoramiento de la vía radicalaria y generalmente de la eficiencia global de la oxidación. En el caso de los catalizadores heterogéneos, donde además podría ocurrir la adsorción del contaminante, existen ventajas adicionales como el ataque de los radicales hidroxilo al contaminante adsorbidos sobre el catalizador. La ozonización catalítica utilizando catalizadores de hierro ha sido estudiada anteriormente [94, 184-186], demostrando la eficiencia del hierro como catalizador en la degradación ozono-catalítica de contantes orgánicos. Teniendo en cuenta este precedente se realizaron dos estudios donde se evaluó la ozonización catalítica del 2,4-D utilizando dos catalizadores de hierro, uno homogéneo, el sulfato de hierro heptahidratado, y uno heterogéneo, utilizando la zeolita Fe-ZSM-5 dopada con hierro.

Los resultados de los estudios de ozonización catalítica se muestran en la Figura 3.7. Como se puede apreciar ambos catalizadores tienen un ligero efecto positivo en la mineralización del 2,4-D, siendo mayor el papel jugado por el catalizador homogéneo. Las mayores diferencias entre los valores de mineralización se obtuvieron a los 10 minutos de reacción donde para el catalizador homogéneo se alcnzó un aumento de un 21.9% mientras que para el catalizador heterogéneo fue de 7.8%. En un estudio realizado por Wael en 2014 [181] mediante la ozonización catalítica del 2,4-dimetilfenol utilizando diferentes catalizadores heterogéneos, entre ellos la zeolita Fe-ZSM-5, se observó de igual forma un efecto catalítico poco eficiente en la degradación del contaminante. La eliminación total del 2,4-dimetilfenol se logró en ambos casos (con y sin catalizador) alrededor de los 35 minutos de reacción. Sin embargo, en términos de mineralización la presencia del catalizador logró un aumento de la mineralización de un 9%, llegando a 38% de mineralización en 8 horas. Según el autor, la poca efectividad en el uso del catalizador se debe a la alta reactividad del contaminante con el ozono, siendo su cinética de reacción mucho mayor que la cinética de adsorción del mismo sobre el catalizador, provocando entonces que no se aprecie el efecto de la adsorción durante el tratamiento.

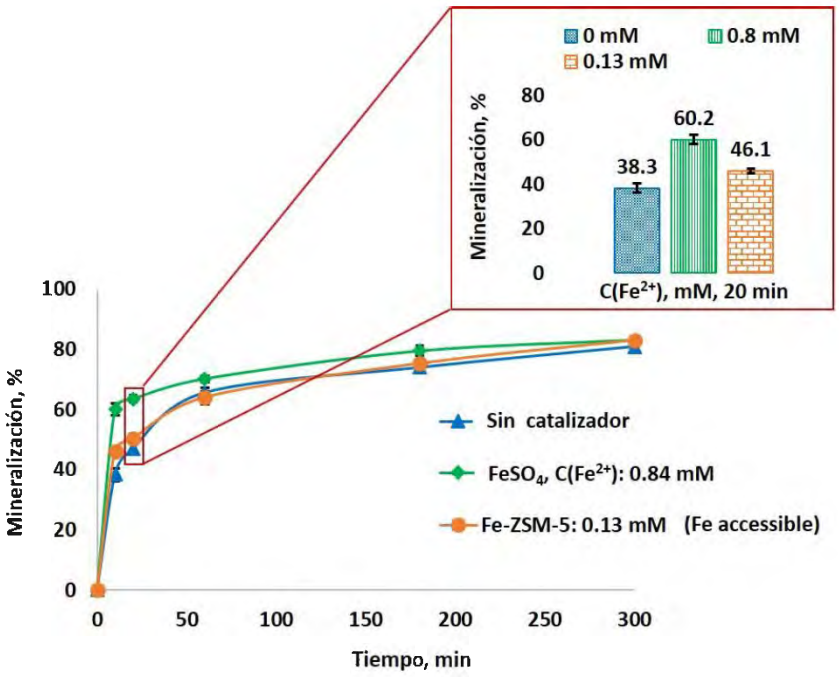


Figura 3.7. Influencia de la adición de hierro (II) en forma homogénea* ($FeSO_4x7H_2O$) y heterogénea** (zeolita ZSM-5 cargada con hierro) en la mineralización del 2,4-D durante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 $L.h^{-1}$; $[Fe(II)]_0$ = 0.84 M, $[Fe\text{-}ZSM\text{-}5]_0$ = 1 $g.L^{-1}$, pH_0* = 2.6; pH_0** = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1} (Tabla G6, Anexo G)

3.1.2.5 Conclusiones parciales

En resumen, la ozonización logró la conversión total del 2,4-D en solamente 10 minutos y una mineralización de 80.9% ± 1.7 en 5 horas de reacción. El proceso, para las condiciones estudiadas, resultó ser independiente de parámetros como el flujo de ozono y la velocidad de agitación, los cuales no influyeron en la mineralización del contaminante. Por el contrario, la concentración de ozono aumentó la mineralización del 2,4-D al pasar de 13 a 48 $g.Nm^3$ y permaneció invariable al emplear 80 $g.Nm^3$. Las condiciones de trabajo establecidas fueron entonces: flujo de ozono, 30 $L.h^{-1}$, velocidad de agitación, 100 min^{-1} y concentración de ozono, 48 $g.Nm^{-3}$. En la degradación del 2,4-D están presentes las dos vías de descomposición del ozono, siendo la radicalaria la más influyente, lo que se confirma con el aumento de la mineralización al aumentar el pH de la disolución. La adición del peróxido de hidrógeno mejoró la eficiencia del proceso con un aumento de la mineralización de más de un 20% para la concentración de peróxido de 5.9 mM a los 20 minutos de reacción. Finalmente, la utilización de catalizadores fue más eficiente al utilizar el catalizador homogéneo $FeSO_4x7H_2O$, el cual aumentó la velocidad inicial de mineralización del 2,4-D pasando de 47.1 a 63.5% de mineralización en los primeros 10 minutos de reacción.

3.2 Procesos con aporte de energía externa

3.2.1 Radiación gamma.

3.2.1.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de radiólisis.

a) Dosis absorbida

Con el objetivo de conocer el comportamiento de la degradación, la mineralización y el rendimiento radiolítico del 2,4-D en función de la dosis absorbida, se realizó un grupo de experimentos donde se varió la dosis de radiación en el rango 0-5 kGy (0-70 min). La Figura 3.8 muestra la degradación y mineralización del 2,4-D, así como sus rendimientos radiolíticos (G-Value y G-Valuec), cuando la disolución acuosa fue irradiada a las dosis 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 y 5 kGy, a una tasa de dosis de 4.29 kGy.h^{-1}.

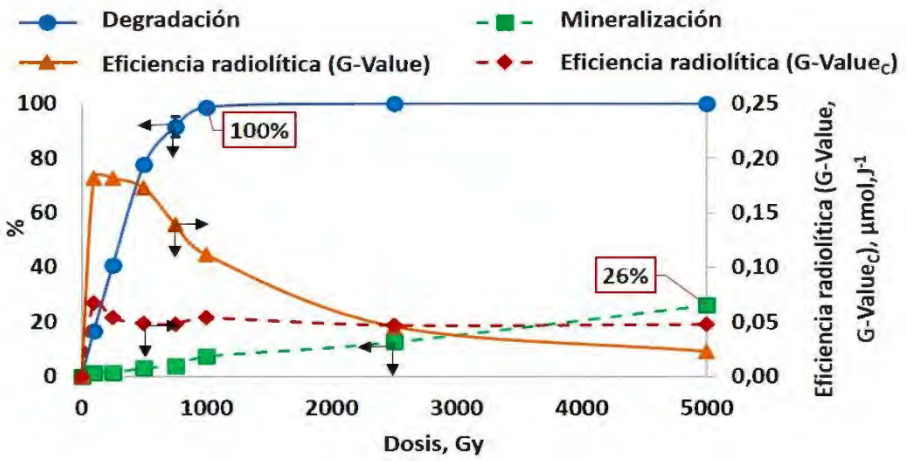


Figura 3.8. Influencia de la dosis en la degradación, mineralización y eficiencia radiolítica del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, TD = 4.29 kGy.h^{-1}, pH_0 = 3.5 (Tabla H1, Anexo H)

La degradación del 2,4-D aumentó con el aumento de la dosis y la degradación total del contaminante se obtuvo para las dosis superiores a 1 kGy. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores durante la degradación radiolítica de diferentes plaguicidas como el alaclor, el clorpirifós y el endosulfan [112, 113, 187, 188]. En el estudio publicado por Solpan y colaboradores [187] se obtuvo igualmente la degradación total del 2,4-D (50 mg.L^{-1}) para la dosis de 1 kGy a una tasa de dosis de 0.07 kG.h^{-1}, lo que da una idea de la poca influencia de la tasa de dosis en la degradación de este contaminante.

Basados en los resultados de degradación obtenidos y las dosis de irradiación, la degradación del 2,4-D presenta una cinética de pseudo primer orden con respecto a la dosis absorbida, la cual puede ser descrita por la ecuación V:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_d D} \qquad \text{(V)}$$

donde C_0 es la concentración inicial de 2,4-D antes de la irradiación, C es la concentración después de la irradiación, k_d es la constante de dosis en unidades de dosis recíproca y D es la dosis absorbida. La constante cinética para las condiciones estudiadas fue de 3.4 x 10^{-3} kGy^{-1} (R^2 = 0.99). Por otra parte, la eficiencia radiolítica, expresada en unidades de $mol.J^{-1}$, disminuyó con el aumento de la dosis absorbida, con un valor máximo del G-value de 0.182 $\mu mol.J^{-1}$. Este comportamiento ha sido observado por otros autores durante la degradación radiolítica de diferentes plaguicidas como el endosulfán [188] y el clorpirifos [112]. Una posible explicación a este fenómeno podría ser el incremento de los productos de degradación formados al incrementar las dosis absorbidas, lo que incrementa las reacciones competitivas del 2,4-D y los intermedios formados, y la mayor oportunidad de recombinación entre los radicales después de la irradiación [107, 189]. Los valores de G-Value obtenidos en esta investigación se encuentran en el rango (0.004-0.3 $\mu mol.J^{-1}$) de los valores reportados por otros autores para la degradación de diferentes plaguicidas incluyendo el 2,4-D.

La mineralización del 2,4-D aumenta al igual que la degradación con la dosis absorbida, alcanzándose un máximo de 26% con la dosis de 5kGy. Por otra parte, el rendimiento radiolítico asociado a la mineralización ($G\text{-value}_C$), igualmente representado en la figura, disminuye a partir de los 100 Gy hasta la dosis de 1 kGy a partir de la cual se mantiene prácticamente constante. El mayor valor obtenido fue de 0.07 $\mu mol.J^{-1}$. El único precedente del cálculo del $G\text{-value}_c$ es el obtenido por Rivas y colaboradores [104] para la degradación radiolítica de la sulfadiazina. En dicho estudio el rango de variación del $G\text{-value}_c$ estuvo entre 0.1 y 0.3 $\mu mol.J^{-1}$, el cual es superior al obtenido en este estudio (0.05-0.07 $\mu mol.J^{-1}$), probablemente debido a la naturaleza diferente de los contaminantes en estudio.

3.2.1.2 Intensificación de la degradación radiolítica del 2,4-D mediante la adición de peróxido de hidrógeno.

Es de esperar que el peróxido de hidrógeno aumente la degradación del 2,4-D debido a que este se descompone por la radiación gamma en dos radicales hidroxilo por cada molécula de H_2O_2 (reacción 3.2).

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH\bullet \qquad (3.2)$$

Sin embargo, al igual que en el caso de la ozonización (estudiado en esta investigación) y otros PAOs, un exceso de peróxido de hidrógeno podría provocar una disminución de la eficiencia de degradación debido a la recombinación de este con los radicales hidroxilo o la propia recombinación entre ellos (reacciones 1.8 y 1.12). Por esta razón, la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos en agua mediante la radiación gamma se puede favorecer mediante el incremento de la concentración de H_2O_2 hasta un valor optimo determinado experimentalmente. En esta investigación

se evaluaron las concentraciones correspondientes a 2, 3.5, 5 y 7 veces la estequiometria de H_2O_2 de la reacción 2.1. En este caso se trabajó a la dosis de 250 Gy (3.5 min), con la cual se obtuvo una degradación del 2,4-D relativamente baja (Figura 3.8), con el objetivo de poder observar adecuadamente el fenómeno de intensificación del proceso. Hay que destacar que los tiempos de reacción en este estudio son mucho menores que en los otros procesos estudiados en esta investigación.

La Figura 3.9 muestra el efecto de la combinación de la radiación gamma con el peróxido de hidrógeno en la degradación y mineralización del 2,4-D. La adición del H_2O_2 resultó en un incremento de la degradación y la mineralización del plaguicida con respecto a los resultados obtenidos para la irradiación sola. La concentración óptima de H_2O_2 fue 5.9 mM, para la que se alcanzó una degradación de 77.0% ± 1.6 y una mineralización de 8.7% ± 1.2 . A partir de esta concentración de peróxido de hidrógeno la conversión del pesticida comienza a disminuir, lo que se puede deber a la recombinación entre los radicales hidroxilo anteriormente comentada. Otra forma de evaluar las mejoras en las eficiencias de degradación y mineralización con la presencia de H_2O_2 en el sistema es comparando los valores de G-value y $Gvalue_C$ con y sin la adición del oxidante. En nuestro estudio ambos valores de eficiencia radiolítica aumentaron significativamente cuando se compararon los resultados sin adición de peróxido de hidrógeno con los obtenidos para la concentración de 5.9 mM, pasando de 0.2 a 0.8 $\mu mol.J^{-1}$ en el caso del G-value y de 0.07 a 0.6 $\mu mol.J^{-1}$ para el $G\text{-value}_C$. Similarmente, Solpan y colaboradores [187] en un estudio donde combinó la dosis de 0.2 kGy con 1.2 mM de H_2O_2 obtuvieron un aumento en la eficiencia radiolítica de degradación del 2,4-D de 0.1 a 0.3 $\mu mol.J^{-1}$.

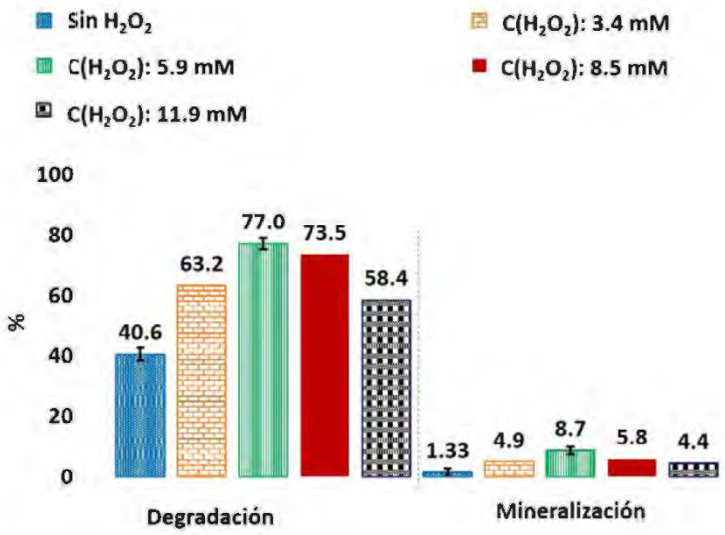


Figura 3.9. Influencia de la adición del H_2O_2 en la degradación y mineralización del 2,4-D durante la radiólisis del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, D = 250 Gy, TD = 4.29 $kGy.h^{-1}$, pH_0 = 3.5 (Tabla H2, Anexo H)

3.2.1.3 Intensificación de la degradación radiolítica del 2,4-D mediante la adición del reactivo de Fenton.

La combinación del reactivo de Fenton con los PAOs, incluyendo la radiación gamma, ha sido ampliamente estudiada para la eliminación de un gran número de compuestos persistentes con resultados positivos. Por esta razón un diseño experimental 3^2, donde se estudiaron 3 concentraciones diferentes de H_2O_2 y Fe(II), se llevó a cabo con el objetivo de determinar las concentraciones óptimas de estos reactivos que conduzcan a la degradación total y la mayor mineralización posible del 2,4-D. Las concentraciones del catalizador se variaron entre 0.21 y 0.84 mM y del oxidante entre 3.4 y 8.5 mM. Dichos rangos contienen las concentraciones estudiadas en la reacción Fenton sola, con el objetivo de establecer comparaciones.

La Tabla 3.1 muestra los resultados de la degradación y mineralización obtenidos mediante la combinación de la radiación gamma y el reactivo de Fenton (filas 5-13). De igual forma en la tabla se reflejan algunos resultados obtenidos anteriormente con el objetivo de realizar varias comparaciones. La adición de Fe(II)/H_2O_2 resultó en un 100% de degradación y superior al 8% de mineralización en todas las condiciones estudiadas. En todos los casos, la degradación y la mineralización obtenidas con la combinación gamma/Fenton fue superior a la obtenida con la radiación gamma sola (primera fila) y la radiación gamma con peróxido de hidrógeno (segunda fila), el peróxido de hidrógeno solo (tercera fila) y la reacción Fenton sola (cuarta fila), la cual tomó tres veces más tiempo para obtener una mineralización similar. Los mayores valores de degradación y mineralización, correspondientes a 100% y 16.5%, se obtuvieron paras las concentraciones de peróxido de hidrógeno y Fe(II) de 5.9 y 0.21 mM respectivamente.

Tabla 3.1. Degradación y mineralización del 2,4-D mediante la combinación de la radiación gamma y la reacción Fenton. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, D = 250 Gy, TD = 4.29 kGy.h^{-1}, t = 3.5 min, pH_0 = 2.6

Número de fila	Concentración de H_2O_2, mM	Concentración de Fe(II) ($FeSO_4x7H_2O$), mM	H_2O_2/Fe(II)	Deg, %	Min, %
1	0	0	0	40.6 ± 2.1	1.3 ± 1.3
2	8.5	0	0	73.5	5.8
3*	8.5	0	0	2.9	0
4*	8.5	0.84	10	100	20.9 ± 1.0
5	3.4		16	100	9.3
6	5.9	0.21	28	100	16.5
7	8.5		40	100	11.5
8	3.4		7	100	9.1
9	5.9	0.48	12	100	13.4 ± 0.1
10	8.5		17	100	9.6
11	3.4		4	100	8.8
12	5.9	0.84	7	100	12.1
13	8.5		10	100	9.0

*experimento sin radiación gamma (t = 10 min)

Al realizar un análisis de regresión con los resultados obtenidos (Tabla H3, Anexo H) utilizando el programa Statgraphics PLUS versión 5.0, se obtuvo el modelo matemático que describe la mineralización del 2,4-D (X_{COT}) a 250 Gy (3.5 min), en función de las concentraciones de H_2O_2 y Fe(II) (Ecuación VI).

$$X_{COT} = -15 + 10.4[H_2O_2] - 6.3[Fe(II)] - 0.8[H_2O_2]^2 \quad \text{(VI)}$$

donde [Fe(II)] y [H_2O_2] son las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno respectivamente. El modelo describe adecuadamente los resultados experimentales, lo que se evidencia en el análisis de varianza mostrado en la Tabla H4, Anexo H. Para este modelo el coeficiente de correlación (R^2) fue 98.3%, mostrando un buen ajuste del modelo, para los rangos de [H_2O_2] = 3.4-8.5 mM, [Fe(II)] = 0.21-0.84 mM. Para un coeficiente de significación de 0.1 (P-value < 0.1), los parámetros $[Fe(II)]^2$ y [Fe(II)]x[H_2O_2] no resultaron significativos y los parámetros [H_2O_2] y $[H_2O_2]^2$ resultaron los más significativos del modelo.

La Figura 3.10 muestra la superficie de respuesta y las curvas de isolíneas correspondientes al polinomio de segundo orden mostrado anteriormente. Se puede observar en la figura como los mayores valores de mineralización se obtienen para el rango entre 5 y 7 mM de peróxido de hidrógeno aproximadamente y 0.2 mM de hierro, con un máximo de 16.5% paras las concentraciones de peróxido de hidrógeno y Fe(II) de 5.9 y 0.2 mM resultando en una proporción [H_2O_2]/[Fe(II)] de 29.5.

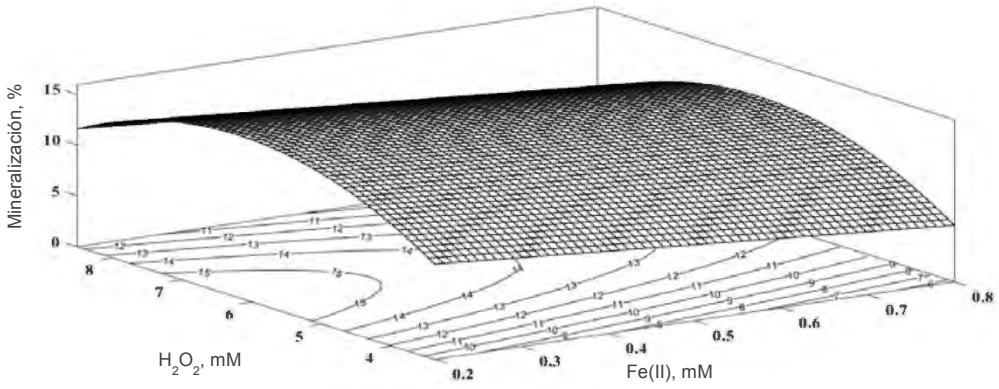


Figura 3.10. Superficie de respuesta y curvas de isolíneas para la mineralización del 2,4-D durante el proceso gamma-Fenton. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, D = 250 Gy, TD = 4.29 kGy.h^{-1}, pH_0 = 2.6

3.2.1.4 Conclusiones parciales

La radiación gamma logró la eliminación total del 2,4-D para las dosis mayores a 1 kGy, con una tasa de dosis de 4.29 kGy.h^{-1}. La mayor mineralización obtenida fue 26.0% para la dosis de 5 kGy (70 min). Al intensificar el proceso con peróxido de hidrógeno tanto la degradación como la mineralización se favorecen. Los mayores valores obtenidos fueron 77.0% de degradación y 8.7%

de mineralización, con 5.9 mM de peróxido de hidrógeno y a una dosis de 250 Gy (3.5 min). La combinación del proceso con la reacción Fenton también fue efectiva. Para todas las concentraciones de H_2O_2 y Fe(II), a 250 Gy, se obtuvo un 100% de degradación del 2,4-D y valores de mineralización superiores a los obtenidos con el proceso solo y el proceso intensificado con H_2O_2. Las concentraciones de los reactivos de Fenton a los que se obtuvieron los mayores resultados fueron 5.9 mM de H_2O_2 y 0.21 mM de hierro, con 100 %de degradación y 16.5% de mineralización.

3.2.2 Radiación ultrasónica.

3.2.2.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de ultrasonido.

a) Frecuencia y potencia

La frecuencia del ultrasonido tiene un efecto significativo en el proceso de cavitación debido a los cambios que provoca en el tamaño crítico de la burbuja de cavitación. Se debe tener en cuenta que el colapso de la burbuja de cavitación es más violento a bajas frecuencias, lo que provoca un aumento en las presiones y temperaturas generadas y en la eficiencia en la producción de los radicales hidroxilo [190, 191]. A bajas frecuencias las burbujas de cavitación tienen tiempo suficiente de crecer durante el período de expansión, permitiéndole alcanzar altos valores de temperaturas y presión internas antes del colapso, lo que provoca que durante este se libere gran cantidad de energía, lo que explica los efectos mecánicos del ultrasonido de baja frecuencia. Por otra parte, a altas frecuencias el número de eventos de cavitación es mayor, debido a que se necesita menor tiempo para alcanzar la resonancia. Estos fenómenos son los responsables de la existencia de un óptimo en los valores de frecuencia en la sonoquímica [169, 176, 190, 191]. Por otra parte, es bien conocido que las reacciones sonoquímicas se afectan por la potencia ultrasonora a una frecuencia dada. La reactividad sonoquímica aumenta al aumentar la potencia de operación. Es ampliamente aceptado que, a mayor potencia ultrasónica de entrada, mayor frecuencia de cavitación, mayor número de burbujas de cavitación activas y mayor concentración de radicales hidroxilo, por lo tanto mayores niveles de degradación del contaminante [51, 169]. No obstante, después de cierto valor óptimo de potencia, sus efectos positivos comienzan a disminuir, debido a la existencia de un mayor número de burbujas de cavitación, lo que dificulta la correcta propagación de la onda [190, 191].

Los resultados del diseño experimental propuesto para la determinación de la influencia de las variables frecuencia y potencia en la degradación del 2,4-D se pueden apreciar en la Tabla 3.2. Como se observa, de forma general, el proceso por sí solo no resultó efectivo en la degradación del 2,4-D, obteniéndose valores muy por debajo de los obtenidos en los procesos estudiados con anterioridad en esta investigación. Este comportamiento también fue reportado por Papoutsakis y colaboradores durante la degradación ultrasónica del diuron, donde después de 5 horas de reacción solamente obtuvieron un 20% de degradación [25]. Este comportamiento puede explicarse si

tenemos en cuenta baja eficiencia que existe en la conversión de potencia eléctrica a potencia ultrasónica, la cual ha sido reportada por varios autores y constituye la principal causa de la poca aplicación de esta técnica a escala industrial. [178]. Los mayores valores absolutos de degradación y mineralización se obtuvieron para la frecuencia de 862 kHz y la potencia máxima, siendo estos 16.3 ± 0.8% y 4.9 ± 0.2% respectivamente. Similarmente, nuestro grupo de investigación, al estudiar la degradación ultrasónica del paracetamol utilizando esta misma instalación obtuvo los mayores valores de conversión del fármaco a 862 kHz y 30.6 W [169]. De igual forma en la Tabla 3.2 se puede apreciar como el aumento de la potencia aumenta la degradación y mineralización del plaguicida. Los mayores valores de conversión del 2,4-D se obtuvieron para las mayores potencias en cada frecuencia estudiada. Estos resultados eran de esperar debido a que, aumentando la potencia del transductor, aumentan el número de burbujas generadas y por tanto la presión acústica acumulada, dando lugar a un mayor número de radicales producidos. Este fenómeno se puede explicar basado en el siguiente argumento, durante la irradiación ultrasónica ocurren dos reacciones principales: la pirolisis debido a las altas temperaturas y presiones en el gas, y el ataque de los radicales hidroxilo en la interfase líquido-burbuja y/o en el seno del líquido. En nuestro caso, el 2,4-D es un compuesto no volátil y se conoce que las reacciones pirolíticas en fase gaseosa juegan un rol menor en el caso de los solutos no volátiles. Esto significa que el ataque de los radicales hidroxilo es la reacción dominante [192]. Este fenómeno se ha reportado también por otros autores durante la degradación ultrasónica de diferentes plaguicidas como el isoproturon, la atrazina y el alaclor [126, 129, 136]. La Tabla 3.3 muestra las constantes cinéticas de pseudo primer orden calculadas para tres valores diferentes de potencia a las frecuencias 580 y 862 kHz.

Tabla 3.2. Resultados del diseño experimental 3^2 para el análisis de la influencia de la frecuencia y la potencia en la degradación sonoquímica del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, pH_0 = 3.5, t = 120 min (Tabla I1, Anexo I)

Frecuencia (kHz)	Potencia calorimétrica (W)	Degradación (%)	Mineralización (%)
580	1.4	6.7	1.9
580	8.7	10.0	3.3
580	21.8	13.1	3.9
862	2.1	11.2	3.4
862	10.4	12.6	3.8
862	30.6	16.3 ± 0.8	4.9 ± 0.2
1142	1.5	5.1	1.5
1142	7.0	8.1	2.4
1142	20.0	12.8	3.8

Otros autores han reportado valores de constantes cinéticas de pseudo primer orden entre 2.0×10^{-4} y 2.2×10^{-3} s^{-1}, durante la degradación ultrasónica de los plaguicidas isoproturon, atrazina y alaclor [126, 129, 136, 137]. Estos estudios se realizaron a frecuencias entre 400 y 580 kHz y potencias (calorimétricas) entre 16 y 90 W. Como se observa nuestros resultados se encuentran por debajo de lo reportado, lo que corrobora la poca eficacia de esta técnica en la degradación del 2,4-D.

Tabla 3.3. Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la degradación sonoquímica del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, pH_0 = 3.5

Frecuencia (kHz)	Potencia calorimétrica (W)	k (s^{-1})	R^2
580	1.4	9.0×10^{-6}	0.98
	8.7	1.0×10^{-5}	0.97
	21.8	2.0×10^{-5}	0.98
862	2.1	2.0×10^{-5}	0.99
	10.4	2.3×10^{-5}	0.99
	30.6	3.0×10^{-5}	0.98

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el diseño experimental se ajustó un modelo de regresión (Tabla I1, Anexo I) que describe el efecto de la frecuencia y la potencia ultrasónicas en la degradación del 2,4-D a los 120 minutos de reacción, para las frecuencias entre 580 y 1140 kHz y las potencias entre 1.4 y 30.6 W.

$$X_{2,4-D} = -22.2 + 0.1[F] + 0.5[P] - 0.00004[F]^2 - 0.01[P]^2 \qquad \text{(VII)}$$

donde: $X_{2,4\text{-D}}$: por ciento de degradación del 2,4-D, P: Potencia del transductor. (W) y F: Frecuencia ultrasónica. (kHz).

Del análisis de regresión (Tabla I2, Anexo I) se obtuvo que la variable que más incide en la degradación del plaguicida es la potencia del transductor. El modelo describe adecuadamente los resultados experimentales, lo que se evidencia en el análisis de varianza mostrado en la Tabla I3, Anexo I. El ajuste del modelo se puede considera bueno con un coeficiente de correlación de 96.5%, muy superior al mínimo sugerido de 80 % para este tipo de estudios [193].

b) pH

El pH de la disolución juega un papel decisivo en la determinación de las propiedades físico-químicas de la misma. Con el objetivo de estudiar la acción sonoquímica en las formas iónicas y neutras del 2,4-D, se estudiaron diferentes valores de pH entre 2.6 y 9. En la Figura 3.11 aparecen representados los resultados de la degradación y la mineralización del 2,4-D para los mejores

valores de frecuencia y potencia ultrasónica determinados anteriormente. Como se puede apreciar tanto la degradación como la mineralización se ven favorecidas con la disminución del pH, obteniéndose los mejores valores de ambos parámetros a pH 2.6. El pKa del 2,4-D es 2.7, por lo que para los pH entre 3 y 9 (pH > pKa) la molécula se encuentra disociada (cargada negativamente). El hecho de que la interfase gas/líquido esté cargada negativamente pudiera limitar la difusión de los aniones hacia la región interfacial donde pudiera ocurrir la mayor parte de la degradación de la molécula [192]. Resultados similares, donde el medio ácido favorece la descomposición ultrasónica del contaminante, fueron obtenidos para el alaclor, el metil paration y el linuron [130, 135, 194].

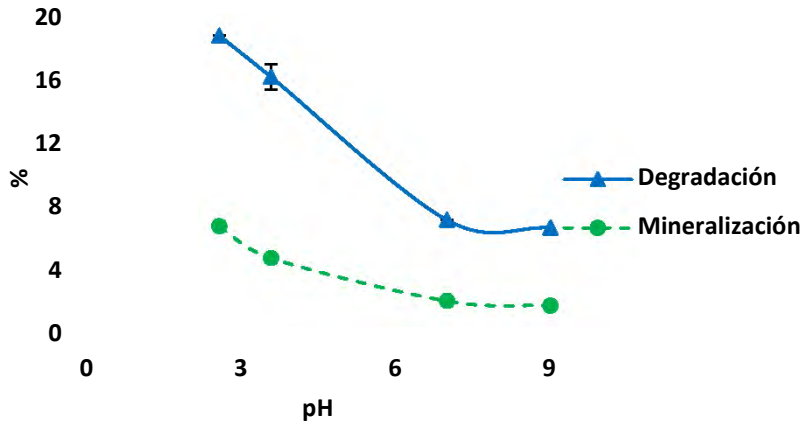


Figura 3.11. Dependencia de la degradación del 2,4-D con el pH inicial de la disolución. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, F = 862 kHz, P = 30.6 W, t = 120 min (Tabla I4, Anexo I)

3.2.2.2 Intensificación de la degradación ultrasónica del 2,4-D mediante la adición de peróxido de hidrógeno.

De forma general, el H_2O_2 debe mejorar la eficiencia de degradación debido a que este se transforma en radicales hidroxilo bajo la acción del ultrasonido [194-196]. Por esta razón, la degradación de los compuestos orgánicos se puede intensificar con un aumento de la concentración de H_2O_2 [51, 197], hasta una concentración óptima, a partir de la cual el exceso de oxidante puede resultar negativo debido a la recombinación de los radicales con el propio oxidante o con el mismo (reacciones 1.8 y 1.12). Teniendo en cuenta lo anteriormente planteado se realizaron un grupo de experimentos en los que se varió la concentración de peróxido de hidrógeno entre 3.4 y 25.4 mM (Figura 3.12). El tiempo de reacción para estos experimentos fue de 60 minutos, a diferencia de los estudios anteriores que fueron realizados a 120 minutos.

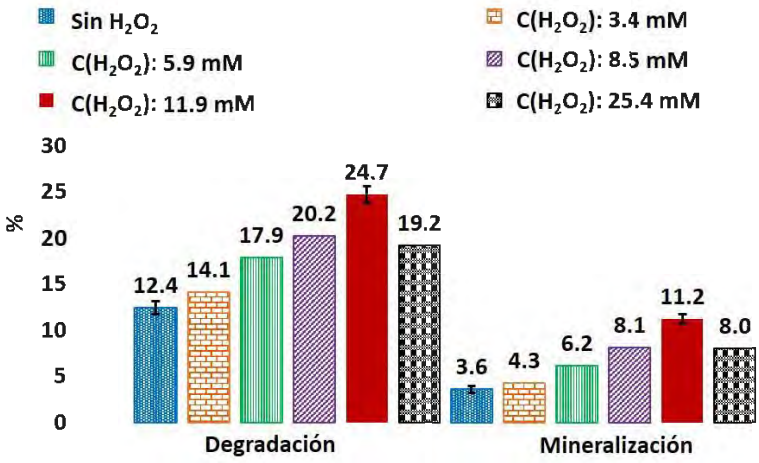


Figura 3.12. Influencia de la adición del H_2O_2 en la degradación del 2,4-D durante el proceso de ultrasonido. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, F = 862 kHz, P = 30.6 W, pH_0 = 3.5, t = 60 min (Tabla I5, Anexo I)

Como se muestra en la Figura 3.12, para todas las concentraciones de H_2O_2 utilizadas, la degradación y la mineralización del plaguicida fueron superiores a las obtenidas para la sonólisis sola. La concentración óptima fue 11.9 mM, para la que se obtuvieron los mayores resultados, 24.7% ± 0.9 de degradación y 11.2% ± 0.5 de mineralización. A partir de esta concentración tanto la degradación como la mineralización disminuyen, comportamiento similar al obtenido anteriormente en el proceso de radiólisis/ H_2O_2 y su posible explicación es la acción de captor de radicales que puede jugar el peróxido de hidrógeno cuando se encuentra en altas concentraciones. De igual forma Bagal y colaboradores [130] reportaron el aumento de la degradación del alaclor al intensificar el proceso de ultrasonido con peróxido de hidrógeno. En dicho estudio la degradación aumentó al aumentar las concentraciones del oxidante entre 0.7 y 3.2 mM y disminuyó al utilizar 5.9 mM. Los resultados obtenidos para las concentraciones 3.2 y 5.9 mM fueron superiores a las obtenidas para el 2,4-D en este estudio, logrando más del 90% de degradación del alaclor [130]. Esta superioridad podría deberse a la potencia de trabajo (100 W) utilizada en su estudio, la cual fue muy a las utilizadas en el nuestro.

3.2.2.3 Intensificación de la degradación ultrasónica del 2,4-D mediante la adición del reactivo de Fenton.

La Tabla 3.4 muestra los resultados de la degradación y mineralización del 2,4-D después de 10 minutos de reacción, a la frecuencia 862 kHz y la potencia de 30.6 W. Las concentraciones de Fe(II) y H_2O_2 se variaron entre 0.21 y 0.84 mM y 3.4 y 8.5 mM respectivamente, siguiendo un diseño experimental 3^2 (filas 5-13).

Tabla 3.4. Degradación y mineralización del 2,4-D mediante la combinación del ultrasonido y el reactivo de Fenton. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, F = 862 kHz, P = 30.6 W, t = 20 min

Número de fila	Concentración de H_2O_2, mM	Concentración de Fe(II) ($FeSO_4x7H_2O$), mM	H_2O_2/Fe(II)	Degradación, %	Mineralización, %
1	0	0	0	2.3	0.6
2	8.5	0	-	5.3	1.4
3*	8.5	0	-	2.9	0
4*	8.5	0.84	10	100	24.6 ± 0.5
5	3.4		16	100	60.7
6	5.9	0.21	28	100	62.5
7	8.5		40	100	58.6
8	3.4		7	100	56.8
9	5.9	0.48	12	100	58.3 ± 0.9
10	8.5		17	100	53.9
11	3.4		4	100	53.7
12	5.9	0.84	7	100	55.9
13	8.5		10	100	50.9

* experimentos sin radiación US

Para todas las condiciones estudiadas, la adición del reactivo de Fenton resultó en la degradación total del plaguicida, y la mineralización fue mayor al 50%, siendo estos resultados superiores a los obtenidos en el ultrasonido solo (fila 1), el ultrasonido con peróxido de hidrógeno (segunda fila), el peróxido de hidrógeno solo (tercera fila) y el proceso Fenton solo (cuarta fila). En el rango estudiado, la mejor mineralización (62.5%) se obtuvo para 5.9 mM de H_2O_2 y 0.21 mM de Fe(II). Estos valores coinciden con los valores óptimos obtenidos en el proceso radio/Fenton. Es importante señalar que la concentración óptima de H_2O_2 disminuyó de 11.9 mM para el proceso US/H_2O_2 a 5.9 mM para el proceso Fenton.

A pesar de que el proceso ultrasonoro solo, y su combinación con peróxido de hidrógeno, arrojó resultados inferiores a los reportados por otros autores en la degradación de los plaguicidas isoproturon, atrazina y alaclor [126, 129, 130, 136, 137], el proceso sono-Fenton logró mejores resultados que los reportados por Bagal y colaboradores [130], Wang y colaboradores [45] y Papoutsakis y colaboradores [25]. Todo esto a pesar de que en todos los casos las potencias ultrasonoras utilizadas por estos autores fueron muy superiores a las utilizadas en esta investigación, lo que reafirma el importante rol jugado por el reactivo de Fenton y las ventajas de combinar este tipo de procesos con este oxidante. Bagal y colaboradores (20 kHz y 100 W) estudiaron la degradación del alaclor mediante el proceso sono-Fenton logrando el 100% de degradación del plaguicida solamente para dos de las condiciones estudiadas [130]. Igualmente Wang y colaboradores (20 kHz y 100 W) obtuvieron la conversión total del alaclor para dos de las condiciones investigadas y reportando como mayor mineralización un 47% en una hora de reacción [133]. En el caso de Papoutsakis y colaboradores (400 kHz y 450 W), solamente obtuvieron 40%

de degradación en 5 horas de reacción, al estudiar la eliminación del diuron mediante el proceso sono-Fenton [25].

Realizando un análisis de regresión (Tabla I6, Anexo I) con los resultados del diseño experimental, se obtuvo el modelo matemático (ecuación VIII) que describe la mineralización del 2,4-D (X_{TOC}) (20 min) a la frecuencia de 862 kHz y potencia de 30.6 W, en función de las concentraciones de H_2O_2 y Fe(II).

$$X_{TOC} = 53.4 + 5.2[H_2O_2] - 24.5[Fe(II)] - 0.5[H_2O_2]^2 + 12.6[Fe(II)]^2 \quad \text{(VIII)}$$

donde [Fe(II)] y [H_2O_2] son las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno respectivamente. El modelo describe adecuadamente los resultados experimentales, lo que se evidencia en el análisis de varianza (Tabla I7, Anexo I). Para este modelo el coeficiente de correlación fue 99.2%, que corresponde a un buen ajuste del modelo, para los rangos de [H_2O_2] = 3.4-8.5 mM, [Fe(II)] = 0.21-0.84 mM. Para un valor significación de 0.1 (P-value < 0.1), el parámetro [Fe(II)]x[H_2O_2] no resultó significativo.

La Figura 3.13 muestra la superficie de respuesta y las curvas de isolíneas correspondientes al polinomio de segundo orden mostrado anteriormente.

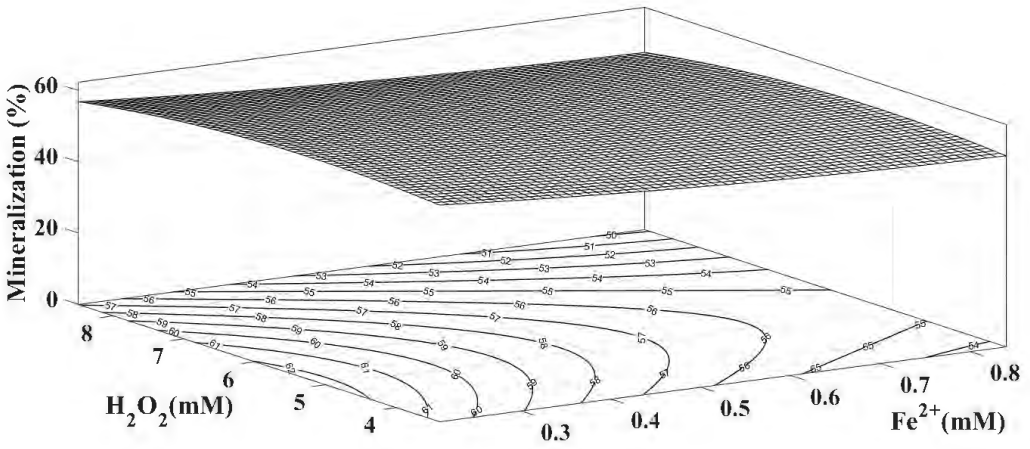


Figura 3.13. Superficie de respuesta y curvas de isolíneas para la mineralización del 2,4-D durante el proceso US-Fenton. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, F = 862 kHz, P = 30.6 W, pH_0 = 2.6, t = 20 min

Se puede observar que los mayores valores de mineralización se obtienen para el rango entre 3.5 y 6 mM de peróxido de hidrógeno aproximadamente y 0.2 mM de hierro, con un máximo de 62.5% paras las concentraciones de peróxido de hidrógeno y Fe(II) de 5.9 y 0.2 mM resultando en una proporción [H_2O_2]/[Fe(II)] de 29.5.

3.2.2.4 Conclusiones parciales

La radiación ultrasónica resultó ser un proceso poco eficiente en la eliminación del plaguicida 2,4-D. El proceso resultó ser dependiente de la frecuencia y potencia ultrasónicas, obteniéndose los mayores valores de degradación y mineralización (16.3% ± 0.8 y 4.9% ± 0.2 respectivamente) a la frecuencia de 862 kHz y la potencia de 30.6 W en 120 minutos. El proceso se intensificó al combinarlo con el peróxido de hidrógeno, obteniéndose la mayor conversión a la concentración de 11.9 mM, con 24.7% ± 0.9 de degradación y 11.2% ± 0.5 de mineralización en 60 minutos. El proceso sono-Fenton fue el más eficiente de todos los sono-procesos, logrando para todas las condiciones estudiadas el 100% de degradación del plaguicida y valores de mineralización superiores al 50%. Las concentraciones óptimas de H_2O_2 y Fe(II) fueron 5.9 mM y 0.21 mM respectivamente, alcanzando una mineralización de 62.5% en 20 minutos de reacción.

3.2.3 Radiación ultravioleta.

Los resultados mostrados en este epígrafe fueron publicados en la revista “Journal of Environmental Chemical Engineering” en el año 2018, en el artículo titulado “Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photoFenton oxidation” (Anexo M).

3.2.3.1 Influencia de algunos parámetros físicos del proceso de fotólisis.

a) Potencia de la lámpara y espectro de emisión

El espectro e intensidad de irradiación son parámetros fundamentales en la degradación fotolítica de los compuestos orgánicos. Con el objetivo de investigar estos efectos por separado, se varió la longitud de onda, utilizando la lámpara de media presión de mercurio con porta-lámpara de cuarzo y borosilicato. Según el suministrador, la LMP Hg emite del 40 al 80% de su energía en la parte UV del espectro y del 40 al 43% en el rango visible. El PL de borosilicato corta toda la radiación por debajo de 280 nm, cerca del 50% de la emisión a 310 nm, y posee total transmitancia cerca de los 355 nm.

Por otra parte, también se estudió el rendimiento de la LBP Hg. Esta lámpara posee una emisión monocromática a 254 nm. La Figura 3.14 muestra la degradación y mineralización del 2,4-D durante los experimentos de fotólisis.

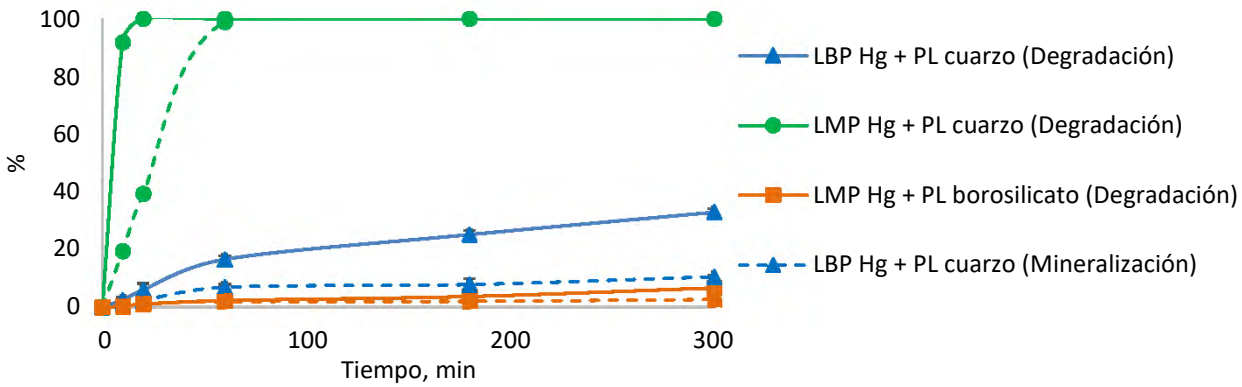


Figura 3.14. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del 2,4-D durante el proceso de fotólisis. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30°C (Tabla J1, Anexo J)

Como se observa en la figura, tanto la degradación como la mineralización poseen el mismo comportamiento, siguiendo el orden: LMP Hg + PL cuarzo >> LBP Hg + PL cuarzo >> LMP Hg + PL borosilicato. Este comportamiento puede ser explicado por el espectro de absorbancia de la molécula (Figura J1, Anexo J), la cual tiene sus máximos a los 201.5, 229.5 y 283.5 nm y por las diferencias de intensidad de irradiación de las lámparas. En las mejores condiciones, el 2,4-D se degradó totalmente en 10 minutos y la mineralización total se alcanzó después de una hora de reacción. Los resultados obtenidos con la LBP Hg (con el PL de cuarzo) fueron consistentes con los obtenidos por otros autores para la misma molécula en condiciones similares [95, 147, 198-200].

La Tabla 3.5 muestra las constantes cinéticas de pseudo primer orden calculadas para la degradación del 2,4-D mediante la fotólisis al variar las longitudes de ondas y la potencia de las lámparas. En otros estudios de degradación fotolítica del 2,4-D, utilizando lámparas similares a la LBP Hg utilizada en esta investigación, las constantes cinéticas de pseudo primer orden reportadas se encuentran en el rango 8.3-8.5×10^{-5} s^{-1} [147, 199], el cual es muy cercano al valor obtenido en nuestro caso para dicha lámpara.

Tabla 3.5. Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la degradación fotolítica del 2,4-D . $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, pH_0 = 3.5

Lámpara	Porta-Lámpara	k, 2.4-D (s^{-1})	R^2
LBP Hg	Cuarzo	6.0×10^{-5}	0.97
LMP Hg	Cuarzo	1.1×10^{-2}	0.99
LMP Hg	Borosilicato	6.0×10^{-6}	0.98

3.2.3.2 Intensificación del proceso de fotólisis del 2,4-D mediante la adición de peróxido de hidrógeno.

La intensificación del proceso de fotólisis por la adición del peróxido de hidrógeno ha sido reportada por varios autores [46, 139]. Por otra parte, un exceso de H_2O_2 podría resultar perjudicial debido a que este podría competir con el contaminante por los radicales hidroxilo según la reacción 1.8. Con el objetivo de estudiar el efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en el proceso UV/H_2O_2 se llevó a cabo un grupo de experimentos con la LBP Hg y el PL de cuarzo. Se aplicaron diferentes concentraciones de H_2O_2, variándose entre 3.4 y 11.9 mM, correspondientes a de 2 a 7 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización total según la reacción 2.1. Como se puede apreciar en la Figura 3.15, la adición de H_2O_2 aumentó la mineralización del 2,4-D, alcanzando más del 98% en cinco horas, para la concentración óptima de 8.5 mM.

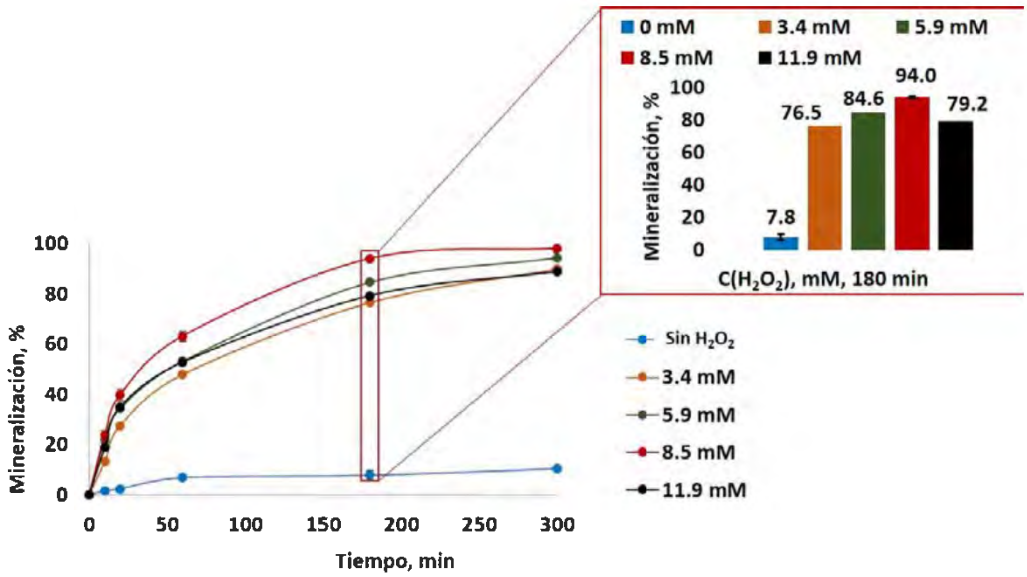


Figura 3.15. Influencia de la adición del H_2O_2 en la mineralización del 2,4-D durante el proceso de fotólisis. [2,4-D]$_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, pH$_0$ = 3.5, T = 30°C (Tabla J2, Anexo J)

A pesar de que el efecto de la variación de la concentración inicial de H_2O_2 no fue muy significativo en el rango estudiado, se pudo observar una disminución de la mineralización para la mayor concentración, lo que podría explicarse por el papel de captor de radicales del H_2O_2 ya analizado en los procesos anteriores. La oxidación del 2,4-D por los radicales OH• presenta una constante de velocidad de reacción a temperatura ambiente de 5.1×10^9 L.mol^{-1}s^{-1} [147], la cual es mucho mayor que la reportada para la reacción entre el H_2O_2 y el OH• (reacción 1.8): $(1.7\text{-}4.5)\times10^7$ L.mol^{-1}s^{-1} [68]. Sin embargo, para la mayor concentración de H_2O_2 (11.9 mM *vs.* 0.11 mM de 2,4-D), las velocidades de las dos reacciones se hacen comparables, resultando en un efecto competitivo de ambas especies por los radicales hidroxilo [68].

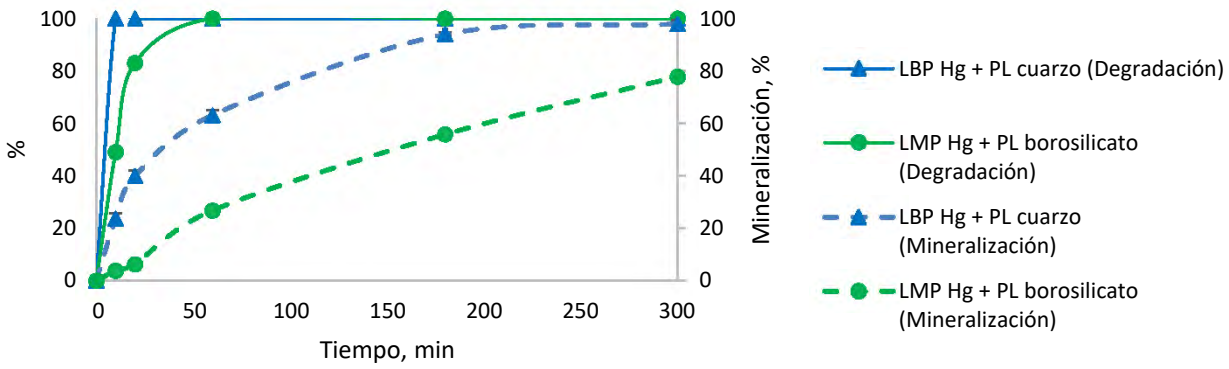


Figura 3.16. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del 2,4-D durante el proceso UV/H_2O_2. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, pH_0 = 3.5, T = 30°C (Tabla J3, Anexo J)

El efecto del espectro de irradiación y la potencia de la lámpara también se estudió para la combinación UV/H_2O_2. La Figura 3.16 compara los perfiles de degradación y mineralización obtenidos con la LBP Hg y el PL de cuarzo con los alcanzados con la LMP Hg y el PL de borosilicato.
Como se puede apreciar, a pesar de la gran potencia de la lámpara MP, se observó una menor eliminación del 2,4-D para las longitudes de onda superiores a 280 nm, lo cual se debe a la baja absorbancia del H_2O_2 en el rango visible [201].

3.2.3.3 Intensificación de la degradación fotolítica del 2,4-D mediante la adición del reactivo de Fenton.

El efecto sinérgico entre la irradiación UV y el reactivo de Fenton ha sido reportado en varios estudios [141, 168]. Teniendo en cuenta que uno de los mecanismos de activación de este proceso, la foto-reducción del hierro férrico, puede iniciarse en el rango visible, se puede esperar un efecto beneficioso en una zona mucho mayor del espectro de irradiación que en el proceso UV/H_2O_2. Por lo tanto, la influencia de la fuente de luz se evaluó primero, utilizando la concentración óptima de oxidante encontrada previamente y una concentración de sal ferrosa correspondiente a la relación molar $[H_2O_2]/[Fe(II)]$ de 10.

a) Efecto del espectro de emisión y la potencia de la lámpara

Al igual que en los procesos anteriores, se evaluaron varias lámparas, incluyendo esta vez la LXe-Arc, la cual imita la radiación solar debido a su espectro de emisión en el rango UVA-Vis (λ = 360-740 nm).

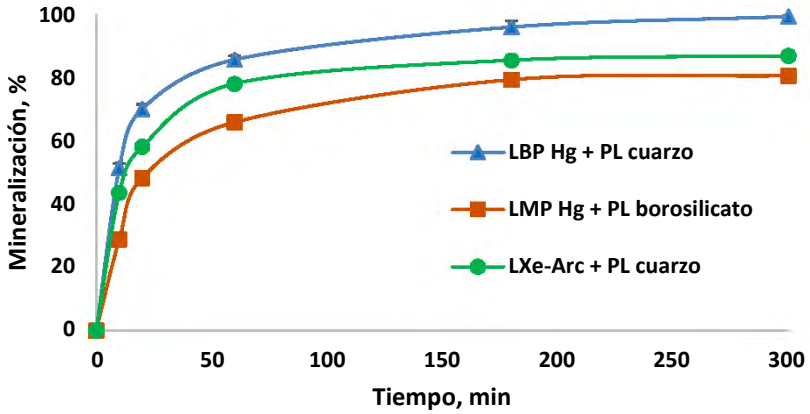


Figura 3.17. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del 2,4-D durante el proceso foto-Fenton. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, [Fe(II)] = 0.84 mM, pH_0 = 2.6, T = 30°C (Tabla J4, Anexo J)

Para las tres lámparas el 2,4-D se degradó en los primeros 10 minutos de reacción. La mineralización (Figura 3.17) siguió el orden: LBP Hg + PL cuarzo > LXe-Arc + PL cuarzo > LMP Hg + PL borosilicato. Sin embargo, la diferencia observada entre la LBP Hg + PL cuarzo y LMP Hg + PL borosilicato fue mucho menor que en el caso del proceso UV/ H_2O_2. Por otra parte, la LXe-Arc logró una activación del reactivo de Fenton similar a la obtenida con la LBP Hg aumentando las perspectivas del uso de la radiación solar como sustituta de las lámparas UV, lo que hace más económicos estos procesos. También es válido señalar que a pesar de la baja potencia de la LXe-arc y su espectro de emisión similar a la LMP Hg con PL de borosilicato, esta fue más eficiente que la última.

b) Efecto del tipo de catalizador utilizado, foto-Fenton homogéneo vs. foto-Fenton heterogéneo

Al igual que en el proceso Fenton, para el proceso foto-Fenton se realizó un grupo de experimentos donde se evaluó el tipo de catalizador utilizado. De igual forma se evaluaron como fuentes de hierro el $FeSO_4x7H_2O$ como catalizador homogéneo y la zeolita ZSM-5 dopada con hierro como catalizador heterogéneo. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 3.18, la que muestra además los resultados del proceso UV/H_2O_2 (C(H_2O_2) = 8.5 mM) a fin de comparar con la reacción de Fenton.

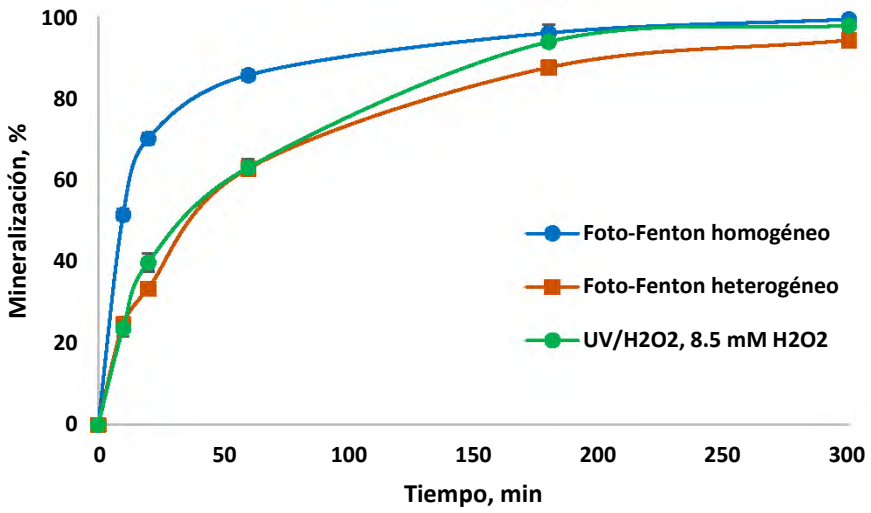


Figura 3.18. Mineralización del 2,4-D mediante los procesos Fenton homogéneo* y heterogéneo** . Lámpara LBP Hg y porta-lámpara de cuarzo. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, T = 30°C, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, $[Fe(II)]_0$* = 0.84 mM, [Fe-zeolita]$_0$** = 1 g.L^{-1} ($[Fe_{total}]$ = 0.84 mM), *pH_0 = 2.6, **pH_0 = 3.5 (Tabla J5, Anexo J)

Como se observa en la figura, al igual que en el caso del proceso Fenton, los mejores resultados se obtienen para el proceso homogéneo. El proceso heterogéneo alcanzó un 94% de mineralización en 5 horas de reacción, pero este no difiere esencialmente del resultado obtenido para el proceso UV/H_2O_2, por lo que se puede deducir que no existe una contribución significativa del catalizador heterogéneo.

c) Efecto de la concentración inicial del contaminante y la composición de la matriz

Con el objetivo de investigar la eficiencia del proceso foto-Fenton homogéneo en una aplicación real, se realizaron una serie de experimentos a escala de laboratorio utilizando una matriz de agua residual y variando la concentración inicial del 2,4-D. El agua utilizada (efluente A) se tomó a la salida de una planta municipal de tratamiento de residuales ubicada en la localidad de Nailloux (Francia). Las propiedades físico-químicas de esta agua aparecen en la Tabla 2.6 (epígrafe 2.3.5.1). La Figura 3.19 compara los perfiles de mineralización durante la reacción de foto-Fenton homogéneo para dos concentraciones iniciales de 2,4-D: 5 y 25 mg.L^{-1}. Los resultados correspondientes al agua desionizada (con las mismas concentraciones) se muestran con el objetivo de evaluar un posible efecto de la matriz. En primer lugar, se debe mencionar que para todas las condiciones estudiadas se obtuvo el 100% de degradación del contaminante en los primeros 10 minutos de reacción. Como se puede observar en la Figura 3.19, para la concentración de 25 mg.L^{-1} se obtuvieron velocidades iniciales de mineralización similares en ambas matrices, sin embargo, después de 5 horas de reacción se obtuvo una mineralización total en el agua desionizada, mientras que para el agua residual solamente se obtuvo un 88.1% ± 2.3. Una posible explicación para este comportamiento podría ser la presencia de otros compuestos refractarios en la matriz de agua residual. Por otro lado, la reducción de la concentración inicial del plaguicida por

un factor 5 no modificó grandemente el comportamiento de la mineralización del mismo en agua residual, sin embargo, en el agua desionizada se obtuvo inicialmente una mayor mineralización (81.1% ± 1.6 contra 71.2% en 20 minutos) para la menor concentración. Este comportamiento obtenido en el agua desionizada coincide con los reportados por otros autores en diferentes procesos radicalarios [198, 202].

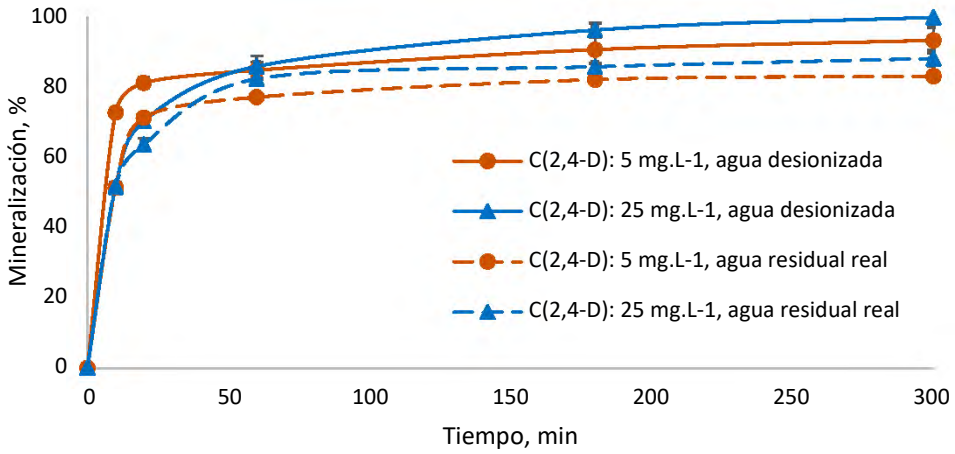


Figura 3.19. Influencia de la concentración inicial del 2,4-D y la composición de la matriz en la mineralización del 2,4-D durante el proceso foto-Fenton. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, [Fe(II)] = 0.84 mM, pH_0 = 2.6, T = 30°C (Tabla J6, Anexo J)

d) Optimización de la concentración de los reactivos de Fenton

La Tabla 3.6 muestra los resultados de la foto-oxidación del 2,4-D en agua desionizada después de 10 minutos de reacción, utilizando la lámpara BP con el porta-lámpara de cuarzo. Las concentraciones de Fe(II) y H_2O_2 se variaron siguiendo un diseño experimental 3^2 (filas 4-12).

Para todas las condiciones estudiadas, la adición del reactivo de Fenton resultó en la degradación total del plaguicida, y la mineralización fue mayor al 50%, siendo estos resultados superiores a los obtenidos en la fotólisis (fila 1 en la Tabla 3.6), la fotólisis con peróxido de hidrógeno (Fila 2) y en el proceso Fenton solo (fila 3). En el rango estudiado inicialmente, la mejor mineralización (84.1%) se obtuvo para 3.4 mM de H_2O_2 y 0.21 mM de Fe(II), siendo estas concentraciones las más bajas del diseño experimental. Debido a esto, se realizaron otros dos experimentos disminuyendo la concentración de hierro para la mejor concentración de H_2O_2. Los resultados de estos experimentos se exponen en las filas 13 y 14 de la Tabla 3.6, y muestran que una concentración de hierro por debajo de los 0.14 mM ofrece mejores resultados. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos podemos decir entonces que la concentración óptima de Fe(II) en el proceso foto-Fenton es 0.08 mM, pues con una cantidad menor de hierro, logra prácticamente la misma mineralización que la concentración 0.14 mM. Por otra parte, se debe señalar que el uso del catalizador Fe(II) disminuyó la concentración óptima de H_2O_2 en un factor 2.5 respecto al proceso UV/H_2O_2.

Tabla 3.6. Efecto de la concentración inicial del reactivo de Fenton (Fe(II)/H_2O_2) en la degradación y mineralización del 2,4-D mediante el proceso foto-Fenton. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, pH_0 = 2.6 para los procesos Fenton, t = 10 min

Número de fila	Concentración de H_2O_2, mM	Concentración de Fe(II) ($FeSO_4x7H_2O$), mM	H_2O_2/Fe(II)	Degradación, %	Mineralización, %
1	0	0	0	2.5 ± 0.9	1.6 ± 0.7
2	8.5	0	0	100	23.7 ± 2.0
3*	8.5	0.84	10	100	20.9 ± 1.0
4	3.4		16	100	84.1
5	5.9	0.21	28	100	83.5
6	8.5		40	100	83.6
7	3.4		7	100	80.8
8	5.9	0.48	12	100	82.3 ± 0.2
9	8.5		17	100	71.7
10	3.4		4	100	71.1
11	5.9	0.84	7	100	60.8
12	8.5		10	100	52.1
13	3.4	0.14	24	100	90.9
14	3.4	0.08	40	100	90.3

*experimentos sin radiación UV

Después de un análisis de regresión múltiple de los resultados (Tabla J7, Anexo J), se obtuvo un modelo matemático (Ecuación IX) que describe la mineralización del 2,4-D después de 10 minutos de foto-oxidación, en función de las concentraciones de H_2O_2 y Fe(II).

$$X_{TOC} = 90.5 - 3.9[H_2O_2] \times [Fe(II)] - 13.3[Fe(II)]^2 \quad \text{(IX)}$$

El modelo describe adecuadamente los resultados experimentales, para los rangos de $[H_2O_2]$ = 3.4-8.5 mM, [Fe(II)] = 0.21-0.84 mM, lo que se evidencia en el análisis de varianza mostrado en la Tabla J8, Anexo J. Para este modelo el coeficiente de correlación fue 93.7%. Para un valor significación de 0.1 (P-value < 0.1), solamente las combinaciones H_2O_2×Fe(II) y $[Fe(II)]^2$ resultaron parámetros significativos en el modelo, donde la interacción H_2O_2×Fe(II) mostró el efecto más importante en la mineralización del 2,4-D.

La Figura 3.20 muestra la superficie de respuesta y las curvas de isolíneas correspondientes al polinomio de segundo orden mostrado anteriormente. Se puede observar en la figura que la mineralización del plaguicida es mayor al 80% en el rango de 3.4 a 8.5 mM de H_2O_2 y 0.2 a 0.3 mM de hierro, a partir del cual esta decrece con el aumento de las concentraciones de los reactivos. Las concentraciones óptimas de los reactivos H_2O_2/Fe(II) de este proceso (3.4 mM de H_2O_2 y 0.08 mM de Fe(II)) resultaron menores que las obtenidas en los procesos radio-Fenton y sono-Fenton (5.9 mM de H_2O_2 y 0.21 mM de Fe(II)). De igual forma, si observamos la figura podemos ver que no existe un valor óptimo de peróxido de hidrógeno, la degradación del plaguicida disminuye con el

aumento de la concentración del oxidante. Este efecto negativo del peróxido no fue observado en los procesos radio-Fenton y sono-Fenton, donde se obtuvo un valor óptimo de la concentración de H_2O_2 a 5.9 mM.

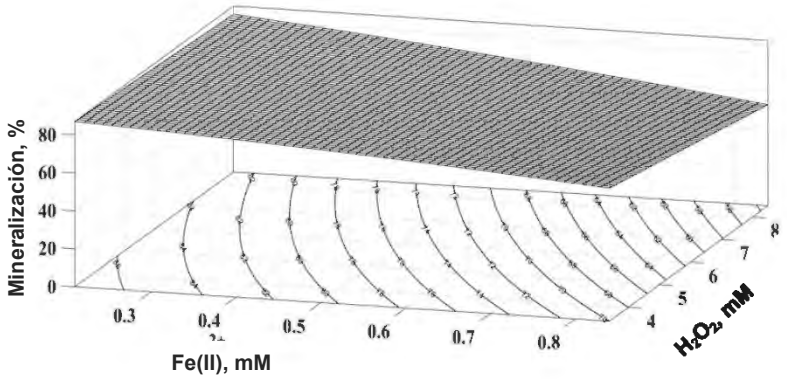


Figura 3.20. Superficie de respuesta y curvas de isolíneas para la mineralización del 2,4-D durante el proceso foto-Fenton. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, pH_0 = 2.6, T = 30°C

3.2.3.4 Conclusiones parciales

La fotólisis resultó ser un proceso muy eficiente en la degradación del 2,4-D, logrando la conversión total del plaguicida en 10 minutos de reacción y la mineralización casi total en una hora, al utilizar la lámpara LMP Hg. Este proceso resultó ser dependiente de la potencia de la lámpara y su espectro de emisión. Al intensificar el proceso con H_2O_2, utilizando la LBP Hg, tanto la degradación como la mineralización del plaguicida aumentaron al aumentar la dosis del oxidante hasta la concentración de 8.5 mM, a partir de la cual la mineralización sufre una pequeña disminución. El reactivo de Fenton también mejoró el desempeño de la LBP Hg, aumentando la mineralización del 2,4-D de 2.4 ± 1.0 (UV solo) a 90.3 en 20 minutos. Las concentraciones óptimas del reactivo de Fenton resultaron 3.4 mM de H_2O_2 y 0.08 mM de Fe(II).

3.2.4 Combinación de los procesos UV/O_3

Como se ha podido apreciar a lo largo de este trabajo, tanto los foto-procesos como los procesos basados en la ozonización han mostrado buenos resultados en la degradación y mineralización del plaguicida 2,4-D. Sin embargo, uno de los problemas principales que presentan los PAOs son los largos tiempos de reacción, lo que genera altos costos. Con el objetivo de disminuir los tiempos de aplicación de estos procesos, una de las posibles opciones es la combinación de procesos y su intensificación con oxidantes y catalizadores [86], lo que ya ha sido demostrado anteriormente. En este caso nos hemos propuesto evaluar las combinaciones fotólisis y ozonización (UV/O_3), fotólisis y ozonización intensificada con peróxido de hidrógeno (UV/O_3/H_2O_2) y fotólisis y ozonización utilizando el catalizador Fe(II) (UV/O_3/Fe(II)).

Como se explicó en el capítulo de materiales y métodos (epígrafe 2.3.6), los procesos de fotólisis y ozonización se repitieron en la nueva instalación creada para estos experimentos, con el objetivo de establecer comparaciones en igualdad de condiciones operacionales.

La Figura 3.21 muestra los resultados obtenidos en la mineralización del 2,4-D mediante la combinación UV/O_3. La combinación de los procesos condujo a un aumento significativo de la mineralización del 2,4-D obteniéndose un 83.3% de mineralización en 1 hora de reacción. Este resultado fue muy superior a los obtenidos para los procesos de fotólisis y ozonización de forma independiente, los que lograron solamente un 7%, y 33.2% respectivamente (para la misma configuración del reactor). Esto demuestra la existencia de una sinergia en la combinación de los procesos donde la descomposición del ozono se vio favorecida en presencia de la radiación ultravioleta. En un estudio similar, Piera y colaboradores [203] investigaron la degradación del 2,4-D mediante la combinación UV/O_3. Sin embargo, su estudio, a diferencia del nuestro, no arrojó diferencias significativas en la degradación del plaguicida al utilizar los procesos solos o de manera combinada. Este comportamiento se le atribuyó a la naturaleza de la fuente de irradiación UV utilizada en su estudio: una lámpara fluorescente de 6 W con un espectro de irradiación entre los 300-420 nm. En su caso, la energía de los fotones generados por su fuente de luz no fue suficiente para lograr la activación directa del ozono. No obstante, otros estudios muestran la eficacia de esta combinación en la degradación de otros contaminantes. Tal es el caso del estudio de la degradación de la N-nitrosopirrolidina [86].

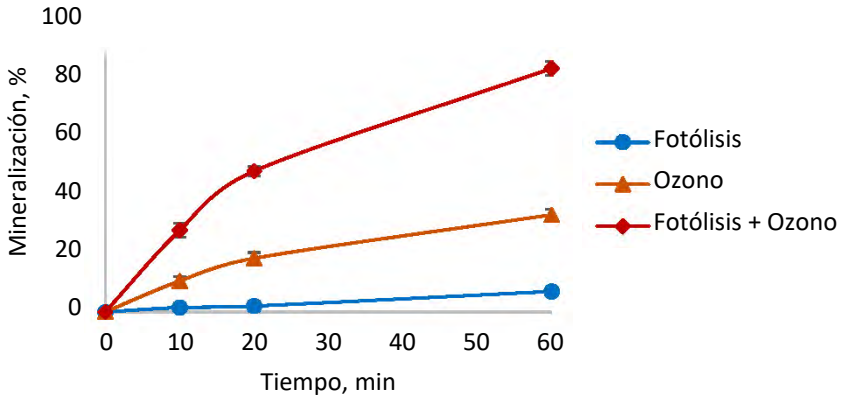


Figura 3.21. Efecto de la combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D (Reactor 2). $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, pH_0 = 3.5, V_{agit} = 100 min^{-1}, T = 30°C (Tabla K1, Anexo K)

Al estudiar la combinación UV/O_3/H_2O_2, esta también arrojó resultados muy superiores en comparación a los procesos por separados (Figura 3.22).

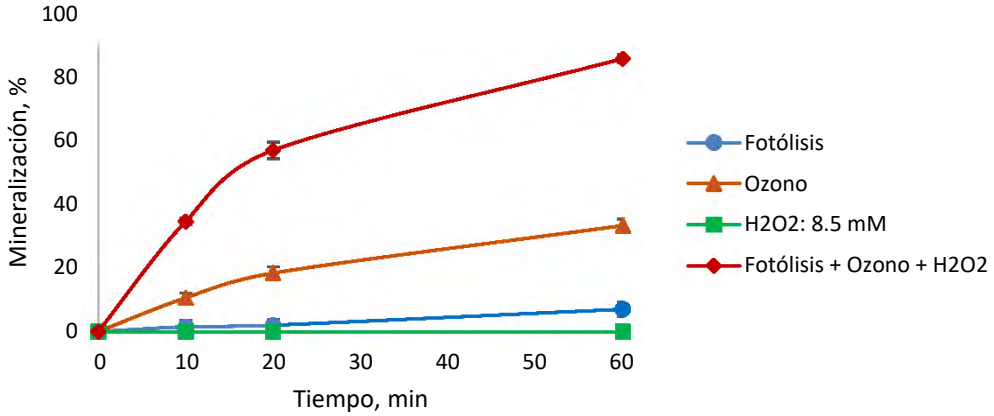


Figura 3.22. Influencia de la adición de peróxido de hidrógeno en la combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D (Reactor 2). $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, pH_0 = 3.5, V_{agit} = 100 min^{-1}, T = 30°C (Tabla K2, Anexo K)

La mineralización obtenida a 1 hora de reacción pasó de ser nula, 7% y 33.2% (H_2O_2, UV y O_3 respectivamente) a un 85.6% con la combinación UV/O_3/H_2O_2. La presencia del oxidante H_2O_2 en este caso representa un aumento de radicales hidroxilo por dos vías diferentes, por una parte tenemos su descomposición en dichos radicales en presencia de la radiación UV y por otra la producción de estos durante su reacción con el ozono (reacción 3.1).

Por último, al adicionar el catalizador homogéneo de Fe(II) (Figura 3.23), también se obtuvieron resultados superiores de la combinación respecto a los procesos por separados.

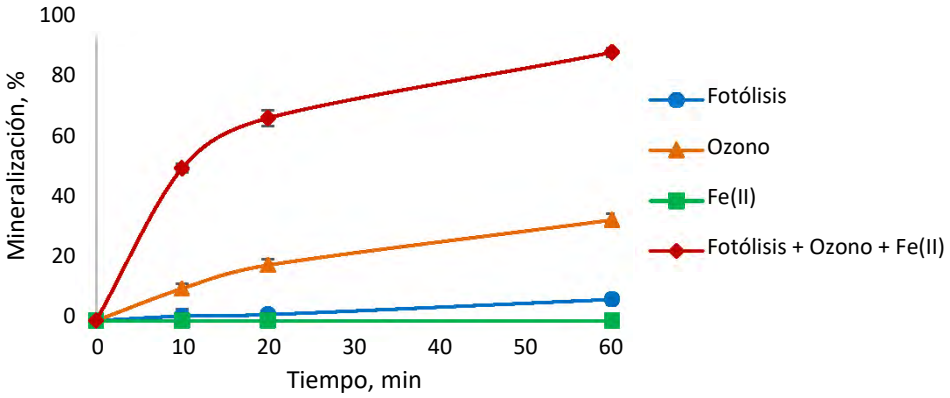


Figura 3.23. Influencia de la adición del catalizador Fe(II) en la combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D (Reactor 2). $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, $[Fe(II)]_0$ = 0.8 mM, pH_0 = 3.5, V_{agit} = 100 min^{-1}, T = 30°C (Tabla K3, Anexo K)

En este caso, la presencia del catalizador Fe(II) favorece la descomposición del ozono en radicales hidroxilo pasando a Fe(III), el cual a su vez se reduce nuevamente a Fe(II) en presencia de la luz UV cerrando el ciclo y produciendo más radicales OH• (reacciones 3.3-3.5).

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2 \quad (3.3)$$

$$FeO^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + OH\bullet + OH^- \quad (3.4)$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH\bullet + H^+ \quad (3.5)$$

Piera y colaboradores [203] en su estudio, igualmente evaluaron la combinación de los procesos UV/O_3/TiO_2 y UV/O_3/Fe(II) para la degradación del 2,4-D. Como resultado obtuvieron que el proceso más eficiente entre los estudiados fue el UV/O_3/Fe(II), demostrando de esta forma la superioridad del catalizador de hierro sobre los catalizadores de TiO_2 y el importante papel jugado por el Fe(II) en la generación de radicales hidroxilo al ser combinado con el ozono. En su investigación, al utilizar 1 mM de Fe(II), con una lámpara fluorescente de 6 W (λ = 300-420 nm) y a un flujo de ozono de similar al utilizado en nuestra investigación, obtuvieron aproximadamente un 90% de mineralización en 1 hora de reacción. Este resultado es ligeramente superior al nuestro (86%), lo que podría deberse a las diferencias entre los espectros de emisión entre las lámparas utilizadas, pues una parte de la reducción del Fe(III) a Fe(II) ocurre en el espectro UVA-Vis.

Finalmente, si comparamos los tres procesos combinados entre sí (Figura 3.24) podemos ver cómo tanto la intensificación con peróxido de hidrógeno como la adición del catalizador Fe(II) mejoraron la eficiencia de la combinación entre los procesos de fotólisis y la ozonización. A pesar de que a 1 hora de reacción esta mejora es poco significativa, si centramos la atención a los 20 minutos podemos ver como la mineralización aumentó de 48.2% para el proceso UV/O_3 a 66.9% para el proceso UV/O_3/Fe(II).

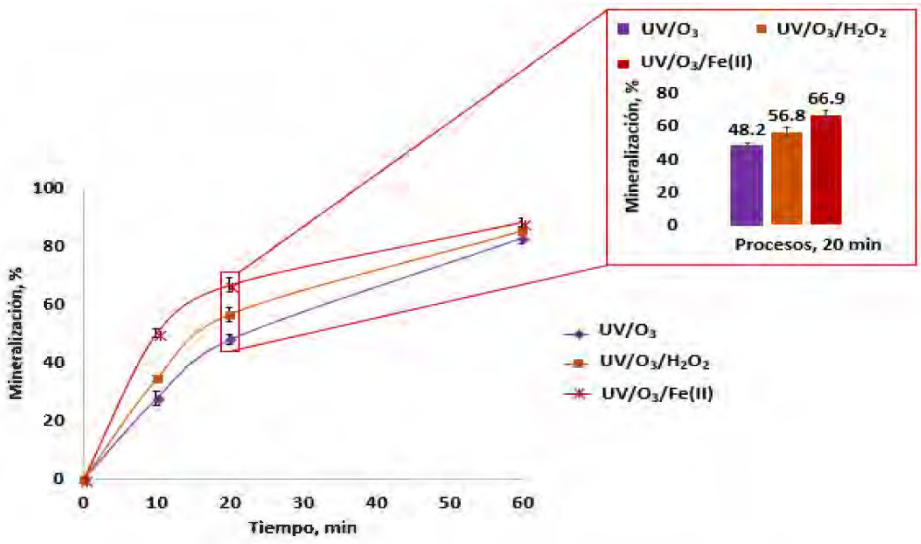


Figura 3.24. Combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D (Reactor 2). [2,4-D]$_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, [O_3]$_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, [Fe(II)]$_0$ = 0.84 mM, pH$_0$ = 3.5, V_{agit} = 100 min^{-1}, T = 30°C (Tabla K4, Anexo K)

3.3 Comparación de los procesos avanzados de oxidación en estudio

Una vez finalizada la etapa de evaluación de los procesos a escala de laboratorio y las pruebas de concepto, se realizó un estudio de factibilidad técnica, cuya primera etapa consistió en la comparación de los resultados obtenidos para cada uno de dichos procesos. La comparación se desarrolló sobre la base de cuatro criterios comparativos. En primer lugar, se utilizó la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden (ecuación X) como criterio de eficiencia química de los procesos. Dicha constante se calculó para la velocidad de degradación del COT y no del contaminante, teniendo en cuenta que para la mayoría de los procesos se obtuvo la degradación total del mismo en los primeros 10 minutos de reacción.

$$\frac{COT}{COT_0} = e^{-kt} \qquad \text{(X)}$$

donde COT y COT_0 son las concentraciones iniciales y finales de carbono orgánico total, k es la constante cinética y t el tiempo.

Para evaluar la eficiencia energética, se utilizó el criterio eficiencia energética por orden (EE/O), propuesto por Bolton y Carter [139]. Este se calculó para la degradación (EE/O_D, ecuación III) y la mineralización (EE/O_M, ecuación IV). La determinación de este último tuvo como objetivo tener en cuenta la eficiencia en la mineralización puesto que constituye un parámetro más real que evalúa no solo la degradación del contaminante sino también la de todos los compuestos orgánicos, que incluye los productos de degradación, presentes en el proceso. Para calcular estos parámetros se tuvo en cuenta el consumo eléctrico total de los procesos, es decir, además del consumo de las fuentes de energía principales (lámparas, irradiador, ozonizador, generador de US), se trabajó con los consumos del resto de equipos consumidores (agitadores, bombas peristáltica y equipos similares), sin los cuales no hubiese sido posible realizar dichos experimentos.

Por último, y para ofrecer una idea de intensificación de procesos, se utilizó el factor de sinergia como último criterio de comparación. Este queda definido en la ecuación X definida por Papoutsakis y colaboradores [25]. En su estudio, los autores utilizaron para el cálculo las velocidades de degradación del contaminante, mientras que en nuestra investigación utilizaremos las velocidades de degradación del COT debido a la eliminación total del 2,4-D en 10 minutos de reacción.

$$FS = \frac{k_{combinación}}{\sum_i k_{proceso\ solo\ _i}} \qquad \text{(X)}$$

donde FS sería el factor de sinergia y r sería la constante de velocidad aparente de degradación del COT del proceso solo o combinado. De esta forma los valores de FS iguales o menores que 1 sugerirían la ausencia de sinergia y los valores FS > 1 una sinergia positiva.

En la Tabla 3.7 se muestra un resumen de los diferentes criterios de comparación calculados para los diferentes procesos estudiados.

Los resultados mostrados en la tabla se refieren a 1 hora de reacción con el fin de tomar un tiempo en el que existieran datos disponibles para todos los procesos. No obstante, para la radiación gamma, por las características del proceso, los resultados se corresponden a 3.5 minutos de reacción. En el caso del proceso foto-Fenton los resultados son los obtenidos a 10 minutos, debido a que el diseño experimental llevado a cabo para determinar las mejores condiciones de dicho proceso se realizó a ese tiempo. De igual forma al comparar los procesos UV/O_3, UV/O_3/H_2O_2 y UV/O_3/Fe(II), se debe tener en cuenta que estos procesos fueron realizados en una instalación experimental diferente al resto de los procesos que involucran la radiación UV y la ozonización en esta tabla. En la instalación experimental donde se analizaron los procesos combinados, las condiciones de irradiación y burbujeo de gas son menos eficientes que en la instalación donde se realizaron los procesos independientes.

Tabla 3.7. Comparación de diferentes PAOs aplicados al 2,4-D, t = 60 min (excepto para todos los experimentos de radiólisis en la cual se alcanza la dosis de 250 Gy en solamente 3.5 minutos y el foto-Fenton que se realizó en 10 minutos)

Proceso	pH	C(H_2O_2) (mM)	C(Fe(II)) (mM)	k_{COT}, s^{-1}	EE/O_D ($kWh.L^{-1}$)	EE/O_M ($kWh.L^{-1}$)	FS
Fenton Homogéneo	2.6	8.5	0.84	$2.0x10^{-4}$	0.0046	0.46	-
Fenton Heterogéneo	3.5	8.5	0.13*	$4.0x10^{-5}$	0.29	1.11	-
Ozonización**	12	-	-	$3.0x10^{-4}$	0.011	0.29	-
O_3/H_2O_2**	3.5	5.9	-	$6.0x10^{-4}$	0.011	0.15	2
O_3/Fe(II)**	2.6	-	0.84	$8.0x10^{-4}$	0.011	0.31	2.7
Radiólisis	3.5	-	-	$7.0x10^{-5}$	0.021	0.85	-
γ/H_2O_2	3.5	5.9	-	$4.0x10^{-4}$	0.0074	0.12	5.7
γ/Fenton	2.6	5.9	0.21	$4.0x10^{-3}$	0.0003	0.064	57.1
Ultrasonido	2.6	-	-	$1.0x10^{-5}$	30.1	105.52	-
US/H_2O_2	2.6	11.9	-	$2.0x10^{-5}$	13.3	31.81	2
US/Fenton	2.6	5.9	0.21	$7.0x10^{-4}$	0.11	2.48	70
UV(LMP Hg)	3.5	-	-	$1.3x10^{-3}$	0.037	0.30	-
UV(LBP Hg)	3.5	-	-	$2.0x10^{-5}$	0.13	1.93	-
UV(LBP Hg)/H_2O_2	3.5	8.5	-	$1.7x10^{-3}$	0.0015	0.053	85
UV(LBP Hg)/Fenton	2.6	3.4	0.08	$4.0x10^{-3}$	0.0003	0.005	195

UV/O_3***	3.5	-	-	$5.0x10^{-4}$	0.0109	0.22	4.2
$UV/O_3/H_2O_2$***	3.5	8.5	-	$5.0x10^{-4}$	0.0109	0.20	4.2
$UV/O_3/Fe(II)$***	2.6	-	0.84	$6.0x10^{-4}$	0.0109	0.18	5.0

*hierro accesible, **Reactor 1, ***Reactor 2

Al observar las constantes cinéticas, podemos apreciar como en todos los casos la combinación de los procesos con oxidantes, catalizadores o entre sí, aumentó las velocidades de mineralización del contaminante, obteniéndose los mejores resultados al adicionar el reactivo de Fenton. Según este parámetro los procesos más eficientes resultaron el foto-Fenton y γ/Fenton, ambos con una k = $4.0x10^{-3}$ s^{-1}, y el menos eficiente el proceso de sonólisis con k = $1x10^{-5}$ s^{-1}.

De manera similar, si observamos los valores de los indicadores EE/O_D y EE/O_M, podemos ver como estos disminuyen considerablemente al añadir el peróxido de hidrógeno y/o el catalizador de hierro. Por ejemplo, para el proceso de ultrasonido el consumo energético asociado a la degradación, disminuye 282 veces su valor al utilizar el reactivo de Fenton. Esto demuestra la efectividad de la combinación de los PAOs con estos agentes oxidantes frente a su utilización de manera individual y como esta combinación ayuda a disminuir los altos consumos energéticos, siendo este uno de los mayores inconvenientes de la introducción de los PAOs a la industria. Los procesos más eficientes desde el punto de vista energético, según el EE/O_D resultaron ser el foto-Fenton y el radio-Fenton, ambos con un consumo energético de 0.0003 $kWh.L^{-1}$. Si tenemos en cuenta la mineralización del contaminante podemos ver como el proceso más eficiente fue el proceso foto-Fenton con un consumo de 0.005 $kWh.L^{-1}$. El proceso menos eficiente para ambos criterios resultó ser el ultrasonido con un consumo energético (EE/O_D) cien mil veces superior a los obtenidos para el radio-Fenton y el foto-Fenton. Estos altos valores podrían deberse a la poca eficiencia en la generación de la onda ultrasónica y la cavitación acústica [128], la cual ha sido una de las limitantes de que el ultrasonido no haya encontrado aún en la actualidad una amplia aplicación en el tratamiento de residuales a no ser en la esterilización de los lodos activados utilizados en los tratamientos biológicos [204, 205].

Finalmente, la combinación de los procesos con oxidantes, catalizadores o entre sí, mostró factores de sinergia superiores a 1, lo que significa que existió una sinergia positiva para todos los casos investigados. Las combinaciones más eficientes resultaron los procesos combinados con la reacción Fenton, obteniendo valores de factores de sinergia de 57.1, 70 y 195 para el γ/Fenton, el US/Fenton y el UV/Fenton respectivamente. El hecho de que estos factores de sinergia se hayan obtenido en tiempos relativamente cortos, es muy alentador desde el punto de vista de aplicación de estos procesos, pues la disminución de los tiempos de reacción disminuye el consumo energético, disminuyendo a su vez los costos del proceso.

En su estudio, Papoutsakis y colaboradores [25] estudiaron la combinación US/foto-Fenton utilizando la luz solar para la degradación del diuron. Para las mejores condiciones de trabajo los autores obtuvieron un factor de sinergia de 2.39, el cual es similar al obtenido en nuestro estudio

para las combinaciones O_3/H_2O_2, O_3/Fe(II) y US/H_2O_2, e inferior al resto de las combinaciones evaluadas en esta investigación.

Como se pudo apreciar el mejor entre todos los procesos evaluados resultó el foto-Fenton, obteniendo los mayores valores para todos los criterios de comparación establecidos. De igual forma, el proceso radio-Fenton arrojó resultados muy positivos, sobre todo si tenemos en cuenta el corto tiempo de aplicación del mismo (3.5 minutos). Por ello y en aras de tomar una decisión final acerca del proceso con el que continuar el estudio se decidió realizar un análisis más detallado de estos dos procesos desde el punto de vista de su posible aplicación a escala industrial. En primer lugar, debemos tener en cuenta que un inconveniente del proceso de radiólisis respecto a la fotólisis son los altos costos iniciales de inversión. Además, desde el punto de vista de la seguridad, la radiación gamma es un proceso más riesgoso, por lo que debe contar con un conjunto de normas y regulaciones que no serían necesarias para el proceso foto-Fenton. No obstante, una de las tendencias actuales en el tratamiento de aguas con radiación ionizante es la utilización de aceleradores de electrones, los cuales presentan ventajas sobre los irradiadores gamma desde el punto de vista de la operación y la seguridad (ver Tabla 1.4). Esto ha hecho que países desarrollados como China, Australia, Austria, Estados Unidos, Japón, Noruega, entre otros, en la actualidad utilicen los aceleradores de electrones para el tratamiento de aguas residuales industriales [206]. Otra posible aplicación de la radiación gamma para el tratamiento de aguas, en lugares donde existan plantas de irradiación, podría ser la concentración de los contaminantes en adsorbentes como carbones activados, donde una vez confinados los contaminantes, estos pueden ser llevados a la planta en periodos donde la instalación no esté comprometida con otros clientes. Este procedimiento se realizaría, sobre todo, para contaminantes altamente tóxicos y persistentes y para los cuales la radiación gamma haya mostrado buenos resultados. Estudios previos de nuestro grupo reportan resultados positivos en la concentración de contaminantes como el paracetamol, en nano partículas de carbono y su ulterior tratamiento en un irradiador gamma [207]. Por otra parte, la ventaja principal del proceso foto-Fenton, es la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente de radiación UV. Este hecho reduciría aún más el consumo energético, además de utilizar como fuente de tratamiento una fuente de energía alternativa. Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, se decidió elegir como proceso con mayores perspectivas el proceso foto-Fenton, para el cual se evaluó su eficiencia para tratar matrices de aguas reales y su escalado a nivel de banco utilizando un reactor plano de canal abierto.

3.4 Estudios de factibilidad

3.4.1 Escalado, composición de la matriz y utilización de la luz solar

Teniendo en cuenta los resultados positivos obtenidos mostrados en el epígrafe anterior para el proceso foto-Fenton y la buena activación del reactivo de Fenton con la lámpara de xenón, la cual

posee cualidades parecidas a la radiación solar, se realizó un grupo de experimentos a escala de banco (epígrafe 2.3.5.1 b), con luz solar y dos matrices diferentes (agua técnica y agua residual) para evaluar la factibilidad de este proceso en condiciones más cercanas a la realidad. El agua residual (efluente B) se tomó a la entrada de la planta de tratamiento de aguas residuales María del Carmen en La Habana, Cuba. Las propiedades físico-químicas de dicha matriz aparecen en las Tabla 2.6 (epígrafe 2.3.5.1 b).

Con el objetivo de determinar la existencia de un posible efecto matriz, se realizaron tres experimentos diferentes a esta escala. En primer lugar, se preparó la disolución utilizando el agua técnica y se adicionaron las concentraciones óptimas (CO) del reactivo de Fenton obtenidas en el diseño experimental realizado a escala de laboratorio (3.4 mM de H_2O_2 y 0.08 mM de Fe(II)). Posteriormente, se evaluó la degradación de la disolución preparada con la matriz real utilizando estas mismas concentraciones del reactivo de Fenton, y por último, dichas concentraciones se ajustaron a la demanda química de oxígeno del agua residual (COA), quedando entonces, 25.6 mM de H_2O_2 y 0.6 mM de Fe(II).

Los perfiles de degradación y mineralización en el tiempo obtenidos para las dos matrices con las dos concentraciones del reactivo de Fenton aplicadas aparecen en la Figura 3.25. Para todas las condiciones estudiadas se obtuvo más del 95% de degradación del 2,4-D en 1 hora de reacción. La eficiencia de la mineralización siguió el orden: agua técnica CO > agua residual COA > agua residual CO, donde 5 horas de reacción resultaron en un 80.1 ± 0.8, 76.0 ± 2.3 y 70.7% ± 1.8 de mineralización respectivamente. Al ajustar las concentraciones del reactivo de Fenton a la DQO del agua residual, la mineralización aumentó, acercándose a los valores para el agua técnica. Estos resultados obtenidos son mejores que los reportados en estudios previos de degradación foto-catalítica heterogénea utilizando luz solar [208] y oxidación foto-Fenton solar del 2,4-D [198].

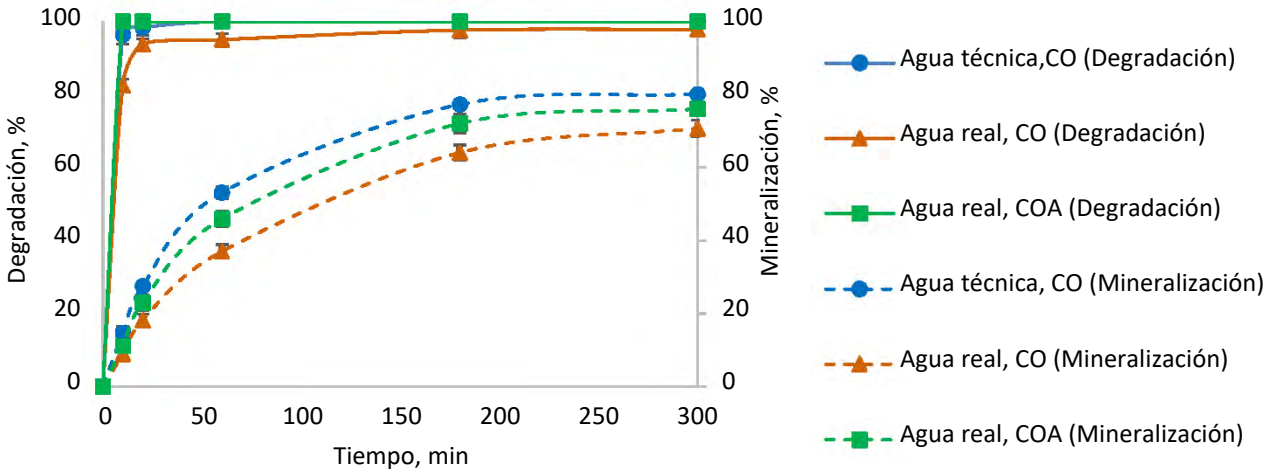


Figura 3.25. Influencia del escalado y la matriz en la mineralización del 2,4-D durante el proceso foto-Fenton con luz solar. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, pH_0 = 2.6, T = 30°C (Tabla L1, Anexo L)

Si comparamos estos resultados con los obtenidos a escala de laboratorio vemos como desde el punto de vista de la degradación el escalado arrojó resultados muy similares, con la degradación total del plaguicida en los primeros 10 minutos de reacción al utilizar las condiciones óptimas del reactivo de Fenton ajustadas a la DQO del agua residual. Sin embargo, en el caso de la mineralización, los resultados resultaron inferiores. Esta disminución de la mineralización a escala de banco tiene diferentes explicaciones, las cuales en todos los casos se pueden atribuir al escalado del proceso. Primeramente, ese debe considerar el factor de escala (29), al pasar de 0.7 L de solución a tratar a escala de laboratorio, a 20 L a escala de banco. Por otro lado, el diseño del reactor juega un papel fundamental en la efectividad del proceso. El reactor de laboratorio, es un reactor cilíndrico, el cual posee una lámpara ubicada en su centro, logrando que la radiación llegue de manera multidireccional a la disolución durante todo el tiempo de reacción. Dicho reactor se encuentra confinado en un armario que posee paredes reflectantes, por lo que se consigue que prácticamente toda la radiación sea absorbida por la disolución. Además, la agitación durante la reacción permite lograr dentro de dicho reactor un flujo turbulento, el cual favorece la reacción del contaminante con los radicales encargados de su degradación. En el caso del reactor utilizado a escala de banco, es un reactor plano de canal abierto, al cual la radiación solar llega de manera unidireccional. Además de esto el reactor trabaja a flujo laminar con el objetivo de lograr una absorción homogénea de la radiación por parte de la disolución. Finalmente, el carácter semi-continuo del reactor permite que solo la cuarta parte de la disolución esté siendo irradiada en la unidad de tiempo.

El último factor responsable en la disminución de la mineralización a escala de banco es la fuente de irradiación. A escala de laboratorio se utilizó una lámpara de baja presión de mercurio (10 W) monocromática, la cual emite a 254 nm. Con esta lámpara se garantiza la fotólisis directa del 2,4-D, además de la descomposición del H_2O_2 en radicales OH• (responsables de la degradación del 2,4-D) y la regeneración del Fe(III) en Fe(II), logrando que la concentración de hierro no constituya una limitante de la reacción Fenton. En el caso de la radiación solar (fuente de irradiación en los experimentos a escala de banco), la radiación UV que alcanza la superficie terrestre se compone en su mayor parte de rayos UVA, con una pequeña parte de rayos UVB, lo que comprende longitudes de ondas por encima de los 280 nm. A dichas longitudes de ondas se pierde el fenómeno de fotólisis directa del 2,4-D y la mayor parte la descomposición del H_2O_2, provocando la disminución de la mineralización. De igual forma, si comparamos los resultados a escala de banco con los obtenidos para la lámpara de arco de Xenon, cuyo espectro de irradiación se asemeja al de la radiación solar, podemos ver como existe una diferencia menor en cuanto a la mineralización, que la obtenida con la lámpara LBP Hg (escala de banco 11.1%, lámpara de Xe-arc 43.7%, LBP Hg 90.3% (10 minutos)).

No obstante, las diferencias obtenidas se deben fundamentalmente a la potencia mucho menor de la radiación solar (Figura L1, Anexo L) respecto a la lámpara de Xe-arc.

En concordancia con la figura anterior, la Tabla 3.8 muestra las propiedades físico-químicas del efluente B dopado de 2,4-D (25 $mg.L^{-1}$), antes y después de la oxidación foto-Fenton. Estos resultados se comparan con los valores establecidos por la norma cubana de vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado (NC-27-2012) [209].

Como se aprecia en la tabla, después del tratamiento todos los parámetros de contaminación se encuentran por debajo de los valores establecidos en la NC-27-2012. Además, la eficiencia de remoción de la DBO-5, la DQO, el COT, los sólidos sedimentables y el hierro estuvo en todos los casos por encima del 50%. A partir de estos resultados se puede apreciar como el proceso foto-Fenton utilizando la luz solar representa una alternativa muy eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas como el 2,4-D. Este posee ventajas como la utilización de una fuente de energía renovable y valores de consumo energéticos relativamente bajos. Al comparar los indicadores EE/O_D = 0.0001 $kWh.L^{-1}$ y EE/O_M = 0.0069 $kWh.L^{-1}$ con los obtenidos anteriormente para los otros procesos podemos ver como este se sitúa como el proceso más eficiente según el indicador EE/O_D y el segundo según el EE/O_M, lo que evidencia la superioridad de este proceso sobre los otros estudiados en esta investigación para la degradación y mineralización del 2,4-D. De igual forma, el proceso logra por sí solo, sin combinarlo con procesos primarios o biológicos, al ser aplicado a un residual real que este cumpla con todos los parámetros de calidad establecidos por la NC-27-2012.

Tabla 3.8. Propiedades físico-químicas de la disolución de 2,4-D en agua residual (25 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D en el efluente B), antes y después de 5 horas de oxidación foto-Fenton. (los valores de hierro mostrados para la disolución tratada se corresponden a los obtenidos después del proceso de precipitación del hierro)

Parámetro	Disolución inicial	Disolución tratada	Norma Cubana (NC-27-2012) [209]	Eficiencia de remoción (%)
Temperatura (ºC)	27 ± 1.3	27 ± 1.4	<40	-
pH	6.5 ± 0.5	7 ± 0.5	6 - 9	-
DBO-5 (mg. L^{-1})	67.6 ± 1.1	*25.3 ± 1.1 **24.1 ± 1.1	<40	62.6* 64.3**
DQO (mg. L^{-1})	218 ± 2.1	<90* <90**	<90	>58* >58**
Sólidos sedimentables ($mL.L^{-1}$)	2.5 ± 0.1	0* 0**	<2	100* 100**
Hierro ($mg.L^{-1}$)	0.9 ± 0.04	*0.13± 0.04 **0.18± 0.04	-	86.7* 72.1**
Materia flotante	presente	ausente	ausente	-
Conductividad ($\mu S.cm^{-1}$)	1310 ± 2.1	*65 ± 2.1 **60	<2000	-
COT ($mg.L^{-1}$ of C)	83.1 ± 0.9	*23.1 ± 0.7 **19.4 ± 1.0	-	70.6* 76.7**

* CO: H_2O_2 3.4 mM, Fe(II) 0.08 mM

** COA: H_2O_2 25.6 mM, Fe(II) 0.6 mM

3.4.2 Estudio de eliminación del hierro residual en el proceso foto-Fenton

Uno de los inconvenientes del uso del proceso foto-Fenton es la presencia de hierro y la acidez del sistema al finalizar el tratamiento. Sin embargo, la efectividad demostrada en este trabajo del proceso foto-Fenton en la degradación del plaguicida 2,4-D hace evidente la necesidad de su aplicación, por lo que es necesario garantizar la eliminación del exceso de hierro. Para ello se estudió la precipitación del metal con hidróxido de calcio en una disolución al 10 % (lechada de cal) para ambos experimentos (Figura 3.26). A los 30 minutos de reacción el hierro presente en el sistema precipitó un 96.3 y 95,5% para el experimento sin ajuste de las concentraciones del reactivo de Fenton y el ajustado, respectivamente, lo que garantiza unas concentraciones finales de hierro de 0.13 y 0.18 mg L^{-1} respectivamente, inferiores al valor inicial de hierro en el agua residual (0.9 mg L^{-1}, Tabla 3.8), con la ventaja adicional de eliminar el 86.7 y 72.1% del hierro presente en el agua residual en cada experimento. El pH final, después de precipitado el hierro fue 7.

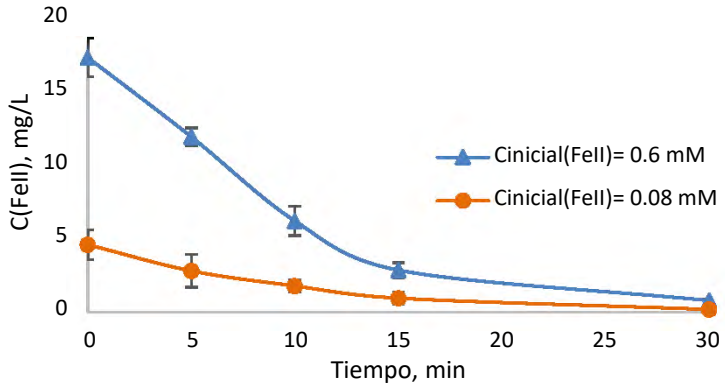


Figura 3.26. Comportamiento de la concentración de hierro disuelto en el tiempo durante la precipitación con $Ca(OH)_2$ a partir del agua residual tratada por foto-Fenton (Tabla L2, Anexo L)

Como se puede apreciar, al utilizar la lechada de cal al 10% se logra resolver uno de los inconvenientes principales de la reacción Fenton, la presencia del hierro residual y la acidez de los residuales, haciendo de este proceso además de eficiente técnica y económicamente amigable con el medio ambiente.

3.4.3 Extensión de los resultados a otros plaguicidas organoclorados

Con el objetivo de investigar si los procesos estudiados son aplicables a otros plaguicidas organoclorados, se realizó un último estudio donde los procesos basados en la radiación UV y la ozonización, por sus buenos resultados con el plaguicida 2,4-D se aplicaron a dos plaguicidas organoclorados más persistentes y de mayor complejidad: la CLD y el β-HCH. Los resultados mostrados en este epígrafe fueron publicados en la revista “Journal of Environmental Science and Health, Part B” en el año 2017, en el artículo titulado “Degradation of chlordecone and betahexachlorocyclohexane by photolysis, (photo-)fenton oxidation and ozonation” (Anexo N).

3.4.3.1 CLD

En primer lugar, se estudió la fotólisis, la reacción Fenton, foto-Fenton y la ozonización para la CLD, Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.27.

Primeramente, se debe mencionar que a pesar de que es conocida la alta reactividad y la no selectividad de los radicales hidroxilo producidos por los PAOs, solo se logró un 5.7% ± 1.8 de degradación con la reacción Fenton. Como la disolución de trabajo posee un 0.2% de acetona, la cual fue utilizada para facilitar la disolución de los plaguicidas en agua (cf. § 2.3.1), se realizó un experimento complementario con una concentración de H_2O_2 diez veces superior a la anterior (manteniendo la relación H_2O_2/Fe(II) constante), sin embargo, la degradación de la CLD permaneció prácticamente invariable. Esta baja reactividad de la molécula puede deberse al alto impedimento estérico de la molécula. Por otra parte, el ozono logró degradar la molécula en un 69.7% en 2 horas de reacción. En este caso, al igual que para el 2,4-D, tanto el mecanismo radicalario como el molecular estuvieron presentes, estando favorecido el primero por los altos valores de pH.

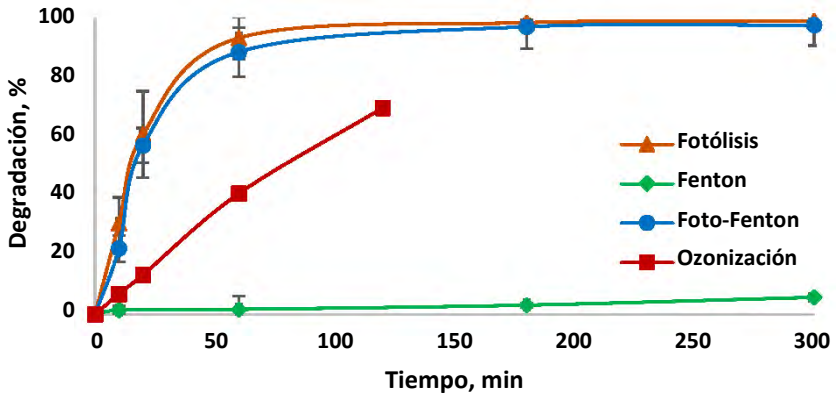


Figura 3.27. Degradación de la CLD mediante fotólisis, Fenton, foto-Fenton y ozonización. $[CLD]_0$ = 1 mg.L^{-1}, T = 30°C, LMP Hg, PL cuarzo para los procesos basados en UV, $[H_2O_2]_0$ = 0.6 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.3 mM, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, pH_0 = 2.6 para Fenton y foto-Fenton (Tabla L3, Anexo L)

En el caso de la fotólisis, esta degradó rápidamente la CLD, con más de un 95% en 3 horas de reacción. La adición del reactivo de Fenton no logró aumentar la velocidad de degradación, obteniéndose prácticamente los mismos resultados que en los experimentos de fotólisis, lo que significa que el mecanismo radicalario, que se debe intensificar en presencia de la radiación UV-Vis (con la fotólisis del H_2O_2 y la regeneración del hierro), no jugó un rol significativo.

Con el objetivo de investigar más a fondo los procesos de fotólisis y foto-Fenton, se varió la longitud de onda e intensidad de la radiación UV, mediante la utilización de la LBP Hg y los porta-lámparas anteriormente utilizados (Figura 3.28).

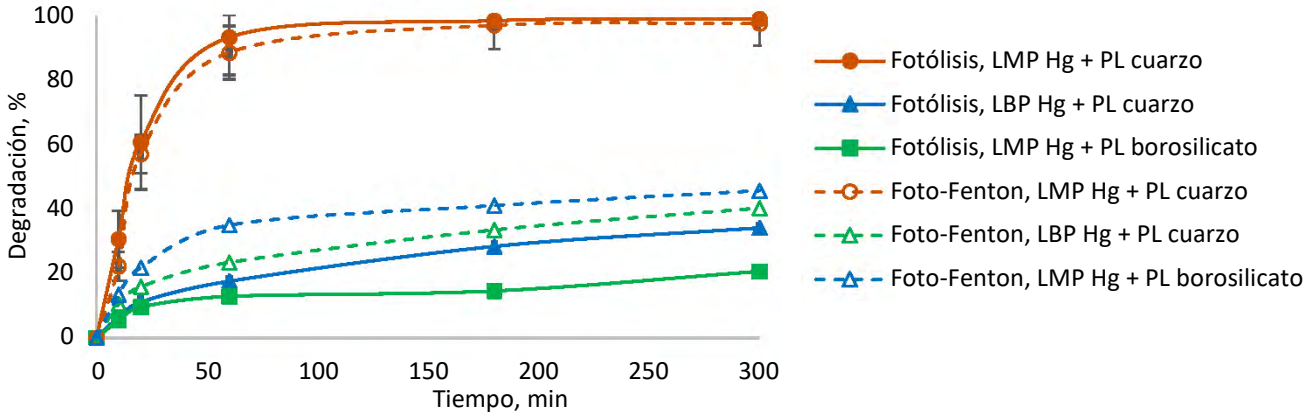


Figura 3.28. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación de la CLD durante los procesos de fotólisis y foto-Fenton. $[CLD]_0$ = 1 mg.L^{-1}, T = 30°C, $[H_2O_2]_0$ = 0.6 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.3 mM, pH_0 = 2.6 (Tabla L4, Anexo L)

Para ambos procesos la degradación de la CLD siguió el orden: LMP Hg + PL cuarzo > LBP Hg + PL cuarzo > LMP Hg + PL borosilicato. Como la fotólisis directa se mostró como el mecanismo predominante, estos resultados se pueden explicar por el espectro de absorbancia de la molécula (Figura L1, Anexo L), la cual presenta sus máximos a 210 y 320 nm, y las diferencias en las intensidades de emisión en los rangos de longitudes de onda utilizados. Al cortar el máximo principal de absorción de la molécula (210 nm) la foto-degradación de la molécula disminuye grandemente. Por otra parte, el hecho de que se obtuvieran mejores resultados a λ = 254 nm que a λ > 280 nm (existiendo un máximo de absorbancia a 310 nm para la CLD) se puede deber a la presencia de acetona, debido a que se ha reportado que esta puede actuar como foto-sensibilizador [210]. Además, cuando se utilizó el PL de borosilicato la fotólisis directa se entorpeció y el efecto de la combinación foto-Fenton se pudo apreciar, demostrando que el mecanismo radicalario de esta combinación estaba presente pero en mucho menor grado.

Existen muy pocos estudios centrados en la degradación de la clordecona con PAOs, uno de ellos fue el realizado por Kitchens [211], el cual investigó la oxidación del plaguicida con radiación UV, UV/O_3 y UV/H_2 en disoluciones acuosas básicas y metanol, utilizando una lámpara UV con 30W de potencia y una λ = 254 nm. En la disolución acuosa con NaOH, el proceso UV/H_2 fue el más eficiente con un 84% de degradación de la molécula en 2 horas de reacción, en comparación con el 39% y 21% obtenidos para la fotólisis y el proceso UV/O_3. Este último resultado fue muy inferior al observado en el proceso de ozonización en esta investigación, el cual fue realizado sin irradiación y en condiciones ácidas. De todos los procesos estudiados por Kitchens, solamente el UV/H_2 obtuvo

resultados similares a los obtenidos con el proceso de fotólisis en esta investigación, sin embargo debemos tener en cuenta que el trabajo con H_2 resulta más costoso y peligroso que la fotólisis y la reacción foto-Fenton.

3.4.3.2 β-HCH

La Figura 3.29 muestra una comparación entre los diferentes PAOs estudiados para la degradación del β-HCH. Como se puede apreciar el comportamiento es algo similar al de la CLD, prácticamente ninguna degradación del plaguicida con la reacción Fenton y una contribución muy pequeña del reactivo de Fenton acompañado de la radiación UV. Sin embargo, la molécula de β-HCH resultó menos sensible a la radiación UV, resultando su constante de velocidad de primer orden (2.10^{-4} s^{-1}) mucho menor que la de la CLD (8.10^{-4} s^{-1}). Igualmente, el β-HCH resultó menos sensible al ozono, con un 50% de degradación después de 2 horas de reacción (contra un 70% para la CLD).

De igual forma se han reportado pocos estudios relacionados con el β-HCH y los PAOs. El trabajo de Usman y colaboradores [212] en suelos contaminados mostró una degradación mucho menor del β-HCH con respecto al γ-HCH (25% contra 90%). Por otra parte, Ormand y colaboradores [88] estudiaron la degradación de un grupo de plaguicidas incluyendo el β-HCH (0.5 $\mu g.L^{-1}$) mediante la ozonización, O_3/H_2O_2, O_3/TiO_2 y $O_3/H_2O_2/TiO_2$. Solamente el proceso $O_3/H_2O_2/TiO_2$ fue capaz de degradar el plaguicida con una degradación de 10%, con una concentración de ozono de 3 $mg.L^{-1}$, lo que representa una razón O_3/contaminante cercana a la utilizada en este estudio (6g/mg contra 8.6 g/mg en este estudio).

El efecto de la variación de la longitud de onda y la intensidad de la radiación UV también se estudió para el β-HCH (Figura 3.30), obteniéndose como resultado más interesante la alta degradación de la molécula en el proceso foto-Fenton bajo radiación UVB-Vis.

A modo de resumen, los resultados mostrados son alentadores, pues por primera vez se lograron valores de degradación de CLD y β-HCH superiores al 90% mediante el uso de foto-procesos, los cuales constituyen procesos efectivos y amigables con el medio ambiente.

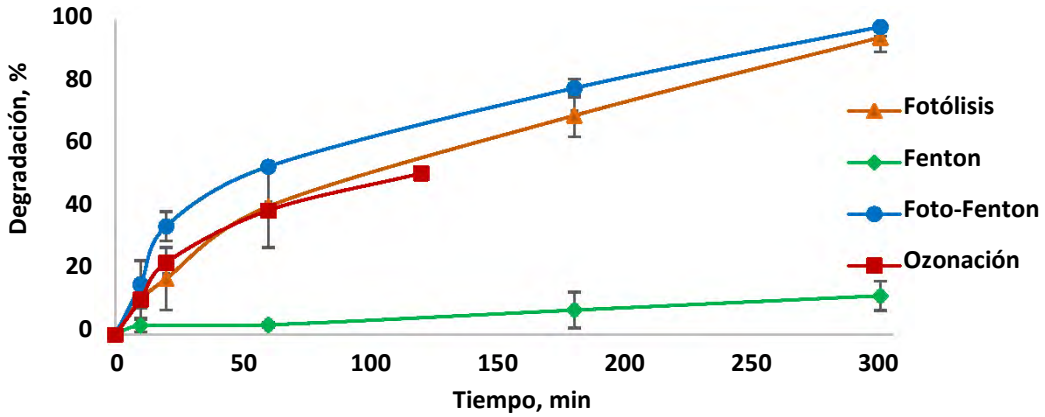


Figura 3.29. Degradación de la β-HCH mediante fotólisis, Fenton, foto-Fenton y ozonización. $[\beta\text{-HCH}]_0$ = 1 $mg.L^{-1}$, T = 30°C, lámpara MP Hg, porta-lámpara cuarzo para los procesos basados en UV, $[H_2O_2]_0$ = 0.8 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.4 mM, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 $L.h^{-1}$, pH_0 = 2.6 para Fenton y foto-Fenton (Tabla L5, Anexo L)

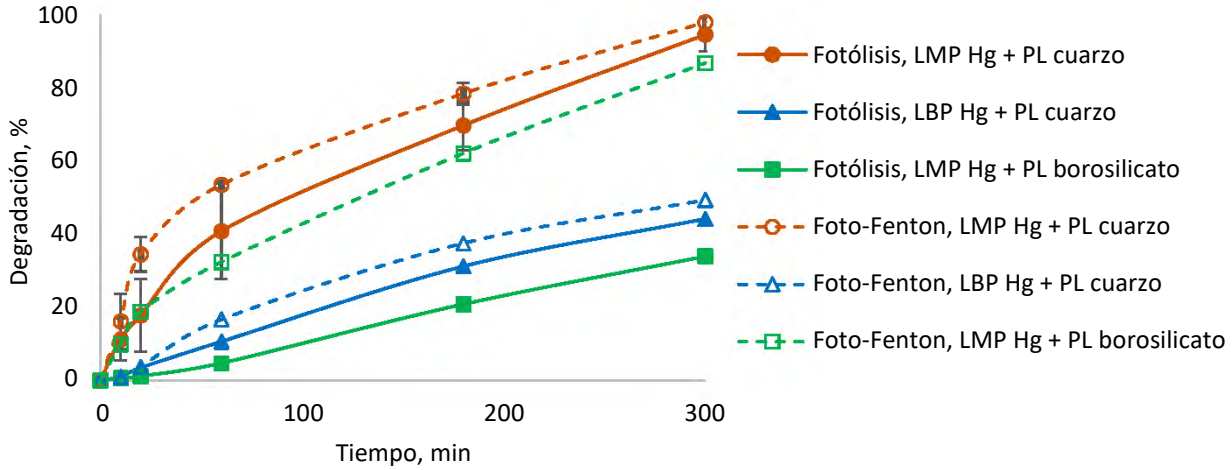


Figura 3.30. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del β-HCH durante los procesos de fotólisis y foto-Fenton. $[\beta\text{-HCH}]_0$ = 1 $mg.L^{-1}$, T = 30°C, $[H_2O_2]_0$ = 0.8 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.4 mM, pH_0 = 2.6 (Tabla L6, Anexo L)

CONCLUSIONES

1- Las radiaciones ionizantes y no ionizantes, en específico la radiación gamma, la radiación ultravioleta y la radiación ultrasonora, y su combinación con agentes oxidantes y/o catalizadores, resultaron herramientas eficientes en la degradación total y mineralización parcial del plaguicida 2,4-D. En todos los procesos se obtuvo al menos una combinación que lograra la degradación total del plaguicida en 10 minutos y mineralizaciones superiores al 70% en 1 hora de reacción, con lo que queda demostrada la hipótesis de esta tesis.

2- Al utilizar el ozono como oxidante, se logró la conversión total del 2,4-D en solamente 10 minutos y una mineralización superior al 80% en 5 horas de reacción. La adición del peróxido de hidrógeno mejoró la eficiencia del proceso con un aumento de la mineralización. La utilización de catalizadores de Fe(II) obtuvo mayor efectividad al utilizar el catalizador homogéneo $FeSO_4x7H_2O$, el cual aumentó la velocidad inicial de mineralización del 2,4-D pasando de 47.1 a 63.5% de mineralización en los primeros 20 minutos de reacción.

3- Al utilizar la radiación gamma se logró la degradación total del plaguicida a partir de la dosis de 1 kGy, y una mineralización del 26% a 5 kGy. Por su parte, la sonólisis a la frecuencia de 862 kHz, logró una degradación baja del 2,4-D, con 16.3% en dos horas a 30 kW. Finalmente, la radiación ultravioleta resultó ser eficiente en la degradación del 2,4-D, logrando la conversión

total del plaguicida en 10 minutos y la mineralización casi total en una hora, al utilizar la lámpara LMP Hg. Para todos los procesos estudiados, la adición del H_2O_2 mejoró significativamente la conversión del plaguicida y su combinación con el reactivo de Fenton logró en todos los casos la degradación total del plaguicida a los 10 minutos y mineralizaciones que varían en el rango 16.5-90.3% en dependencia de cada proceso.

4- Excepto los procesos Fenton heterogéneo, radiólisis, γ/H_2O_2, ultrasonido y US/H_2O_2, el resto logró la degradación total del plaguicida a los 20 minutos de reacción, mostrando así su alta eficiencia en el tratamiento de aguas contaminadas con 2,4-D. Teniendo en cuenta la mineralización, el mejor proceso fue el foto-Fenton, con 90.3% en 10 minutos. En cuanto a su consumo energético los procesos más eficientes fueron el foto-Fenton y el radio-Fenton, ambos con 0.0003 $kWh.L^{-1}$, según el criterio EE/O_D, y el proceso foto-Fenton con 0.005 $kWh.L^{-1}$, según el criterio EE/O_M.

5- El proceso foto-Fenton a escala de banco utilizando la luz solar muestra que el empleo de esta fuente de energía representa una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas residuales reales contaminadas con 2,4-D. Con el mismo se logra la degradación total del plaguicida en 10 minutos de reacción y una mineralización superior al 75% en 5 horas. Además, al aplicarlo a un residual real, el efluente tratado cumplió con todos los parámetros de calidad establecidos por la NC-27-2012 para el vertimiento de aguas a ríos, sin combinarlo con procesos primarios o biológicos.

6- Al aplicar los procesos con mejores resultados a dos plaguicidas organoclorados más tóxicos y persistentes en el medio ambiente, la CLD y el β-HCH, se obtuvieron muy buenos resultados, cercanos a la degradación total, lo que había sido reportado solamente para la hidrogenación de la CLD, el cual es un proceso más costoso.

RECOMENDACIONES

1- Estudiar los posibles productos de degradación obtenidos durante la degradación de los plaguicidas, y a partir de ello los mecanismos de reacción de los procesos anteriormente estudiados.

2- Realizar un estudio de factibilidad técnico-económica detallado del proceso foto-Fenton para la degradación de los tres plaguicidas de manera simultánea, en condiciones de matrices de aguas residuales reales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Organización Mundial de la Salud, Water, Sanitation, Hygiene and Health. 2017.

2. De Arcaute, C.R., S. Soloneski, and M. Larramendy, Toxic and genotoxic effects of the 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)-based herbicide on the Neotropical fish Cnesterodon decemmaculatus. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016. 128: p. 222-229.

3. Crabit, A., P. Cattan, F. Colin, and M. Voltz, Soil and river contamination patterns of chlordecone in a tropical volcanic catchment in the French West Indies (Guadeloupe). Environmental Pollution, 2016. 212: p. 615-626.

4. Rousis, N.I., R. Bade, L. Bijlsma, E. Zuccato, J.V. Sancho, F. Hernández, and S. Castiglioni, Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. Environmental Research, 2017. 156: p. 31-38.

5. Hernández, J.G., J.B.L. Morales, I.E.M. Rodríguez, M.I.H. Ochoa, M.L.A. Madrid, A.E.R. Ochoa, M.B. Lozano, N.E.P. Herrera, and J.H.P. Rios, estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 2018. 34: p. 29-60.

6. Menezes, C., M.B. Fonseca, J. Leitemperger, A. Pretto, B.S. Moraes, C.R. Murussi, B. Baldisserotto, and V.L. Loro, Commercial formulation containing 2,4-D affects biochemical parameters and morphological indices of silver catfish exposed for 90 days. Fish Physioly Biochemistry, 2015. 41: p. 323-330.

7. Bedmar, F., Informe especial sobre plaguicidas agrícolas. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2011.

8. Environmental Protection Agency, Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. U.S. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, EPA 822-S-12-001. 2012.

9. Registro Central de Plaguicidas, Lista oficial de plaguicidas autorizados. República de Cuba. 2004.

10. Vega-Bolaños, L.O, J.A. Arias-Verdés, T. Conill-Díaz, and M.L. González-Valiente, Uso de plaguicidas en Cuba, su repercusión en el ambiente y la salud. Revista Cubana de Alimentos y Nutrición, 1997. 11(2): p. 111-116.

11. Unger, M.A. and G.G. Vadas, Kepone in the James River Estuary: Past, Current and Future Trends. Department of Aquatic Animal Health, Virginia Institute of Marine Science: The Virginia Environmental Endowment, 2017.

12. Dromard, C.R., M. Guéné, Y. Bouchon-Navarro, S. Lemoine, S. Cordonnier, and C. Bouchon, Contamination of marine fauna by chlordecone in Guadeloupe: evidence of a seaward decreasing gradient. Environmental Science and Pollution Research, 2017: p. 1-8.

13. Dromard, C.R., Y. Bouchon-Navarro, S. Cordonnier, M. Guéné, M. Harmelin-Vivien, and C. Bouchon, Different transfer pathways of an organochlorine pesticide across marine tropical food webs assessed with stable isotope analysis. PloS one, 2018. 13(2): p. 191-335.

14. Multigner, L., P. Kadhel, F. Rouget, P. Blanchet, and S. Cordier, Chlordecone exposure and adverse effects in French West Indies populations. Environmental Science and Pollution Research, 2016. 23(1): p. 3-8.

15. Nedellec, V., A. Rabl, and W. Dab, Public health and chronic low chlordecone exposure in Guadeloupe, Part 1: hazards, exposure-response functions, and exposures. Environmental Health, 2016. 15(1): p. 75.

16. Deloumeaux, J., B. Bhakkan, R. Eyraud, F. Braud, N.M. M'Ebobisse, P. Blanchet, and L. Brureau, Prostate cancer clinical presentation, incidence, mortality and survival in Guadeloupe over the period 2008–2013 from a population-based cancer registry. Cancer Causes & Control, 2017. 28(11): p. 1265-1273.

17. Arrebola, J.P., H. Belhassen, F. Artacho-Cordón, R. Gadhi, H. Ghorbel, H. Boussen, F.M., Pérez-Carrascosa, J. Expósito, A. Hedhili, and N. Olea, Risk of female breast cancer and serum concentrations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls: A case–control study in Tunisia. Science of the Total Environment, 2015. 520: p. 106-113.

18. Artacho-Cordón, F., Environmental exposure to hormone-mimicking chemicals and the risk of hormone-dependent cancer. http://digibug.ugr.es/handle/10481/45402. 2017.

19. Sayed, M., M. Ismasil, S. Khan, S. Tabassum, and H.M. Khan, Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways. Environmental Technology, 2015. 12: p. 1-35.

20. Murcia, M.D., N.O. Vershinin, N. Briantceva, M. Gómez, E. Gómez, E. Cascales, and A.M. Hidalgo, Development of a kinetic model for the UV/H_2O_2 photodegradation of 2,4-dichlorophenoxiacetic acid. Chemical Engineering Journal, 2015. 266: p. 256-268.

21. Semitsoglou-Tsiapou, S., M.R. Templeton, N.J.D. Graham, L.H. Leal, B.J. Martijn, A. Royce, and J.C. Kruithof, Low pressure UV/H_2O_2 treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop–Kinetics and reaction product formation. Water research, 2016. 91: p. 285-294.

22. Parker, A.M., Y. Lester, E.K. Spangler, U. Von Gunten, and K.G. Linden, UV/H_2O_2 advanced oxidation for abatement of organophosphorous pesticides and the effects on various toxicity screening assays. Chemosphere, 2017. 182: p. 477-482.

23. Tony, A.M., M.S. El-Geundi, S.M. Hussein, and M.Z. Abdelwahab, Degradation of malathion in aqueous solutions using advanced oxidation processes and chemical oxidation. Direct Research Journal of Agriculture and Food Science, 2017. 5(3): p. 174-185.

24. Glaze, W., Drinking water treatment with ozone. Environmental Science Technology, 1987. 3(21): p. 224-231.

25. Papoutsakis, S., S. Mirailles-Cuevas, N. Gondrexon, S. Baup, S. Malato, and C. Pulgarin, Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach. Ultrasonics Sonochemistry, 2015. 22: p. 527-534.

26. Fenner, K., S. Canonica, L.P. Wackett, M. Elsner, Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. Science, 2013. 341(6147): p. 752-758.

27. Gill, H.K. and H. Garg, Pesticides: environmental impacts and management strategies. Pesticides-toxic aspects. InTech, 2014: p. 188-230.

28. Papadakis, E.N., Z. Vryzas, A. Kotopoulou, K. Kintzikoglou, K.C. Makris, and E. Papadopoulou-Mourkidou, A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015. 116: p. 1-9.

29. Rojas, J.A.A., L.F.G. Giraldo, and A.F.C. Castellanos, Fotodegradación del pesticida Mertect empleando fotofenton con lámpara de luz ultravioleta. Revista Lasallista de Investigación, 2006. 3(2): p. 19-24.

30. Aamir, M., S. Khan, and G. Li, Dietary exposure to HCH and DDT congeners and their associated cancer risk based on Pakistani food consumption. Environmental Science and Pollution Research, 2018. 25(9): p. 8465-8474.

31. Laganà, A., A. Bacaloni, I. De Leva, A. Faberi, G. Fago, and A. Marino, Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. Analytica Chimica Acta, 2002. 462(2): p. 187-198.

32. Botrè, C., F. Botrè, F. Mazzei and E. Podestà, Inhibition-based biosensors for the detection of environmental contaminants: Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000. 19(12): p. 2876-2881.

33. Loos, R., G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, and L. Blaha. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. Water Research, 2010. 44(14): p. 4115-4126.

34. Benli, A.C.K., R. Sarikaya, A. Sepici-Dincel, M. Selvi, D. Sahin, and F. Erkoc, Investigation of acute toxicity of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid (2,4-D) herbicide on crayfish (Astacus leptodactylus Esch. 1823). Pesticide Biochemitry Physiology, 2007. 88: p. 296-299.

35. Johannesen, H. and J. Aamand, Mineralization of aged atrazine, terbuthylazine, 2, 4-D, and mecoprop in soil and aquifer sediment. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003. 22(4): p. 722-729.

36. U.S. Environmental Protection Agency, Reregistration Eligibility Decision (RED), 2,4-D. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office, Washington, DC: EPA 738-R-05-002, 2005.

37. Cabidoche, Y.M., R. Achard, P. Cattan, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, and J. Sansoulet, Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue. Environmental Pollution, 2009. 157(5): p. 1697-1705.

38. Coat, S., D. Monti, P. Legendre, C. Bouchon, F. Massat, and G. Lepoint, Organochlorine pollution in tropical rivers (Guadeloupe): role of ecological factors in food web bioaccumulation. Environmental Pollution, 2011. 159(6): p. 1692-1701.

39. Estocolmo Convention, Listing of POPs in the Stockholm Convention: Annex A (Elimination), 2011. [11 febrero 2017]; Available from:

http://chm.pops.int/Convention/The%20POPs/tabid/673/language/fr-CH/Default.aspx.

40. Bonvallot, N. and F. Dor, Rapport Insecticides organochlorés aux Antilles : Identification des dangers et valeurs toxicologiques de référence. Institut de veille sanitaire, 2004.

41. Kilzer, L., I. Scheunert, H. Geyer, W. Klein, F. Korte, Laboratory screening of the volatilization rates of organic chemicals from water and soil. Chemosphere, 1979. 8(10): p. 751-761.

42. Cabidoche, Y.M. and M. Jannoyer-Lesueur, Pollution durable des sols par la chlordécone aux Antilles: comment la gérer? Innovations Agronomiques, 2011. 16: p. 117-133.

43. Menéndez, C. and J. Pérez, Procesos para el tratamiento biológico de aguas residuales industriales. CIPRO, CUJAE, 2003.

44. Méndez-Arriaga, F., R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, and C. Pulgarin, Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. Water Research, 2009. 43: p. 8.

45. Benitez, F.J., J.L. Acero, F.J. Real, and S. Roman, Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. Chemical Engineering Journal, 2011. 168(3): p. 1149-1156.

46. Wang, J.L. and L.J. Xu, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012. 42(3): p. 251-325.

47. Oturan, M.A. and J.J. Aaron, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014. 44(23): p. 2577-2641.

48. Ribeiro, A.R., O.C., Nunes, M.F.R. Pereira, and A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. Environment International, 2015. 75: p. 33-51.

49. Oller, I., S. Malato, and J. Sánchez-Pérez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. Science of the Total Environment, 2011. 409(20): p. 4141-4166.

50. Domènech, X., W. Jardim, and M. Litter Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. 2001.

51. Legrini, O., E. Oliveros, and A. Braun, Photochemical processes for water treatment. Chemical Reviews, 1993. 93: p. 671-698.

52. Quesada-Peñate, I., Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos. Laboratoire de Génie Chimique. Université de Toulouse: France, 2009.

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

54. Jiang, W.X., W. Zhang, B.J. Li, J. Duan, Y. Lv, W.D. Liu, and W.C. Ying, Combined fenton oxidation and biological activated carbon process for recycling of coking plant effluent. Journal of Hazardous Materials, 2011. 189(1): p. 308-314.

55. Karthikeyan, S., A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, and G. Sekaran, Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. Desalination, 2011. 281: p. 438-445.

56. De la Plata, G.B.O., O.M. Alfano, and A.E. Cassano, 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012. 233: p. 53-59.

57. Eckenfelder, W., A. Bowers, and J. Roth, Chemical Oxidation: Technology for the Nineties. CRC Press, 1993.

58. Pignatello, J., Dark and photoassisted Fe^{3+}-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science Technology, 1992. 26: p. 944-951.

59. Safarzadeh-Amiri, A., J. Bolton, and S. Carter, The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes. Journal of Advanced Oxidation Technology, 1996. 1(1): p. 18-26.

60. Safarzadeh-Amiri, A., J. Bolton, and S. Carter, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. Water Research, 1997. 4(31): p. 787-798.

61. Hunter, F., Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties. 1997: Technomic Publication

62. Deguillaume, L., M. Leriche, and N. Chaumerliac, Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds. Chemosphere, 2005. 60: p. 718-724.

63. Barbusinski, K., Fenton reaction - controversy concerning the chemistry. Ecological Chemistry and Engineering, 2009. 16(3): p. 347-358.

64. Bray, W.C. and M. Gorin, Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. Journal of the American Chemical Society, 1932. 54(5): p. 2124-2125.

65. Will, I.B.S, J.E.F. Moraes, A.C.S.C. Teixeira, R. Guardani, and C.A.O. Nascimento, Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. Separation and Purification Technology, 2004. 34: p. 51-57.

66. Teixeira, A., R. Guardani, A.M. Braun, E. Oliveros, and C.A.O. Nascimento, Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the photochemically enhanced Fenton reactions. Chemical Engineering and Processing, 2005. 44: p. 923-931.

67. Trovó, A., S. Santos-Melo, and R. Fernandez-Pupo, Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-Application to sewage treatment plant effluent. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. 198: p. 215-220.

68. Martín, R., S. Navalon, M. Alvaro, and H. Garcia, Optimized water treatment by combining catalytic Fenton reaction using diamond supported gold and biological degradation. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 103(1): p. 246-252.

69. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. 2(1): p. 557-572.

70. Jiang, C., Z. Gao, H. Qu, J. Li, X. Wang, P. Li, and H. Liu, A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe (III)/Fe (II) interconversion and the course of reactions. Journal of Hazardous Materials, 2013. 250: p. 76-81.

71. Bigda, R., Consider Fentons Chemistry for wastewater treatment. Chemical Engineers Progress, 1995. 91(12): p. 63-65.

72. Teel, A., C.R. Warberg, D.A. Atkinson, and R.J. Watts, Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. Water Research, 2001. 35: p. 977-984.

73. De Laat, J. and H. Gallard, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. Environmental Science & Technology, 1999. 33: p. 2726-2732.

74. Velichkova, F., C. Julcour-Lebigue, B. Koumanova, and H. Delmas, Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. 1(4): p. 1214-1222.

75. Segura, Y., F. Martínez, J.A. Melero, and J.L.G. Fierro, Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites. Chemical Engineering Journal, 2015. 269: p. 298-305.

76. Queirós, S., V. Morais, F.J. Rodrigues, and L.M. Maldonado-Hódar, Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. Separation and Purification Technology, 2015. 141: p. 235-245.

77. Dukkanci, M., M. Vinatoru, and T. Mason, The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: effects of Fenton type reagents and UV light. Ultrasonics Sonochemistry, 2014. 21: p. 46-53.

78. Duesterberg, C., S. Mylon, and T. Waite, pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent. Environmental Science & Technology, 2008. 42: p. 8522-8527.

79. Elmolla, E. and M. Chaudhuri, Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 2009. 170: p. 66-72.

80. Bauer, R. and H. Fallmann, The Photo-Fenton Oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. Research on Chemical Intermediates, 1997. 23: p. 341-354.

81. Muñoz, M., Z.M. de Pedro, J.A. Casas, and J.J. Rodriguez, Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. Journal of Hazardous Materials, 2011. 190(1): p. 993-1000.

82. Sanchis, S., A. Polo, M. Tobajas, J. Rodriguez, and A. Mohedano, Coupling Fenton and biological oxidation for the removal of nitrochlorinated herbicides from water. Water Research, 2014. 49: p. 197-206.

83. Oliveira, C., A. Alves, and L.M. Madeira, Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. Chemical Engineering Journal, 2014. 241: p. 190-199.

84. Chen, H., Z. Zhang, Z. Yang, Q. Yang, B. Li, and Z. Bai, Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS. Chemical Engineering Journal, 2015. 273: p. 481-489.

85. Hoigné, J. and H. Bader, The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. Water Research, 1976. 10(5): p. 377-386.

86. Beltrán, F., J. Rivas, P. Álvarez, and R. Montero-de-Espinosa, Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon. Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 2002. 24(4): p. 227-237.

87. Chen, Z., F. Jingyun, F. Chihhao, and S. Chii, Oxidative degradation of N-Nitrosopyrrolidine by the ozone/UV process: Kinetics and pathways. Chemosphere, 2016. 150: p. 731-739.

88. Raut-Jadhav, S., M. Badve, D. Pinjari, D. Saini, S. Sonawane, and A. Pandit, Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H2O2 and ozone). Chemical Engineering Journal, 2016. 295: p. 326-335.

89. Ormad, M.P., N. Miguel, M. Lanao, R. Mosteo, and J.L. Ovelleiro, Effect of application of ozone and ozone combined with hydrogen peroxide and titanium dioxide in the removal of pesticides from water. Ozone: Science & Engineering, 2010. 32(1): p. 25-32.

90. Qiang, Z., C. Liu, B. Dong, and Y. Zhang, Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O_3/H_2O_2 advanced oxidation process. Chemosphere, 2010. 78(5): p. 517-526.

91. Luis, P., M. Saquib, C. Vinckier, and B. Van der Bruggen, Effect of membrane filtration on ozonation efficiency for removal of atrazine from surface water. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. 50(14): p. 8686-8692.

92. Lekkerkerker-Teunissen, K., A. Knol, L. Van Altena, C. Houtman, J. Verberk, and J. Van Dijk, Serial ozone/peroxide/low pressure UV treatment for synergistic and effective organic micropollutant conversion. Separation and purification technology, 2012. 100: p. 22-29.

93. Derrouiche, S., D. Bourdin, P. Roche, B. Houssais, C. Machinal, and M. Coste, Process design for wastewater treatment: catalytic ozonation of organic pollutants. Water Science and Technology, 2013. 68(6): p. 1377-1383.

94. Fan, X., J. Restivo, J.J. Órfão, M.F.R. Pereira, and A.A. Lapkin, The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalytic ozonation of atrazine. Chemical Engineering Journal, 2014. 241: p. 66-76.

95. Lü, X., Q. Zhang, L. Yang, X. Li, L. Zeng, and L. Li, Catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over novel Fe–Ni/AC. RSC Advances, 2015. 5(14): p. 10537-10545.

96. Gilliard, M.B., C.A. Martín, A.E. Cassano, and M.E. Lovato, Reaction kinetic model for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid decomposition in aqueous media including direct photolysis, direct ozonation, ultraviolet C, and pH enhancement. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. 52(39): p. 14034-14048.

97. Rodríguez, J.L., T. Poznyak, M.A. Valenzuela, H. Tiznado, and I. Chairez, Surface interactions and mechanistic studies of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalytic ozonation in presence of Ni/TiO_2. Chemical Engineering Journal, 2013. 222: p. 426-434.

98. Rodríguez, J.L., M.A. Valenzuela, T. Poznyak, L. Lartundo, and I. Chairez, Reactivity of NiO for 2,4-D degradation with ozone: XPS studies. Journal of Hazardous Materials, 2013. 262: p. 472-481.

99. Getoff, N., Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art. Radiation Physics and Chemistry, 1996. 47(4): p. 581-593.

100. Getoff, N., Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants. Radiation Physics and Chemistry, 2002. 65(4): p. 437-446.

101. Shaoqing, Y., H. Jun, and W. Jianlong, Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO_2 nanoparticles. Radiation Physics and Chemistry, 2010. 79(10): p. 1039-1046.

102. Urrea, W., Aplicación de la irradiación gamma, Servicios Tecnológicos, ININ, 2009.

103. Bojanowska-Czajka, A., G. Kciuk, M. Gumiela, S. Borowiecka, G. Nalecz-Jawecki, and A. Koc, Analytical, toxicological and kinetic investigation of decomposition of the drug diclofenac in waters and wastes using gamma radiation. Environmental Science and Pollution Research, 2015. 22(24): p. 55-70.

104. Iqbal, M. and I. Ahmad-Bhatti, Gamma radiation/H_2O_2 treatment of a nonylphenol ethoxylates: degradation, cytotoxicity, and mutagenicity evaluation. Journal of Hazardous Materials 2015. 299: p. 51-60.

105. Rivas-Ortiz, I.B., G. Cruz-González, A.L. Lastre-Acosta, M. Manduca-Artiles, M. Rapado-Paneque, A. Chávez-Ardanza, and U.J. Jáuregui-Haza, Optimization of radiolytic degradation of

sulfadiazine by combining Fenton and gamma irradiation processes. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017. 314(3): p. 2597-2607.

106. Guo, Z., F. Zhou, Y. Zhao, C. Zhang, F. Liu, and C. Bao, Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms. Chemical Engineering Journal, 2012. 191(56-62).

107. Liu, Y., J. Hu, and J. Wang, Radiation-induced removal of sulphadiazine antibiotics from wastewater. Environmental Technology, 2014. 35(16): p. 28-34.

108. Zheng, B., Z. Zheng, J. Zhang, X. Luo, J. Wang, and Q. Liu, Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation. Desalination, 2011. 276: p. 79-85.

109. Kongmany, S., M. Furuta, H. Matsuura, S. Okuda, K. Imamura, and Y. Maeda, Degradation of phorbol 12,13-diacetate in aqueous solution by gamma irradiation. Radiation physics and chemistry 2014. 105: p. 98-103.

110. Shah, N.S., J.A. Khan, S. Nawaz, and H.M. Khan, Role of aqueous electron and hydroxyl radical in the removal of endosulfan from aqueous solution using gamma irradiation. Journal of Hazardous Materials, 2014. 278: p. 40-48.

111. Wen, H.W., M.F. Hsieh, Y.T. Wang, H.P. Chung, P.C. Hsieh, and I.H. Lin, Application of gamma irradiation in ginseng for both photodegradation of pesticide pentachloronitrobenzene and microbial decontamination. Journal of Hazardous Materials, 2010. 176(1): p. 280-287.

112. Choi, D., O.M. Lee, S. Yu, and S.W. Jeong, Gamma radiolysis of alachlor aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials, 2010. 184(1): p. 308-312.

113. Ismail, M., M.H. Khan, M. Sayed, and W.J. Cooper, Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution. Chemosphere, 2013. 93(4): p. 645-651.

114. Chowdhury, M.A.Z., I. Jahan, N. Karim, M.K. Alam, M.A. Rahman, and M. Moniruzzaman, Determination of carbamate and organophosphorus pesticides in vegetable samples and the efficiency of gamma-radiation in their removal. BioMed research international, 2014. (DOI:10.1155/2014/145159).

115. Kovács, K., S. He, V. Mile, T. Csay, E. Takács, and L. Wojnárovits, Ionizing radiation induced degradation of diuron in dilute aqueous solution. Chemistry Central Journal, 2015. 9(1): p. 9-21.

116. Adewuyi, Y.G., Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water. Environmental science & technology, 2005. 39(10): p. 3409-3420.

117. Thompson, L. and L. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. 38(4): p. 1215-1249.

118. Vassilakis, C., A. Pantidou, E. Psillakis, N. Kalogerakis, and D. Mantzavinos, Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. Water Research, 2004. 38(13): p. 3110-3118.

119. Gogate, P.R., Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. Advances in Environmental Research 2002. 6: p. 335-358.

120. Ghodbane, H. and O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H_2O_2 combinations. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. 16(5): p. 593-598.

121. Drakopoulou, S., S. Terzakis, M. Fountoulakis, D. Mantzavinos, and T. Manios, Ultrasound-induced inactivation of gram-negative and gram-positive bacteria in secondary treated municipal wastewater. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. 16(5): p. 629-634.

122. Dehghani, M., A. Najafpoor, and K. Azam, Using sonochemical reactor for degradation of LAS from effluent of wastewater treatment plant. Desalination, 2010. 250(1): p. 82-86.

123. Rokhina, E.V., E. Repo, and J. Virkutyte, Comparative kinetic analysis of silent and ultrasound-assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. 17(3): p. 541-546.

124. Hou, L., H. Zhang, L. Wang, and L. Chen, Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water. Chemical Engineering Journal, 2013. 229: p. 577-584.

125. Cai, C., H. Zhang, X. Zhong, and L. Hou, Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. Journal of Hazardous Materials, 2015. 283: p. 70-79.

126. Gogate, P.R., Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward. Ultrasonics Sonochemistry, 2008. 15(1): p. 1-15.

127. Kidak, R. and S. Dogan, Degradation of trace concentrations of alachlor by medium frequency ultrasound. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015. 89: p. 19-27.

128. Mahvi, A., A. Maleki, R. Rezaee, and M. Safari, Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation. Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering, 2009. 6(4): p. 233-240.

129. Mahamuni, N.N. and Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. 17(6): p. 990-1003.

130. Xu, L., W. Chu, and N. Graham, Atrazine degradation using chemical-free process of USUV: Analysis of the micro-heterogeneous environments and the degradation mechanisms. Journal of Hazardous Materials, 2014. 275: p. 166-174.

131. Bagal, M.V. and P.R. Gogate, Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives. Separation and Purification Technology, 2012. 90: p. 92-100.

132. Ma, Y.S., C.F. Sung, and J.G. Lin, Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: effect of system parameters and kinetic study. Journal of Hazardous Materials, 2010. 178(1): p. 320-325.

133. Pham, T., S. Brar, R. Tyagi, and R. Surampalli, Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. 17(1): p. 38-45.

134. Wang, C. and C. Liu, Decontamination of alachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/Fe^{2+}/H_2O_2 process. Journal of Environmental Sciences, 2014. 26(6): p. 1332-1339.

135. Wang, C. and Z. Liu, Degradation of alachlor using an enhanced sono-Fenton process with efficient Fenton's reagent dosages. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2015. 50(7): p. 504-513.

136. Katsumata, H., T. Kobayashi, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta, Degradation of linuron by ultrasound combined with photo-Fenton treatment. Chemical Engineering Journal, 2011. 166(2): p. 468-473.

137. Azizi, S., T. Sehili, and K. Djebbar, Comparative study of degradation of isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1, 1dimethylurea) photoinduced by Fe(III) and Fe(III)-photoinduced sonochemical in aqueous solution. Sciences & Technologie A, 2014(39): p. 31-39.

138. Kidak, R. and S. Dogan. Degradation of atrazine by advanced oxidation processes. in Sixteenth International Water Technology Conference,(IWTC 16), Istanbul, Turkey. 2012.

139. Pouran, S.R., A.A. Aziz, and W.M.A.W. Daud, Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 21: p. 53-69.

140. Bolton, J. and S. Cater, Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. 1994. Aquatic and Surface Photochemistry, GR Helz, RG Zepp, and DG Crosby, Editors, Lewis Publishiers: Boca Raton, 1994: p. 467-490.

141. Oppenlander, T., Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2003.

142. Luna, A.J., C.A.O. Nascimento, E.L. Foletto, J.E. Moraes, and O. Chiavone-Filho, Photo-Fenton degradation of phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol mixture in saline solution using a falling-film solar reactor. Environmental Technology, 2014. 35(3): p. 364-371.

143. Pignatello, J., E. Oliveros, and A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006. 36: p. 1-84.

144. Malato, S., J. Blanco, A. Vidal, and C. Richter, Photocatalysis with solar energy at pilot plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. 37: p. 1-14.

145. Namkung, K., A. Burgess, D. Bremner, and H. Staines, Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: a continuous system study including sonication effects. Ultrasonics Sonochemistry, 2008. 15: p. 171-176.

146. Ocampo-Pérez, R., M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, and R. Leyva-Ramos, Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation. Chemical Engineering Journal, 2010. 165(2): p. 581-588.

147. Baeza, C. and D.R. Knappe, Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H_2O_2 advanced oxidation processes. Water Research, 2011. 45(15): p. 4531-4543.

148. Benitez, F.J., J.L. Acero, F.J. Real, and S. Roman, Oxidation of MCPA and 2,4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H_2O_2 and O_3/H_2O_2. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2004. 39(3): p. 393-409.

149. Tuhkanen, T., UV/H_2O_2 processes. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment ed. 2004, Londres, UK: IWA Publishing.

150. Shah, N.S., X. He, H.M. Khan, J.A. Khan, K.E. O'Shea, and D.L. Boccelli, Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study. Journal of Hazardous Materials, 2013. 263: p. 584-592.

151. Khan, J.A., X. He, N.S. Shah, H.M. Khan, E. Hapeshi, and D. Fatta-Kassinos, Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H_2O_2, $S_2O_8^{2-}$ and HSO_5^-. Chemical Engineering Journal, 2014. 252: p. 393-403.

152. Souza, B.S., R.F. Dantas, A. Cruz, C. Sans, S. Esplugas, and M. Dezotti, Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H_2O_2 dosage: study of hydroxyl radical scavenging and process performance. Chemical Engineering Journal, 2014. 237: p. 268-276.

153. Chelme-Ayala, P., M.G. El-Din, and D.W. Smith, Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H_2O_2 advanced oxidation process. Water Research, 2010. 44(7): p. 2221-2228.

154. Abramović, B.F., N.D. Banić, and D.V. Šojić, Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H_2O_2 treatments. Chemosphere, 2010. 81(1): p. 114-119.

155. Martínez-Gonzalez, M. and G. Zuñiga-Gonzalez, Los efectos de la luz ultravioleta. Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana, 2012. 15(3): p. 214-225.

156. Zapata, A., I. Oller, L. Rizzo, S. Hilgert, M. Maldonado, and J. Sánchez-Pérez, Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 97(1): p. 292-298.

157. Mendoza-Marín, C., P. Osorio, and N. Benítez, Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments. Journal of Hazardous Materials, 2010. 177(1): p. 851-855.

158. Cihanoglu, A., G. Gunduz, and M. Dukkanci, Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. 165: p. 687-699.

159. Gomathi-Devi, L., S. Girish-Kumar, K. Mohan-Reddy, and C. Munikrishnappa, Photodegradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. Journal of Hazardous Materials, 2009. 164: p. 59-67.

160. Chu, L. and J. Wang, Degradation of 3-chloro-4-hydroxybenzoic acid in biological treated effluent by gamma irradiation. Radiation Physics and Chemistry, 2016. 119: p. 194-199.

161. Khan, J., N. Shah, S. Nawaz, M. Ismail, F. Rehman, and H. Khan, Role of e_{aq}^-, OH• and H• in radiolytic degradation of atrazine: a kinetic and mechanistic approach. Journal of Hazardous Materials, 2015. 288: p. 47-57.

162. Qourzal, S., M. Tamimi, A. Assabbane, and Y. Aitichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxide d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO_2, Comptes Rendus Chimie, 2007. 10(12): p. 1187-1194.

163. Marugán, J., R. Grieken, C. Sordo, and C. Cruz, Kinetics of the photocatalytic disinfection of Escherichia coli suspensions. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 82(1): p. 1187-1194.

164. Riga, A., K. Soutsas, K. Ntampegliotis, V. Karayannis, and G. Papapolymerou, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of procion

H-exl dyes. Comparison of H_2O_2/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO_2/UV and TiO_2/UV/H_2O_2 processes. Desalination, 2007. 211(1): p. 72-86.

165. Von Sonntag, C. and U. Von Gunten, Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. 2012, London, UK: IWA Publishing.

166. Dükkanci, M., G. Gündüz, S. Yilmaz, and R. Prihod'ko, Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. Journal of Hazardous Materials, 2010. 181: p. 43-50.

167. Mason, M. and J. Lorimer, Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. 2002.

168. Darsinou, B., Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, and D. Mantzavinos, Sonoactivated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature. Chemical Engineering Journal, 2015. 280: p. 623-633.

169. Schenone, A.V., L.O. Conte, M.A. Botta, and O.M. Alfano, Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM). Journal of Environmental Management, 2015. 155: p. 177-183.

170. Cruz-González, G., K. González-Labrada, Y. Milian-Rodríguez, I. Quesada-Peñate, J.A. Colín-Luna, J. Ramírez-Muñoz, and U.J. Jáuregui-Haza, Enhancement of paracetamol degradation by sono-Fenton process. International Journal of Chemical, Materials and Environmental Research, 2015. 2: p. 37-45.

171. Chan, K. and W. Chu, Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. Chemosphere, 2003. 51(4): p. 305-311.

172. Comission, E., Council Directive 76/464/EEC. 2006.

173. Minella, M., G. Marchetti, E. De Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, and C. Minero, Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 154: p. 102-109.

174. Auerbach, S.M., K.A. Carrado, and P.K. Dutta, Handbook of zeolite science and technology. 2003: CRC press.

175. Kokotailo, G., S. Lawton, D. Olson, and W. Meier, Structure of synthetic zeolite ZSM-5. Nature, 1978. 272(5652): p. 437-438.

176. Velichkova, F., H. Delmas, C. Julcour, and B. Koumanouva, Heterogeneous fenton and photo-fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM-5 zeolite as catalyst. AIChE Journal, 2016.

177. Adityosulindro, S., L. Barthe, K. González-Labrada, U.J. Jáuregui-Haza, H. Delmas, and C. Julcour, Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water. Ultrasonics Sonochemistry, 2017. 39: p. 889-896.

178. Bader, H. and J. Hoigné, Determination of ozone in water by the indigo method. Water Research, 1981. 15(4): p. 449-456.

179. Cruz-González, G., Tratamiento de residuales farmacéuticos: caracterización y evaluación de un reactor ultrasónico, in Ingeniería Nuclear. Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, 2011.

180. Ratoarinoro, N., F. Contamine, A.M. Wilhelm, J. Berlan, and H. Delmas, Power measurement in sonochemistry. Ultrasonics Sonochemistry, 1995. 2(1): p. 43-47.

181. Koda, S., T. Kimura, T. Kondo, and H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. Ultrasonics Sonochemistry, 2003. 10(3): p. 149-156.

182. Wael-Aboussaoud, M., Etude du role d'adsorbants alumino-silicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques, in Laboratoire de Génie Chimique. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2014.

183. Jung, Y.J., W.G. Kim, Y. Yoon, T.M. Hwang, and J.W. Kang, pH effect on ozonation of Ampicilin: Kinetic study and toxixity assessment. Science and Engineering, 2012. 34: p. 156-162.

184. Yu, Y.H., M. Jun, and Y.J. Hou, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process. Journal of Environmental Sciences, 2006. 18(6): p. 1043-1049.

185. Ziylan, A. and N.H. Ince, Catalytic ozonation of ibuprofen with ultrasound and Fe-based catalysts. Catalysis Today, 2015. 240: p. 2-8.

186. Wu, J., L. Ma, Y. Chen, Y. Cheng, Y. Liu, and X. Zha, Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst: removal and pathways. Water Research, 2016. 92: p. 140-148.

187. Meng, F., W. Ma, P. Zong, R. Wang, L. Wang, and C. Duan, Synthesis of a novel catalyst based on Fe(II)/Fe(III) oxide and high alumina coal fly ash for the degradation of o-methyl phenol. Journal of Cleaner Production, 2016. 133: p. 986-993.

188. Şolpan, D. and M. Torun, The removal of chlorinated organic herbicide in water by gamma-irradiation. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012. 293(1): p. 21-38.

189. Shah, N.S., J.A. Khan, S. Nawaz, M. Ismail, K. Khan, H.M. Khan, Kinetic and mechanism investigation on the gamma irradiation induced degradation of endosulfan sulfate. Chemosphere, 2015. 121: p. 18-25.

190. Wang, J. and L. Chu, Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: an overview. Radiation Physics and Chemistry, 2016. 125: p. 56-64.

191. Beckett, M.A. and I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. 105(15): p. 3796-3802.

192. Pétrier, C., N. Gondrexon, and P. Boldo, Ultrasons et sonochimie. 2008.

193. Mohajerani, M., M. Mehrvar, and F. Ein-Mozaffari, Using an external-loop airlift sonophotoreactor to enhance the biodegradability of aqueous sulfadiazine solution. Separation and purification technology, 2012. 90: p. 173-181.

194. Joglekar, A. and A. May, Product excellence through design of experiments. Cereal foods world, 1987. 32(12): p. 857-868.

195. Shriwas, A.K. and P.R. Gogate, Ultrasonic degradation of methyl Parathion in aqueous solutions: intensification using additives and scale up aspects. Separation and Purification Technology, 2011. 79(1): p. 1-7.

196. Gogate, P.R., S. Mujumdar, and A.B. Pandit, Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction. Advances in Environmental Research, 2003. 7(2): p. 283-299.

197. Ziylan, A. and N.H. Ince, The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. Journal of Hazardous Materials, 2011. 187(1-3): p. 24-36.

198. Manousaki, E., E. Psillakis, N. Kalogerakis, and D. Mantzavinos, Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. Water Research, 2004. 38(17): p. 3751-3759.

199. Alfano, O.M., R.J. Brandi, and A.E. Cassano, Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. Chemical Engineering Journal, 2001. 82(1): p. 209-218.

200. Kwan, C. and W. Chu, Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. Water Research, 2003. 37(18): p. 4405-4412.

201. Giri, R.R., H. Ozaki, T. Ishida, R. Takanami, and S. Taniguchi, Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. Chemosphere, 2007. 66(9): p. 1610-1617.

202. USP Technologies, H_2O_2 radiation properties. Ultraviolet Absorption Spectrum, Hydrogen Peroxide.

203. Akpan, U. and B. Hameed, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca-Ce-W-TiO_2 composite photocatalyst. Chemical Engineering Journal, 2011. 173(2): p. 369-375.

204. Piera, E., J.C. Calpe, E. Brillas, X. Domènech, and J. Peral, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO_2/UVA/O_3 and Fe(II)/UVA/O_3 systems. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. 27(3): p. 169-177.

205. Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhorn, and U. Neis, Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. Water Research, 2001. 35(8): p. 2003-2009.

206. Feng, X., J. Deng, H. Lei, T. Bai, Q. Fan, and Z. Li, Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning. Bioresource Technology, 2009. 100(3): p. 1074-1081.

207. Jawerth, N. Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), 2015.

208. Hemández-Martínez, A., M. Valdés-Callado, K. González-Labrada, M. Rapado-Paneque, A. Chávez-Ardanza, and M. Arias, Adsorption of paracetamol onto carbon nanomaterials and degradation by ultrasonic and gamma radiation. Advanced Materials - TechConnect Briefs, 2016. 2: p. 217-219.

209. Maya-Treviño, M., J. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, N. Ramos-Delgado, M.I. Maldonado, and A. Hernández-Ramírez, Activity of the ZnO–Fe 2 O 3 catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light. Ceramics International, 2014. 40(6): p. 8701-8708.

210. Norma Cubana, Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. La Habana, Cuba, 2012.

211. Chu, W. and S.M. Tsui, Photo-sensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone. Chemosphere, 1999. 39: p. 1667-1677.

212. Kitchens, J.A., Dehalogenation of halogenated compounds, U. Patent, Editor. 1979: USA.

213. Usman, M., O. Tascone, P. Faure, and K. Hanna. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils. Science of the Total Environment, 2014. 476: p. 434-439.

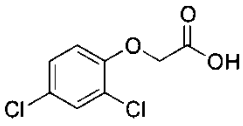
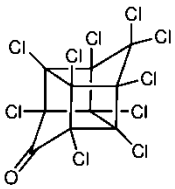
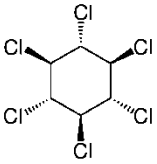
214. Picot, A. and M. Rabache, Association Toxicologie-CNAM. 2005: Fiche Toxico Ecotoxico Chimique N°3

215. SRC, Physics properties Database. 2007.

ANEXOS

Anexo A: Propiedades físico-químicas de los plaguicidas en estudio

Tabla A1. Propiedades físico-químicas del 2,4-D, el β-HCH y la CLD. Ka: constante de disociación ácida, Kow: coeficiente de partición octanol/agua.

Propiedades	2,4-D	CLD	β-HCH	Referencia
Fórmula molecular	$C_8H_6Cl_2O_3$	$C_{10}Cl_{10}O$	$C_6H_6Cl_6$	-
Estructura química				-
Peso molecular (g.mol^{-1})	221.04	490.63	290.83	[213, 214]
pKa	2.73	-	-	[214]
Solubilidad en agua (mg.L^{-1}), (20°C)	670	2	7	[213]
Log Kow	-0.09	4.50	4.14	[213]
Tamaño de la molécula	0.85×0.54×0.22 nm	-	-	-

Anexo B: Características de las lámparas UV utilizadas en los foto-procesos

Tabla B1. Características de las lámparas UV utilizadas en los foto-procesos.

Propiedades	**LMP Hg**	**LBP Hg**	**(LXe-Arc)**
Suministrador	Peschl Ultraviolet	Heraeus	Peschl Ultraviolet
Modelo	TQ 150	GPH150T5L	TXE150
Longitud de onda (λ-nm)	200 - 577	254	360 - 740
Potencia eléctrica (W)	400	10	150

Anexo C: Punto de muestreo de las aguas residuales



Figura C1. Vista aérea de la planta de tratamiento biológico de aguas residuales Nailloux (efluente 1), Toulouse, Francia.



Figura C2. Punto de toma de muestra del efluente 2, planta de tratamiento biológico María del Carmen, Habana, Cuba.

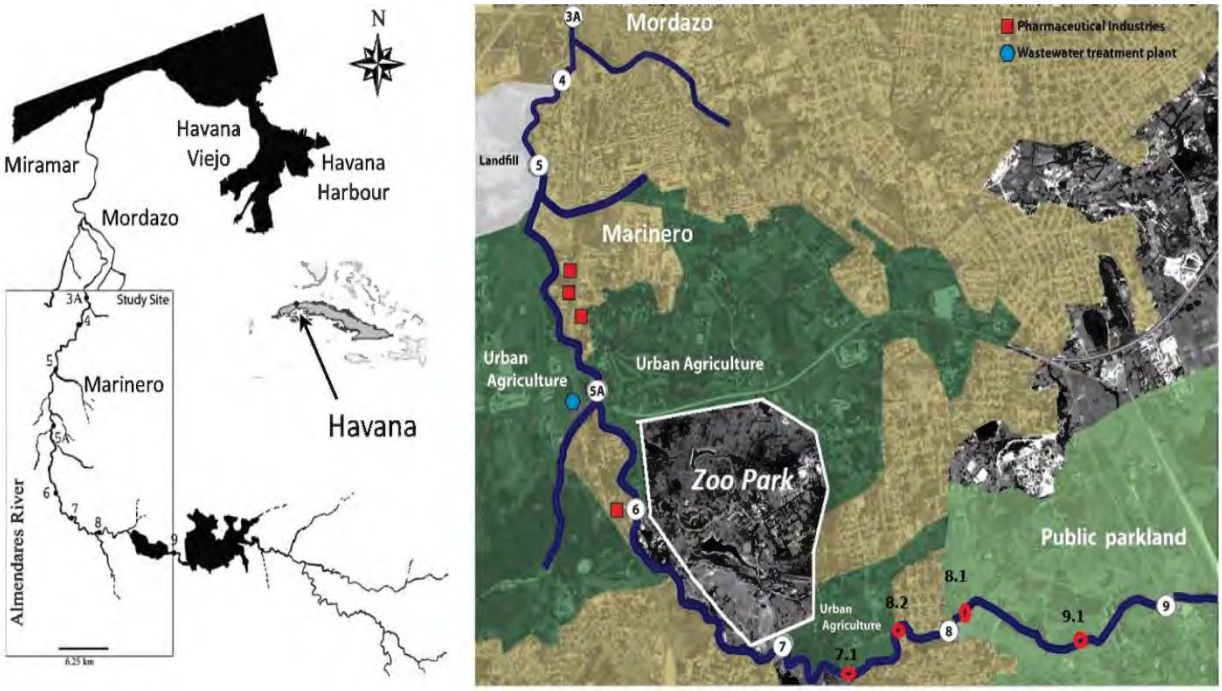


Figura C3. Localización geográfica de la planta de tratamiento biológico María del Carmen (efluente 2), Habana, Cuba.

Anexo D: Determinación del hierro residual

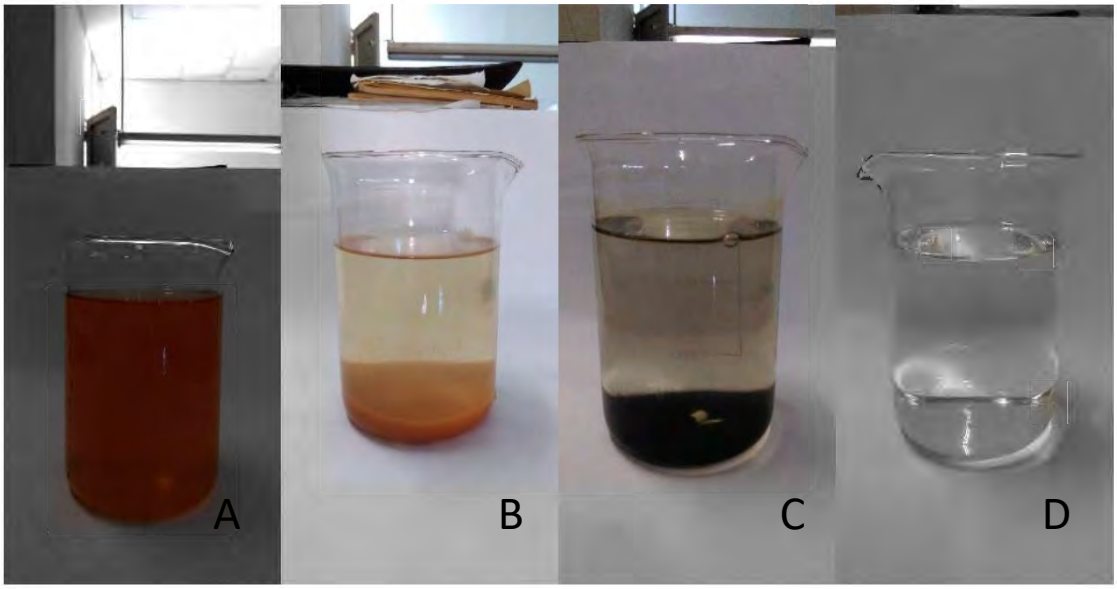


Figura D1. Evolución de la eliminación del hierro residual con lechada de cal en los experimentos a escala de banco. A: disolución sin tratamiento, B: disolución después de 5 minutos de tratamiento, C: disolución después de 30 minutos de tratamiento, D: disolución final filtrada.

Anexo E: Curvas de calibración

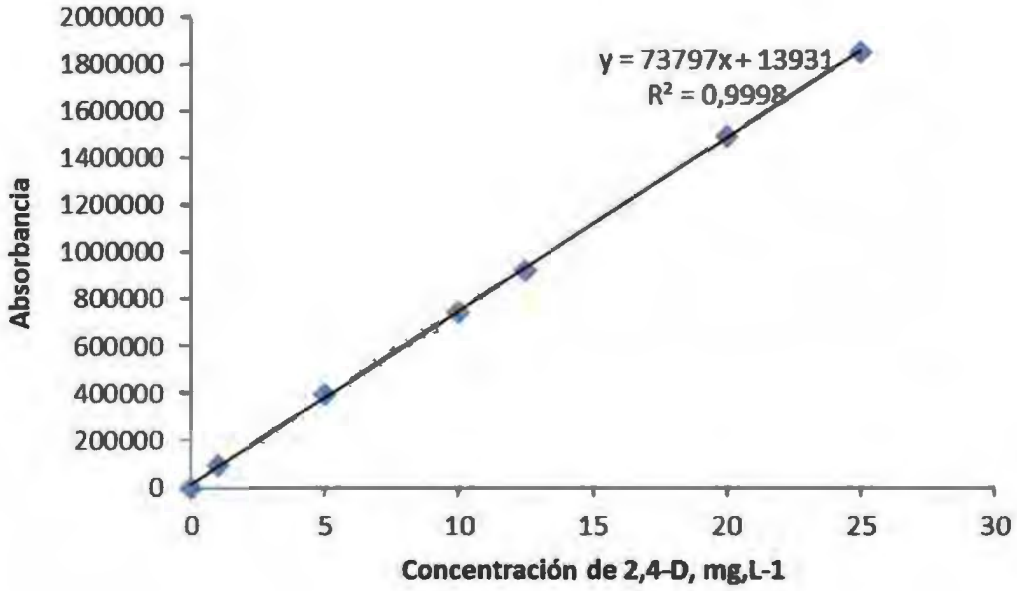


Figura E1. Curva de calibración para la determinación de la concentración del 2,4-D por HPLC-UV.

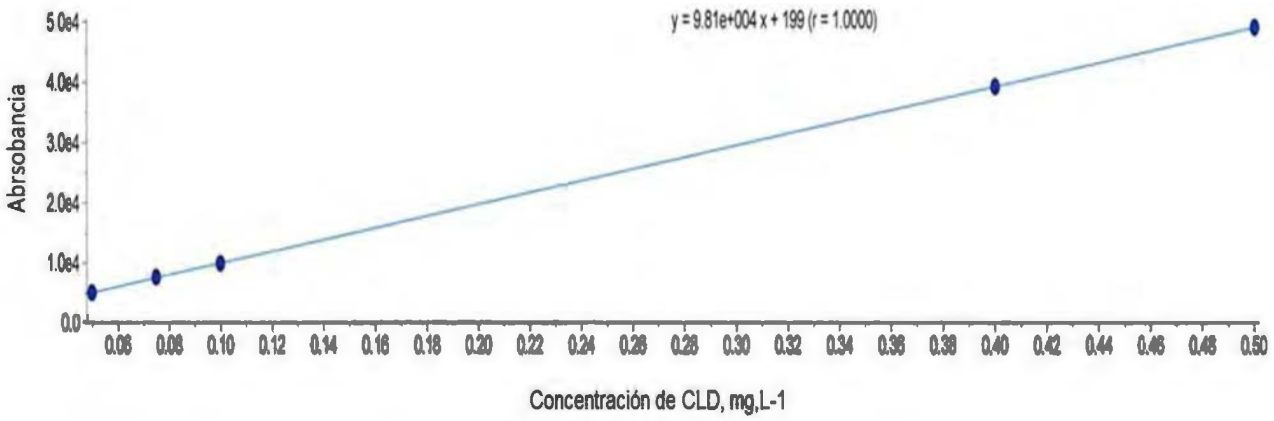


Figura E2. Curva de calibración para la determinación de la concentración de la CLD por HPLC-MS.

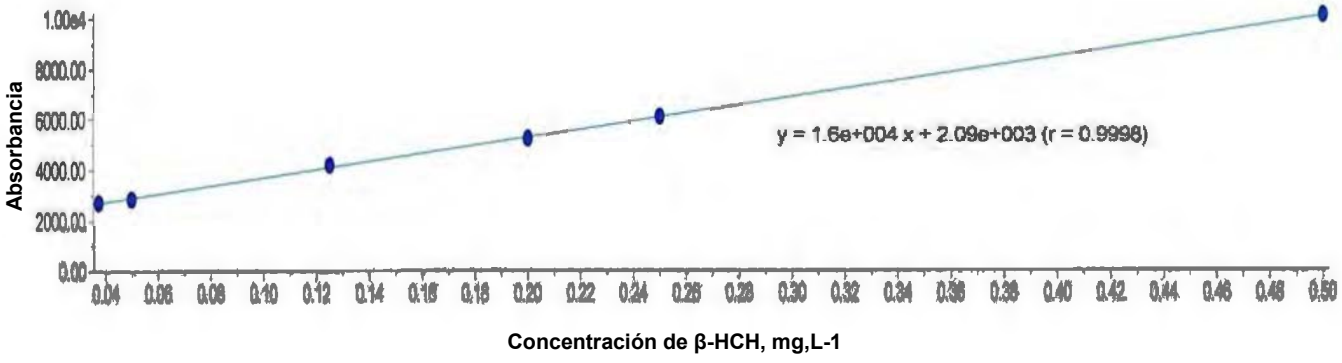


Figura E3. Curva de calibración para la determinación de la concentración del β-HCH por HPLC-MS.

Anexo F: Resultados de la reacción Fenton

Tabla F1. Evolución de la concentración del 2.4-D durante el estudio de oxidación con H_2O_2. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, T = 30°C, pH_0 = 3.5, t = 300 min

Concentración de H_2O_2, mM	C/C_0	Degradación, %
0.8	1.0	0
3.4	0.99	1.1
5.9	0.98	2.0
8.5	0.97	2.9
11.9	0.99	1.2
25.4	0.98	2.1

Tabla F2. Evolución de la concentración del 2,4-D durante el estudio de adsorción en la zeolita ZSM-5 dopada con hierro. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, T = 30°C, $[zeolita]_0$ = 1 $g.L^{-1}$, pH_0 = 3.5

Tiempo	C/C_0	Degradación, %
0	1.00	0
5	1.00	0
10	1.00	0
60	1.01	0
180	1.02	0
300	1.01	0

Tabla F3. Degradación y mineralización del 2,4-D mediante los procesos Fenton homogéneo* ($FeSO_4x7H_2O$) y heterogéneo (zeolita ZSM5). $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$; T = 30°C; $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM; $[Fe(II)]_0$* = 0.84 mM; $[zeolita]_0$** = 1 $g.L^{-1}$; *pH_0 = 2.6; **pH_0 = 3.5

Tiempo, min	Fenton Homogéneo		Fenton Heterogéneo	
	Degradación, %	Mineralización, %	Degradación, %	Mineralización, %
0	0	0	0	0
10	100	20.9 ± 1.0	14.3 ± 1.3	0.7 ± 0.7
20	100	24.6 ± 0.5	25.1 ± 2.8	4.5 ± 2.0
60	100	29.6 ± 1.5	43.6 ± 0.6	13.7 ± 2.4
180	100	33.5 ± 1.5	79.3 ± 0.8	20.0 ± 1.4
300	100	34.4 ± 1.4	95.3 ± 1.5	26.4 ± 1.5

Anexo G: Resultados del proceso de ozonización

Tabla G1. Influencia del flujo de ozono y la velocidad de agitación en la mineralización del 2,4-D mediante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[O_3]_0$ = 48 g.Nm^{-3}, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %		
	Flujo de O_3: 15 L.h^{-1}, V_{agit}: 500 min^{-1}	Flujo de O_3: 30 L.h^{-1}, V_{agit}: 500 min^{-1}	Flujo de O_3: 30 L.h^{-1}, V_{agit}: 100 min^{-1}
0	0	0	0
10	42.5 ± 6.0	40.1 ± 1.2	38.3 ± 2.1
20	51.6 ± 5.6	44.1 ± 2.8	47.1 ± 1.6
60	64.0 ± 5.6	62.7 ± 2.1	65.6 ± 1.7
180	76.7 ± 5.8	75.1 ± 1.1	74.0 ± 1.7
300	84.2 ± 4.8	79.9 ± 2.0	80.9 ± 1.7

Tabla G2. Influencia de la concentración de ozono en fase gaseosa en la mineralización del 2,4-D mediante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1}

Tiempo, min	Mineralización, %		
	$[O_3]$ = 13 g.Nm^{-3}	$[O_3]$ = 48 g.Nm^{-3}	$[O_3]$ = 80 g.Nm^{-3}
0	0	0	0
10	24.3 ± 1.2	38.3 ± 2.1	40.0 ± 2.3
20	35.0 ± 2.1	47.1 ± 1.6	47.2 ± 3.2
60	50.1 ± 2.6	65.6 ± 1.7	65.6 ± 2.6
180	67.5 ± 1.9	74.0 ± 1.7	75.8 ± 3.5
300	73.3 ± 1.8	80.9 ± 1.7	81.2 ± 2.7

Tabla G3. Influencia de la adición del tert-butanol a la reacción durante la degradación del 2,4-D mediante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1}

Tiempo, min	Degradación, %	
	Sin Tert-butanol	[Tert-butanol] = 0.2 mM
0	0	0
10	100	23.0 ± 2.8
20	100	32.8 ± 1.7
60	100	74.1 ± 2.7
180	100	97.0 ± 3.0
300	100	99.8 ± 0.2

Tabla G4. Influencia del pH inicial de la disolución en la mineralización del 2,4-D mediante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1},T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1}

Tiempo, min	Mineralización, %			
	pH 3.6	pH 7	pH 9	pH 12
0	0	0	0	0
10	38.3 ± 2.1	37.0	36.4	56.0 ± 1.9
20	47.1 ± 1.6	43.2	45.5	60.1 ± 1.0
60	65.6 ± 1.7	62.1	63.7	72.6 ± 2.3
180	74.0 ± 1.7	71.2	73.4	81.5 ± 1.5
300	80.9 ± 1.7	77.7	80.2	88.5 ± 1.5

Tabla G5. Influencia de la adición del H_2O_2 en la mineralización del 2,4-D durante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1}

Tiempo, min	Mineralización, %				
	Ozono solo	$[H_2O_2]$ = 0.8 mM	$[H_2O_2]$ = 3.4 mM	$[H_2O_2]$ = 5.9 mM	$[H_2O_2]$ = 8.5 mM
0	0	0	0	0	0
10	38.3 ± 2.1	41.7	41.1	39.2 ± 1.8	36.8
20	47.1 ± 1.6	55.8	63.5	67.9 ± 3.9	64.6
60	65.6 ± 1.7	83.5	90.3	92.7 ± 2.4	91.9
180	74.0 ± 1.7	89.5	96.2	98.5 ± 0.8	97.2
300	80.9 ± 1.7	89.8	96.5	98.8 ± 0.4	98.4

Tabla G6. Influencia de la adición de hierro (II) en forma homogénea ($FeSO_4x7H_2O$) y heterogénea (zeolita ZSM-5 dopada con hierro) en la mineralización del 2,4-D durante el proceso de ozonización. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}; $[Fe(II)]_0$ = 0.84 M, $[ZSM\text{-}5]_0$ = 1 g.L^{-1}; pH_0 = 3.5, T = 30°C, V_{agit} = 100 min^{-1}

Tiempo, min	Mineralización, %		
	Sin catalizador	$FeSO_4$, [Fe(II)] = 0.8 mM	ZSM-5, [Fe(II)] = 0.13 mM
0	0	0	0
10	38.3 ± 2.1	60.2 ± 2.0	46.1 ± 1.4
20	47.1 ± 1.6	63.5 ± 1.2	50.3 ± 1.6
60	65.6 ± 1.7	70.2 ± 1.0	64.0 ± 2.1
180	74.0 ± 1.7	79.5 ± 1.7	75.3 ± 2.7
300	80.9 ± 1.7	83.1 ± 1.0	83.0 ± 1.0

Anexo H: Resultados de la radiación gamma

Tabla H1. Influencia de la dosis en la degradación, mineralización y eficiencia radiolítica del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, TD = 4.29 $kGy.h^{-1}$, pH_0 = 3.5

Dosis, Gy	Degradación, %	G-Value	Mineralizacion, %	G-Value$_c$
0	0	0	0	0
100	16.6 ± 1.6	0.2	1.3 ± 0.6	0.07
250	40.6 ± 2.1	0.2	1.3 ± 1.3	0.05
500	77.6 ± 0.9	0.2	3.0 ± 1.1	0.05
750	91.5 ± 3.8	0.1	3.9 ± 1.4	0.05
1000	98.7 ± 0.6	0.1	7.2 ± 1.6	0.05
2500	100	0.05	12.5 ± 2.3	0.05
5000	100	0.02	26.0 ±1.9	0.05

Tabla H2. Influencia de la adición del H_2O_2 en la degradación y mineralización del 2,4-D durante la radiólisis del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, D = 250 Gy, TD = 4.29 $kGy.h^{-1}$, pH_0 = 3.5

H_2O_2, mM	Degradación, %	Mineralización, %
Radiólisis sola, $[H_2O_2]$ = 0 mM	40.6 ± 2.1	1.3 ± 1.3
$[H_2O_2]$ = 3.4 mM	63.2	4.9
$[H_2O_2]$ = 5.9 mM	77.0 ± 1.6	8.7 ± 1.2
$[H_2O_2]$ = 8.5 mM	73.5	5.8
$[H_2O_2]$ = 11.9 mM	58.4	4.4

Tabla H3. Modelo de regresión para el cálculo de la mineralización radiolítica del 2.4-D

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
constante	-15.0	1.5	9.8	0.0002
H_2O_2	10.4	0.6	18.6	0
$[H_2O_2]^2$	-0.8	0.05	18.0	0
Fe(II)	-6.3	0.6	10.8	0.0001

Tabla H4. Análisis de varianza para el ajuste del modelo (g.l: grados de libertad).

Fuente	Suma de cuadrados	g.l	Razón F	Valor de P
Modelo	87.3	3	159.6	0.0000
Residuo	0.9	5		
Total (Corr.)	88.2	8		
R-cuadrado (ajustado para g.l) = 98.3 %				

Anexo I: Resultados de la radiación ultrasónica

Tabla I1. Resultados del diseño experimental 3^2 para el análisis de la influencia de la frecuencia y la potencia en la degradación sonoquímica del 2,4-D. F = 862 kHz, $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, pH_0 = 3.5, t = 120 min

Tiempo, min	Degradación			Mineralización		
	2.1 W	10.4 W	30.6 W	2.1 W	10.4 W	30.6 W
0	0	0	0	0	0	0
10	1.4	2.1	2.9 ± 0.2	0.3	0.5	0.9 ± 0.1
20	2.6	3.3	5.0 ± 0.4	0.9	1.2	1.6 ± 0.2
30	3.6	4.3	6.6 ± 0.7	1.3	1.8	2.2 ± 0.5
45	4.9	5.5	8.6 ± 1.0	1.9	2.4	2.8 ± 0.7
60	6.3	7.1	10.8 ± 0.5	2.4	2.8	3.5 ± 0.2
90	9.0	9.9	13.1 ± 0.7	2.9	3.2	4.1 ± 0.3
120	11.2	12.6	16.3 ± 0.8	3.4	3.8	4.9 ± 0.2

Tabla I2. Modelo de regresión para el cálculo de la degradación ultrasónica del 2.4-D

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
constante	-22.2	6.4	3.5	0.03
F	0.1	0.02	4.8	0.01
P	0.6	0.1	4.3	0.01
$[F]^2$	-0.00004	0.00001	4.9	0.01
$[P]^2$	-0.01	0.004	2.3	0.08

Tabla I3. Análisis de varianza para el ajuste del modelo (g.l: grados de libertad).

Fuente	Suma de cuadrados	g.l	Razón F	Valor de P
Modelo	96.5	4	27.9	0.004
Residuo	3.5	4		
Total (Corr.)	99.9	8		
R-cuadrado (ajustado para g.l) = 93.1 %				

Tabla I4. Dependencia de la degradación del 2,4-D con el pH inicial de la disolución. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, F = 862 kHz, P = 30.6 W, t = 120 min

pH	Degradación, %	Mineralizacion, %
2.6	18.9	6.9
3.6	16.3 ± 0.8	4.9 ± 0.2
7	7.3	2.2
9	6.8	1.9

Tabla I5. Influencia de la adición del H_2O_2 en la degradación del 2,4-D durante el proceso de ultrasonido. [2,4-D]$_0$ = 25 mg.L^{-1}, F = 862 kHz, P = 30.6 W, pH$_0$ = 3.5, t = 60 min

Tiempo, min	Degradación					Mineralización				
	Potencia, W									
	3.4	**5.9**	**8.5**	**11.9**	**25.4**	**3.4**	**5.9**	**8.5**	**11.9**	**25.4**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1.3	1.6	2.1	2.8 ± 0.6	1.9	0.6	0.7	0.9	1.2 ± 0.6	0.8
20	3.2	3.9	4.5	5.8 ± 0.7	3.5	1.3	1.7	2.0	2.3 ± 0.5	1.7
30	5.1	6.5	7.6	9.2 ± 0.8	7.2	2.1	2.4	2.8	3.5 ± 1.2	2.6
45	7.2	7.9	9.2	11.6 ± 1.3	8.7	2.7	3.3	4.1	5.0 ± 0.7	3.8
60	9.5	10.6	12.5	14.5 ± 0.8	11.2	3.2	4.1	5.7	7.1 ± 0.9	5.4
90	11.3	14.2	16.1	19.9 ± 1.1	15.7	3.8	5.3	6.9	9.6 ± 0.8	6.8
120	14.1	17.9	20.2	24.7 ± 0.9	19.2	4.3	6.2	8.1	11.2 ± 0.5	8.0

Tabla I6. Modelo de regresión para el cálculo de la mineralización ultrasónica del 2.4-D

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
constante	53.4	1.3	42.3	0
H_2O_2	5.2	0.4	12.3	0.0002
Fe(II)	-24.5	2.5	9.7	0.0006
$[H_2O_2]^2$	-0.5	0.03	14.7	0.0002
$[Fe(II)]^2$	12.6	2.3	5.4	0.006

Tabla I7. Análisis de varianza para el ajuste del modelo (g.l: grados de libertad).

Fuente	Suma de cuadrados	g.l	Razón F	Valor de P
Modelo	106.4	4	258.9	0
Residuo	0.4	4		
Total (Corr.)	106.8	8		
R-cuadrado (ajustado para g.l) = 99.2 %				

Anexo J: Resultados de la radiación ultravioleta

Tabla J1. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del 2,4-D durante el proceso de fotólisis. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	LBP Hg + PL Cuarzo		LMP Hg + PL Cuarzo		LMP Hg + PL Borosilicato	
	Deg, %	Min, %	Deg, %	Min, %	Deg, %	Min, %
0	0	0	0	0	0	0
10	2.5 ± 0.9	1.6 ± 0.7	91.8	19.5	0.3	0.2
20	6.0 ± 2.2	2.4 ± 1.0	99.9	39.4	1.0	1.2
60	16.6 ± 1.1	6.9 ± 1.0	100	98.8	2.3	2.0
180	25.1 ± 1.5	7.8 ± 1.9	100	100	3.7	2.0
300	32.9 ± 1.3	10.5 ± 0.4	100	100	6.7	2.7

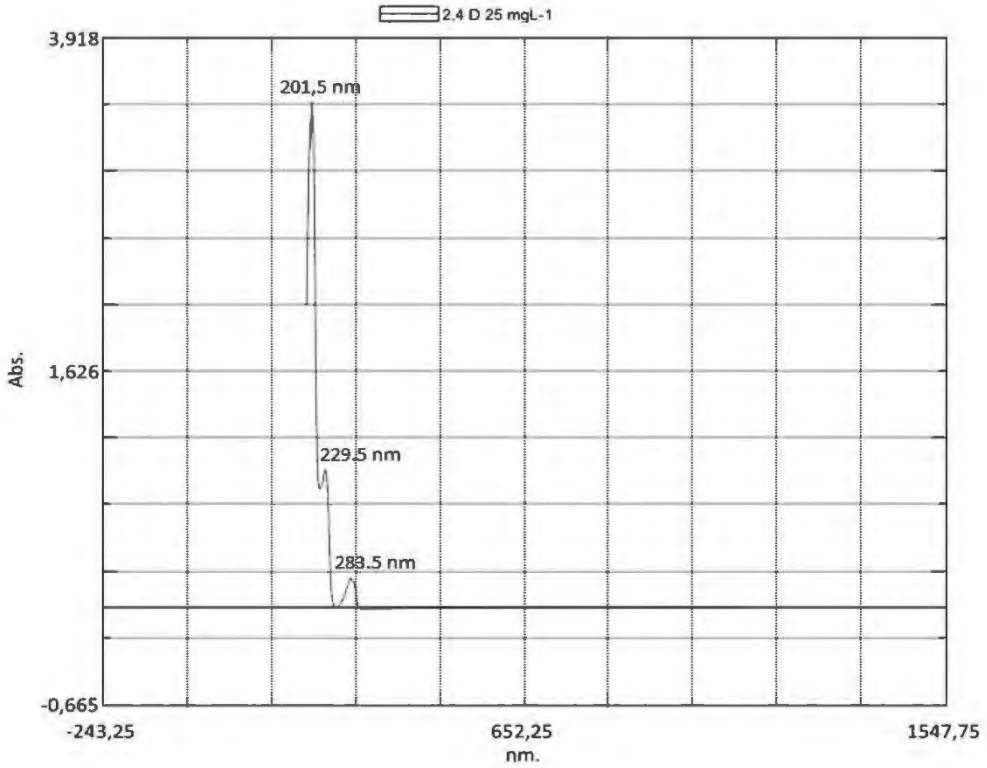


Figura J1. Espectro de absorbancia del 2.4-D

Tabla J2. Influencia de la adición del H_2O_2 en la mineralización del 2,4-D durante el proceso de fotólisis. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, LBP Hg, PL cuarzo, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %					
	Fotólisis sola		$[H_2O_2]$ = 3.4 mM	$[H_2O_2]$ = 5.9 mM	$[H_2O_2]$ = 8.5 mM	$[H_2O_2]$ = 11.9 mM
	Deg, %	Min, %				
0	0	0	0	0	0	0
10	2.5 ± 0.9	1.6 ± 0.7	13.2	21.8	23.7 ± 2.0	18.8
20	6.0 ± 2.2	2.4 ± 1.0	27.6	34.5	40.0 ± 2.2	35.0
60	16.6 ± 1.1	6.9 ± 1.0	47.9	53.2	63.1 ± 1.9	52.7
180	25.1 ± 1.5	7.8 ± 1.9	76.5	84.6	94.0 ± 0.7	79.2
300	32.9 ± 1.3	10.5 ± 0.4	90.0	94.3	98.0 ± 1.4	88.8

Tabla J3. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del 2,4-D durante el proceso UV/H_2O_2. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	LBP Hg + PL Cuarzo		LMP Hg + PL borosilicato	
	Degradación, %	Mineralización, %	Degradación, %	Mineralización, %
0	0	0	0	0
10	100	23.7 ± 2.0	49.1	3.8
20	100	39.8 ± 2.2	83.1	6.3
60	100	63.1 ± 1.9	100	26.8
180	100	93.9 ± 0.7	100	55.8
300	100	97.9 ± 1.4	100	77.9

Tabla J4. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del 2,4-D durante el proceso foto-Fenton. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, [Fe(II)] = 0.84 mM, pH_0 = 2.6, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %		
	LBP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Borosilicato	LXe-Arc + PL Cuarzo
0	0	0	0
10	51.5 ± 1.4	28.8	43.7
20	70.2 ± 1.4	48.4	58.2
60	85.8 ± 1.3	66.0	78.2
180	96.1 ± 2.0	79.5	85.6
300	99.8 ± 0.5	80.7	87.0

Tabla J5. Mineralización del 2,4-D mediante los procesos Fenton homogéneo* ($FeSO_4x7H_2O$) y heterogéneo (zeolita ZSM5). Lámpara BP Hg y porta-lámpara de cuarzo. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, T = 30°C; $[H2O2]_0$ = 8.5 mM, $[Fe(II)]_0$* = 0.84 mM, $[zeolita]_0$** = 1 $g.L^{-1}$. *pH_0 = 2.6, **pH_0 = 3.5

Tiempo, min	Mineralización, %		
	Foto-Fenton homogéneo	Foto-Fenton heterogéneo	UV/H_2O_2, 8.5 mM H_2O_2
0	0	0	0
10	51.5 ± 1.4	24.6	23.4 ± 2.0
20	70.2 ± 1.4	33.5	39.8 ± 2.2
60	85.8 ± 1.3	62.9	63.1 ± 1.9
180	96.1 ± 2.0	87.6	94.0 ± 0.7
300	99.8 ± 0.5	94.3	98.0 ± 1.4

Tabla J6. Influencia de la concentración inicial del 2,4-D y la composición de la matriz en la mineralización del 2,4-D durante el proceso foto-Fenton. $[2,4\text{-}D]_0$ = 25 $mg.L^{-1}$, LBP Hg, PL cuarzo, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, [Fe(II)] = 0.84 mM, pH_0 = 2.6, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %			
	Agua desionizada		Agua real	
	5 $mg.L^{-1}$	25 $mg.L^{-1}$	5 $mg.L^{-1}$	25 $mg.L^{-1}$
0	0	0	0	0
10	72.7 ± 1.1	51.5 ± 1.4	51.3	51.7 ± 1.2
20	81.1 ± 1.6	70.2 ± 1.4	71.2	63.6 ± 1.9
60	84.7 ± 4.1	85.8 ± 1.3	77.1	82.2 ± 0.2
180	90.6 ± 3.9	96.1 ± 2.0	82.0	85.7 ± 3.8
300	93.2 ± 3.6	99.8 ± 0.5	83.1	88.1 ± 2.3

Tabla J7. Modelo de regresión para el cálculo de la mineralización fotolítica del 2.4-D

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
constante	90.5	1.8	50.4	0
H_2O_2×Fe(II)	-3.9	0.8	-4.8	0.003
$[Fe(II)]^2$	-13.3	5.5	-2.4	0.05

Tabla J8. Análisis de varianza para el ajuste del modelo (g.l: grados de libertad)

Fuente	Suma de cuadrados	g.l	Razón F	Valor de P
Modelo	1014.8	2	60.2	0.0001
Residuo	50.6	6		
Total (Corr.)	1065.3	8		
R-cuadrado (ajustado para g.l) = 93.7 %				

Anexo K: Resultados de la combinación de procesos UV/O_3

Tabla K1. Efecto de la combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %		
	Fotólisis	**Ozonización**	**Fotólisis + Ozono**
0	0	0	0
10	1.5 ± 0.8	10.6 ± 1.6	27.9 ± 2.4
20	2.0 ± 1.0	18.3 ± 2.0	48.2 ± 1.7
60	7.0 ± 1.1	33.2 ± 2.0	83.3 ± 2.3

Tabla K2. Influencia de la adición de peróxido de hidrógeno en la combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %			
	Fotólisis	**Ozonización**	**H_2O_2**	**Fotólisis + Ozono + H_2O_2**
0	0	0	0	0
10	1.5 ± 0.8	10.6 ± 1.6	0	34.5 ± 1.0
20	2.0 ± 1.0	18.3 ± 2.0	0	56.8 ± 2.6
60	7.0 ± 1.1	33.2 ± 2.0	0	85.5 ± 1.4

Tabla K3. Influencia de la adición del catalizador Fe(II) en la combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, $[Fe(II)]_0$ = 0.8 mM, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %		
	Fotólisis	**Ozonización + Fe(II)**	**Fotólisis + Ozono + Fe(II)**
0	0	0	0
10	1.5 ± 0.8	23.0 ± 2.4	50.3 ± 1.4
20	2.0 ± 1.0	30.9 ± 1.6	66.9 ± 2.6
60	7.0 ± 1.1	51.3 ± 1.8	88.6 ± 1.4

Tabla K4. Combinación de los procesos UV y ozonización en la mineralización del 2,4-D. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, LBP Hg, PL cuarzo, $[O_3]_0$ = 48 g/Nm^3, Flujo de O_3 = 30 L.h^{-1}, $[Fe(II)]_0$ = 0.8 mM, pH_0 = 3.5, T = 30°C

Tiempo, min	Mineralización, %		
	Fotólisis + Ozono	**Fotólisis + Ozono + H_2O_2**	**Fotólisis + Ozono + Fe(II)**
0	0	0	0
10	27.9 ± 2.4	34.5 ± 1.0	50.3 ± 1.4
20	48.2 ± 1.7	56.8 ± 2.6	66.9 ± 2.6
60	83.3 ± 2.3	85.5 ± 1.4	88.6 ± 1.4

Anexo L: Resultados de los estudios de factibilidad

Tabla L1. Influencia del escalado y la matriz en la mineralización del 2,4-D durante el proceso foto-Fenton con luz solar. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mg.L^{-1}, pH_0 = 2.6, T = 30°C

Tiempo, min	Agua Técnica		Agua Real CO		Agua Real COA	
	Deg, %	Min, %	Deg, %	Min, %	Deg, %	Min, %
0	0	0	0	0	0	0
10	96.4 ± 2.6	14.7 ± 1.7	82.5 ± 1.8	8.9 ± 1.7	100	11.1 ± 1.5
20	98.3 ± 2.1	27.5 ± 0.9	93.7 ± 1.4	18.2 ± 2.1	100	22.9 ± 1.7
60	100	53.1 ± 1.6	95.0 ± 1.6	37.0 ± 2.1	100	45.9 ± 1.9
180	100	77.3 ± 1.2	97.6 ± 2.0	64.1 ± 2.6	100	72.0 ± 2.1
300	100	80.1 ± 0.8	97.8 ± 1.9	70.7 ± 1.8	100	76.0 ± 2.3

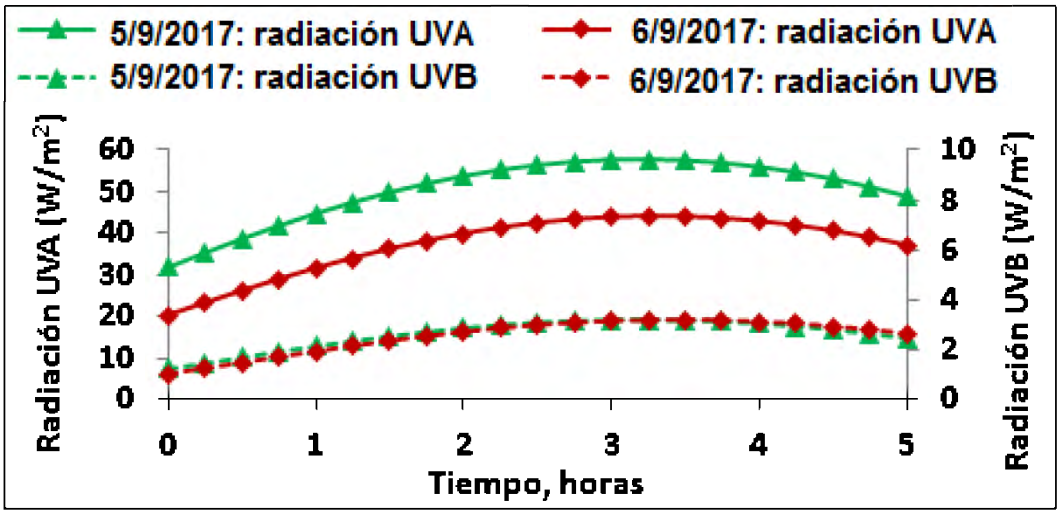


Figura L1. Intensidad de la radiación UV para los experimentos de foto-Fenton a escala de banco.

Tabla L2. Comportamiento de la concentración de hierro en el tiempo durante la precipitación con $Ca(OH)_2$ a partir del agua residual tratada por foto-Fenton

Tiempo, min	Concentración de Fe(II)	
	$C_{inicial}$(FeII) = 0.6 mM	$C_{inicial}$(FeII) = 0.08 mM
0	0	0
10	17.3 ± 1.3	4.6 ± 1.0
20	11.9 ± 0.6	2.8 ± 1.1
60	6.2 ± 1.0	1.8 ± 0.4
180	2.8 ± 0.5	0.9 ± 0.4
300	0.8 ± 0.1	0.2 ± 0.1

Tabla L3. Degradación de la CLD mediante fotólisis, Fenton, foto-Fenton y ozonización. $[CLD]_0$ = 1 $mg.L^{-1}$, T = 30°C, LMP Hg, PL cuarzo para los procesos basados en UV, $[H_2O_2]_0$ = 0.6 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.3 mM, pH_0 = 2.6 para Fenton y foto-Fenton

Tiempo, min	Degradación, %			
	Fotólisis	Reacción Fenton	Foto-Fenton	Ozonización
0	0	0	0	0
10	30.7 ± 8.8	1.5 ± 1.4	22.2 ± 4.4	6.9
20	60.7 ± 14.6	-	57.0 ± 5.9	13.3
60	93.2 ± 7.0	1.7 ± 4.4	88.5 ± 8.3	40.8
180	98.4 ± 1.0	3.1 ± 0.7	97.0 ± 7.4	69.7 (120 minutos)
300	99.0 ± 1.0	5.7 ± 1.3	97.6 ± 6.9	-

Tabla L4. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación de la CLD durante los procesos de fotólisis y foto-Fenton. $[CLD]_0$ = 1 $mg.L^{-1}$, T = 30°C, $[H_2O_2]_0$ = 0.6 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.3 mM, pH_0 = 2.6

Tiempo, min	Degradación, %					
	Fotólisis			Foto-Fenton		
	LBP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Borosilicato	LBP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Borosilicato
0	0	0	0	0	0	0
10	6.4	30.7 ± 8.8	5.4	10.5	22.2 ± 4.4	13.4
20	11.1	60.7 ± 14.6	9.6	15.9	57.0 ± 5.9	21.8
60	17.6	93.2 ± 7.0	12.9	23.4	88.5 ± 8.3	35.0
180	28.4	98.4 ± 1.0	14.6	33.5	97.0 ± 7.4	41.1
300	34.1	99.0 ± 1.0	20.6	40.3	97.6 ± 6.9	45.7

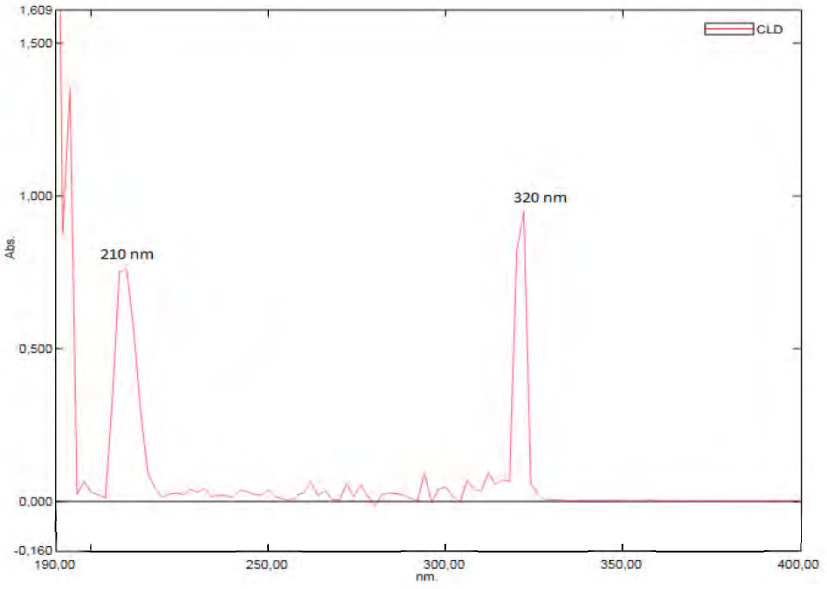


Figura L2. Espectro UV de la CLD

Tabla L5. Degradación de la B-HCH mediante fotólisis, Fenton, foto-Fenton y ozonización. $[\beta\text{-HCH}]_0$ = 1 mg.L^{-1}, T = 30°C, lámpara MP Hg, porta-lámpara cuarzo para los procesos basados en UV, $[H_2O_2]_0$ = 0.8 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.4 mM, pH_0 = 2.6 para Fenton y foto-Fenton.

Tiempo, min	Degradación, %			
	Fotólisis	Reacción Fenton	Foto-Fenton	Ozonización
0	0	0	0	0
10	11.2 ± 5.8	2.9 ± 2.0	16.1 ± 7.5	11.1
20	17.8 ± 9.9	-	34.5 ± 4.7	23.0
60	40.8 ± 13.0	3.2 ± 0.8	53.5 ± 1.1	39.5
180	69.7 ± 6.8	7.8 ± 5.7	78.4 ± 3.0	51.4 (120 minutos)
300	94.5 ± 4.6	12.4 ± 4.7	97.9 ± 3.1	-

Tabla L6. Influencia de la potencia de la lámpara y el espectro de irradiación en la oxidación del β-HCH durante los procesos de fotólisis y foto-Fenton. $[\beta\text{-HCH}]_0$ = 1 mg.L^{-1}, T = 30°C, $[H_2O_2]_0$ = 0.8 mM, $[Fe(II)]_0$ = 0.4 mM, pH_0 = 2.6

Tiempo, min	Degradación, %					
	Fotólisis			Foto-Fenton		
	LBP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Borosilicato	LBP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Cuarzo	LMP Hg + PL Borosilicato
0	0	0	0	0	0	0
10	1.0	11.2 ± 5.8	0.6	0.9	16.1 ± 7.5	9.6
20	3.5	17.8 ± 9.9	1.2	3.7	34.5 ± 4.7	18.8
60	10.6	40.8 ± 13.0	4.7	16.6	53.5 ± 1.1	32.4
180	31.2	69.7 ± 6.8	20.8	37.5	78.4 ± 3.0	62.1
300	44.2	94.5 ± 4.6	33.9	49.3	97.9 ± 3.1	86.8

Anexo M: Artículo “Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photoFenton oxidation”

Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 874–882

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation

Germán Cruz González[a,b], Carine Julcour[a], Hélène Chaumat[a], Ulises Jáuregui-Haza[b,*], Henri Delmas[a]

[a] Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 4 allée Emile Monso, 31432 Toulouse, France
[b] Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), Universidad de La Habana, Avenida Salvador Allende No 1110 entre Infanta y Avenida Rancho Boyeros, Quinta de los Molinos, A.P. 6163, La Habana, Cuba

ARTICLE INFO

Keywords:
2,4-D
Advanced oxidation processes
Photolysis
photo-Fenton
Water matrix
Bench scale

ABSTRACT

This work aimed at comparing different UV and H_2O_2 based advanced oxidation processes (AOPs) − photolysis, UV/H_2O_2, and photo-Fenton reaction- for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a common ingredient of phytosanitary products. The influence of oxidant dose (H_2O_2), catalyst type and concentration, pollutant concentration, water matrix and irradiation spectrum was also analyzed. Under reference conditions (25 mg/L of 2,4-D in osmosed water), photo-Fenton oxidation using Fe^{2+} salt, initial pH value of 2.6 and a low-pressure mercury vapor lamp (10 W, λ = 254 nm) yielded more than 85% of pollutant mineralization in one hour, as compared to 60% and less than 10% for UV/H_2O_2 and photolysis, respectively. Such a performance could be achieved in 10 min only when applying optimal concentration range for Fenton's reagent (2 to 5 times the stoichiometric amount of H_2O_2 and oxidant-to-catalyst molar ratio from 25 to 40). Conversely, addition of a ZSM-5 zeolite bearing iron active sites albeit catalyzing Fenton oxidation at natural pH – did not bring additional benefit to UV/H_2O_2 process. Use of wastewater treatment plant effluent as aqueous matrix or irradiation in the UVA-visible range somewhat lowered the fficiency of the homogeneous photo-Fenton process. Nonetheless, bench scale experiments under sunlight gave promising results for 2,4 D remediation in wastewater, leading to over 80% conversion of the pollutant within ten minutes.

1. Introduction

Phenoxyalkanoic herbicides are considered as serious contaminants of superficial and ground waters due to their high solubility in water and slow degradation by biological processes [1]. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of the most widely used herbicides in the world [2,3], and over 1500 commercial phytosanitary products contain 2,4-D as the main active substance [4]. This molecule has frequently been detected in surface and ground waters in Europe and North America [5], and it has been classified as refractory pollutant by the Environmental Protection Agency (EPA) [6]. 2,4-D may adversely affect the aquatic life in water bodies and can cause chromosomal aberrations in human lymphocytes [7]; the World Health Organization (WHO) referred it as moderately toxic (Class II) and hence set its maximum allowable concentration in drinking water to 100 ppb [8].

Therefore, development of efficient degradation processes for this compound and its derivatives is of great importance. Advanced Oxidation Processes (AOPs) have proved to degrade many different families of organic compounds, including pesticides. They are based on the generation of highly reactive species, principally the non-selective hydroxyl radicals (OH·). The hydroxyl radical has the ability to oxidize most of the organic molecules, ultimately converting them into water, carbon dioxide, and inorganic acids or salts.

Several publications have studied the degradation of 2,4-D in water by different AOPs, mainly: heterogeneous photocatalysis over TiO_2, Ca–Ce–W–TiO_2, Au/TiO_2–CeO_2 [9–12], electrochemical-based treatment [13–15], ozonation [16–20] − alone, or combined with UV [16], heterogeneous catalysts [17–19] or hydrogen peroxide [20]. Most of these works, reported total degradation of the pollutant and above 40% mineralization yield in 15 min of reaction time. The most successful process combined ozonation with UV and Fe(II) catalyst, resulting in full conversion of 2,4-D in 15 min and of total organic carbon in 90 min [18].

On the other hand, remediation of this pollutant using UV irradiation can be of interest, as it is known to be a simple, clean and rather efficient treatment. Moreover, UV light can ctivate the decomposition

* Corresponding author.
E-mail address: ulises.jauregui@infomed.sld.cu (U. Jáuregui-Haza).

https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.049
Received 28 August 2017; Received in revised form 23 November 2017; Accepted 21 December 2017
Available online 23 December 2017
2213-3437/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

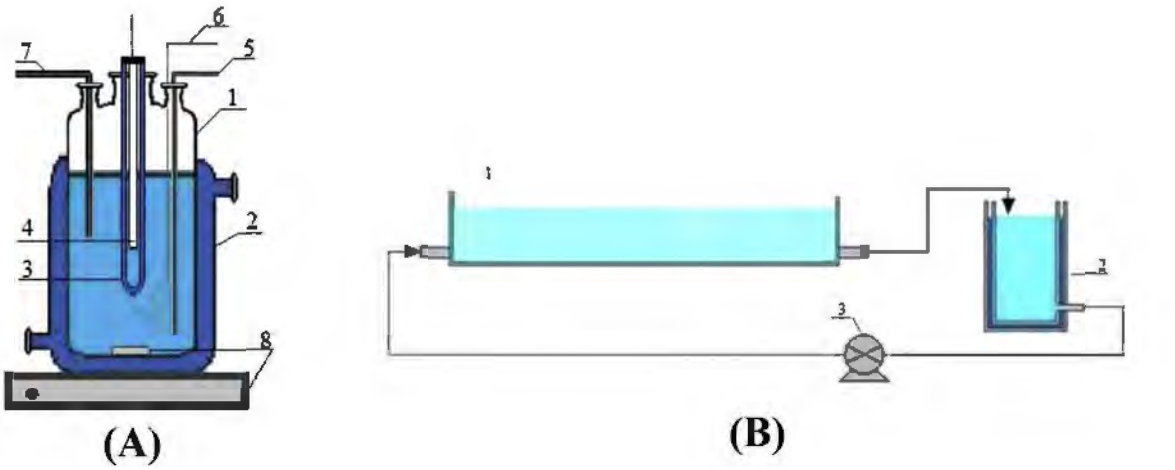


Fig. 1. Set-ups used for: (A) parametric study on photolysis and photo-Fenton oxidation (1- glass reactor, 2, 3- thermostated jacket, 4- UV/Vis lamp, 5- sampling tube, 6- bubbling of air, 7- thermometer, 8-magnetic stirrer bar and motor); (B) solar photo-Fenton treatment (1- open channel reactor, 2- stirred tank, 3- peristaltic pump).

of H_2O_2 into OH· or contribute to the regeneration of ferrous ion catalyst in the Fenton reaction [21].

Homogeneous Fenton mechanism can be briefly described by the following reactions:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \quad (2)$$

Regeneration of ferrous iron (Eq. (2)) is recognized as the limiting step of this catalytic process, which usually hinders mineralization of the pollutants. However, its rate can be significantly increased using photons, providing additional radicals s per to Eqs. (3) (photo-reduction of Fe^{3+}) and (4) (photolysis of H_2O_2) [21].

$$Fe^{3+} + H_2\ O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} + H^{+} \quad (3)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (4)$$

In addition, this so-called photo-Fenton process can benefit from a wider range of the irradiation spectrum than photolysis or UV/H_2O_2, as wavelengths up to 580 nm were found active for the photoreduction of dissolved ferric iron [22]. Therefore, the use of solar light has gained attention in photo-Fenton reaction due to the possibility of reducing the energy demand [23].

Even though it is well known that irradiation spectrum and intensity are key parameters of the photolytic degradation of organic compounds, the role of these parameters on 2,4-D degradation has not been systematically studied before. Neither has the optimization of hydrogen peroxide and ferrous salt concentrations been previously carried out. This work will pay attention to both aspects with the purpose of achieving the degradation of the pesticide and its mineralization in less time.

The aim of this work was thus to propose an efficient and economical alternative for 2,4-D degradation based on UV–vis irradiation, either as a single treatment or combined with chemicals (H_2O_2 or Fenton's reagent) and to optimize the operating conditions of the selected process. For that purpose, the influence of key parameters, such as irradiation spectrum (UV, UV/Vis or Vis range) and intensity, oxidant dose, catalyst type (Fe^{2+} or supported iron oxide) were carefully examined, as well as the effect of pollutant concentration and water matrix using influent or effluent from wastewater treatment plant (WWTP).

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

2,4-D (purity ≥ 99.0%), H_2SO_4 (95–97%), hydrogen peroxide (Ph Eur, 30% w/w solution), and $Fe_2SO_4{\cdot}7H_2O$ (99.5%) were supplied by Sigma-Aldrich. In addition, a commercial iron containing zeolite of ZSM-5 structure (Fe-MFI-27, 3.5 wt% Fe provided by Süd-Chemie AG), was evaluated as catalyst for the Fenton oxidation.

KI (99.5%), Na_2SO_3 (99.0%), KH_2PO_4 (99.0%), $Na_2HPO_4.2H_2O$ (99.0%) from Sigma-Aldrich, HPLC grade acetonitrile (Scharlau-Chemie) and orthophosphoric acid (89%, Fluka) were used for the analysis of the liquid samples.

2.2. Experimental set-ups and procedures

Most of the experiments performed in the lab-scale photochemical reactor used synthetic solutions containing 25 mg L^{-1} (0.11 mmol L^{-1}) of pesticide in osmosed water. Initial pH of this solution was 3.5. Effects of aqueous matrix (using the effluent of a municipal WWTP) and pollutant concentration were also evaluated for the best process (cf. § 3.3.3). For bench-scale assays, pesticide solutions were prepared with tap water or inlet stream of WWTP.

A quenching solution containing KI (0.1 mol L^{-1}), Na_2SO_3 (0.1 mol L^{-1}) and a phosphate buffer (mixture of KH_2PO_4, 0.05 mol L^{-1} and $Na_2HPO_4.2H_2O$, 0.05 mol L^{-1}, pH 7.2) was prepared for the treatment of the withdrawn samples before analysis. KI and Na_2SO_3 reduced H_2O_2, while the phosphate buffer precipitated dissolved iron. For bench scale experiments, residual iron was eliminated by addition of $Ca(OH)_2$ solution (10 wt% aqueous solution).

2.2.1. Photochemical reactor

The experimental set-up used for parametric study on photolysis and photo-Fenton oxidation (Fig. 1A) consisted of a 1 L stirred Pyrex reactor, equipped with a jacket to maintain the temperature of the solution at 30 °C. It included a jacketed immersion well, made either of quartz or borosilicate glass, in which the artificial light source was placed. Three different types of lamp were used: a medium-pressure mercury vapor lamp (MP Hg, λ = 200–600 nm, 450 W Hanovia PC451.050 lamp, arc length 4.8 cm), a low-pressure mercury vapor lamp (LP Hg, λ = 254 nm, 10 W Heraeus GPH212T5L/4 lamp) and a xenon arc lamp (Xe-arc, λ = 360–700 nm, 150 W Peschl Ultraviolet TXE 150). For safety reasons, this photochemical reactor was installed inside a closed cabinet and equipped with an automatic shutdown system if the temperature of the solution exceeded 60 °C or the box door was opened. The solution (700 mL) was agitated by a magnetic stirrer rotating at 350 rpm and by gentle bubbling of air. For homogeneous (photo-)Fenton oxidation, the initial pH of the solution was adjusted to 2.6 with 10% H_2SO_4, after which the catalyst and H_2O_2 were added. Experiments using the Fe-zeolite included a preliminary adsorption step of 300 min before addition of the oxidant.

2.2.2. Bench scale solar reactor

The set-up used for solar photo-Fenton treatment (Fig. 1B) was composed of a tank of 15 L, a peristaltic pump (Easy-Load Masterflex) and an open channel reactor (250 mm width × 640 mm length × 110 mm height; useful volume: 15 L) made of stainless steel. It was operated in a closed-loop mode using a recirculation flow rate of 1 L min^{-1}.

The stoichiometric amount of H_2O_2 required for the mineralization of the pesticide was calculated based on the following equation:

$$C_8H_6Cl_2O_3 + 15H_2O_2 = 8CO_2 + 17H_2O + 2HCl \quad (5)$$

It corresponded to 1.7 mmol/L of H_2O_2 for an initial pollutant concentration of 25 mg L^{-1}.

2.3. Analytical methods

2.3.1. Sample preparation

During the 5 h of oxidation, 10 mL aliquots were withdrawn at selected time intervals (after 10, 20, 60, 180 and 300 min of oxidation process). (Photo)-Fenton oxidation samples were treated prior to analysis. For total organic carbon measurement, 7 mL of the reacting solution were mixed with 3 mL of the quenching solution to prevent any further oxidation. The sample was passed through 0.45 mm regenerated cellulose membrane syringe filter and diluted with ultrapure water to 15 mL. It was checked that retention of 2,4-D over the selected membrane was negligible. For chromatography analysis, 1.5 mL of sample was mixed with 0.5 mL of phosphate buffer (to prevent any interference from the reducing agents) and filtered, before being readily injected.

2.3.2. Physicochemical analysis

2,4-D concentration was measured by a High Performance Liquid phase Chromatograph with UV detection (UV2000 diode array detector, Thermo Finnigan). The separation was achieved on a C18 reverse phase column (ProntoSIL C18 AQ) using an isocratic mobile phase (40/60 mixture of acetonitrile and ultrapure water acidified at pH 1.6 with H_3PO_4) fed at 1 mL min^{-1}. The wavelength was set to 230 nm for 2,4-D detection. Quantification was made from a calibration curve periodically updated with fresh standard solutions (with 2,4-D concentration ranging from 1 to 25 mg L^{-1}). The relative uncertainty was less than 1.7% and the quantification limit was 1 mg L^{-1}.

The total organic carbon (TOC) concentration was calculated from the difference between total carbon (TC) and inorganic carbon (IC) concentrations measured with a Shimadzu TOC-VCSN analyzer. Quantification limit for TC was 0.05 mg L^{-1}. Reported values corresponded to the mean of three successive measurements showing a variation coefficient (CV) of less than 2%.

3. Results and discussion

3.1. Photolysis

Irradiation spectrum and intensity are key parameters of the photolytic degradation of organic molecules. To investigate their effect separately, the applied wavelength range was first varied by using the MP Hg lamp with either a quartz or glass immersion well. According to the supplier, the MP Hg lamp emits 40–48% of its energy in the ultraviolet part of the spectrum and 40–43% in the visible range. The glass holder should cut most of the radiation below 280 nm, about 50% of the emission at 310 nm, and shows full transmittance above 355 nm. In addition, the performance of a low intensity LP Hg lamp was examined, which mainly exhibits a monochromatic emission at 254 nm. Fig. 2 shows the evolution of 2,4-D and TOC concentrations during the corresponding photolysis experiments.

For both conversion and mineralization, the removal yield of 2,4-D ranged in the following order: MP Hg lamp + quartz lamp holder > > LP Hg lamp + quartz lamp holder > > MP Hg lamp + borosilicate lamp holder. This behavior could be explained by the absorbance spectrum of the molecule, which exhibited maxima at 201, 230 and 283 nm and by the differences in lamp irradiation intensity in this wavelength range. In the best conditions, 2,4-D was totally degraded by direct photolysis in 10 min and total mineralization was achieved in 1 h. The results obtained with the LP Hg lamp (using quartz immersion well) were consistent with those reported by other authors [16,24–27] in similar conditions.

3.2. UV/H_2O_2 photo-oxidation

Addition of H_2O_2 is expected to promote pollutant degradation since it is decomposed by UV light into highly reactive hydroxyl radicals [28,29]. On the other hand, a too high excess of H_2O_2 might not be beneficial as it also competes with the target compounds for $OH^\bullet$ radicals, according to:

$$OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O \quad (6)$$

$$HO_2^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (7)$$

Another set of experiments was thus carried out with LP Hg lamp in order to study the effect of initial H_2O_2 concentration in the combined process. Dosages between 2 and 7 times the stoichiometric amount for complete mineralization (cf. Eq. (5)) were applied.

Under dark conditions, addition of H_2O_2 in stoichiometric excess only converted up to 1% of 2,4-D after 5 h of reaction. However its effect was remarkable when combined with the lowest intensity lamp, allowing complete conversion of the pesticide in the first 10 min and much higher mineralization yields than the sole photolysis (Fig. 3).

On the other hand, the influence of H_2O_2 dosage was rather moderate in the investigated range. Increasing oxidant concentration was beneficial up to 8.5 mM, after which a slight decrease in TOC removal was observed, that could be ascribed to H_2O_2 scavenging effect. The oxidation of 2,4-D by $OH^\bullet$ exhibits a rate constant of $5.1 \cdot 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} at ambient temperature [26], which is much higher than that reported for the reaction in between H_2O_2 and $OH^\bullet$ (Eq. (6)): $(1.7–4.5) \cdot 10^7$ L mol^{-1} s^{-1} [30]. However, at the highest excess of H_2O_2 (11.9 mM *vs.* 0.11 mM of 2,4-D), the rates of the two reactions became comparable, resulting in competition effect.

The influence of irradiation spectrum in the photo-H_2O_2 process was also investigated. Fig. 4 compares conversion and mineralization yields obtained with LP Hg lamp and quartz lamp holder to those of MP Hg lamp and glass lamp holder.

Despite higher power of the MP Hg lamp, a slower elimination of 2,4-D was observed for wavelengths above 280 nm, which is due to the low absorbance of H_2O_2 in the UVB-Vis range [31].

3.3. Photo-Fenton oxidation

Synergy effect between UV irradiation and Fenton's reagent has also been reported in numerous studies [23,32–35]. As one of the activation mechanisms,the photoreduction of ferric iron (Eq. (3)) may be initiated in the visible range [28], beneficial effect can be expected over a much larger zone of the irradiation spectrum than in the UV/H_2O_2 process.

Therefore the influence of light source was assessed first, using the optimal oxidant concentration previously found and a concentration of ferrous salt corresponding to a [H_2O_2]/[Fe] molar ratio of 10.

3.3.1. Effect of lamp type

As previously, different artificial light sources were tested, including a xenon arc lamp that mimicked solar irradiation due to its emission spectrum in the UVA-Vis range (λ = 360–740 nm). For all three lamps, 2,4-D was eliminated in the first 10 min. TOC removal, Fig. 5, ranged in the following order: LP Hg lamp + quartz lamp holder > Xe-arc lamp + quartz lamp holder > MP Hg lamp + borosilicate lamp holder. However, much lower differences were observed between the

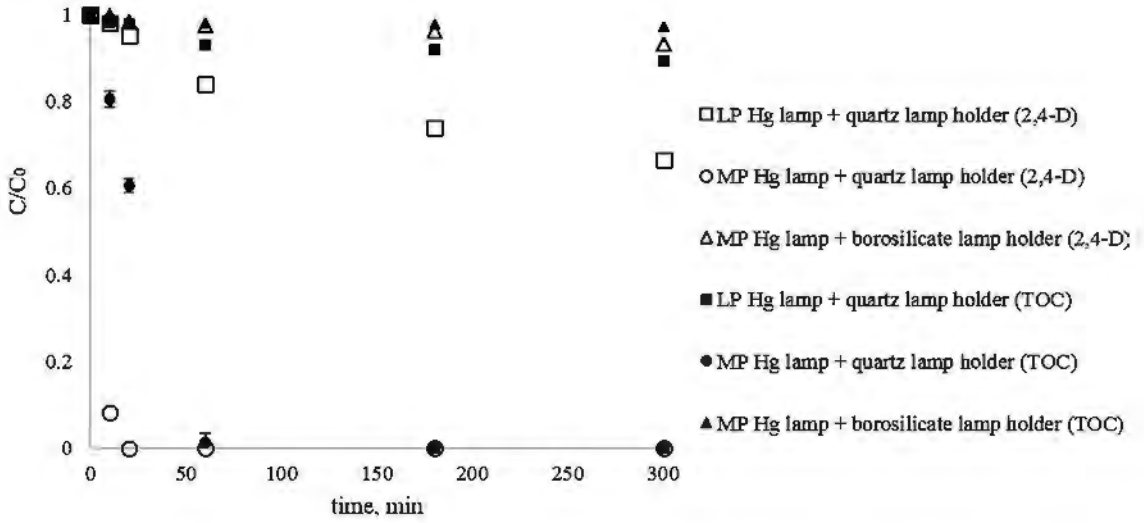


Fig. 2. Effect of irradiation spectrum and lamp power on the degradation of 2,4-D by photolysis. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mgl.L^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30 °C.

two extremes with respect to photo-H_2O_2 process. Interestingly, Xe-arc lamp resulted in a similar activation of the Fenton reaction as LP Hg lamp, outlining perspectives in the use of solar light as substitute of UV lamps for a more economical process. It is also worth noting that despite its lower power and rather similar emission spectrum range, Xe-arc lamp was found to be more efficient than the filtered MP Hg lamp.

3.3.2. Effect of iron: source: heterogeneous vs. homogeneous photo-Fenton oxidation

The biggest drawback of the homogeneous photo-Fenton process comes from the necessity of a post-treatment, as iron concentrations usually applied (about tens of ppm) are much higher than the maximum allowable discharge concentration (2 mg L^{-1} in the EU [36]). Moreover Fenton oxidation operates within a narrow pH range, usually between 2 and 4, mostly to prevent iron precipitation during the reaction. Neutralization of the effluent thus follows the oxidation process both to remove iron and reach the release standards, producing hardly disposable sludge, besides chemical consumption and catalyst lost. To overcome these issues, heterogeneous iron-based catalysts have been used in the so-called Fenton-like process, allowing wider operated pH ranges and facilitating the reuse of catalyst [37,38]. Fe-containing zeolites are interesting candidates for heterogeneous Fenton reaction due to the combination of their adsorptive, acidic and catalytic properties.

A group of experiments was then carried out in order to evaluate the catalytic activity of a ZSM-5 zeolite bearing iron active sites in (photo-) Fenton oxidation. To limit light scattering/absorption by the particles, slurry concentration was set to 1 g L^{-1} which corresponded to 0.62 mM of total iron.

Preliminary contacting step between the Fe-zeolite and 25 mg L^{-1} 2,4-D solution revealed a marginal adsorption of the pesticide onto the catalyst (with less than 0.5% uptake from the aqueous phase for a catalyst concentration of 1 g L^{-1}). This can be explained by several factors. First, molecular size of 2,4-D (0.85 × 0.54 × 0.22 nm, calculated by MOPAC 2016) is close to that of ZSM-5 cages (with pore openings of 0.51 nm × 0.55 nm and 0.54 nm × 0.56 nm for sinusoidal and straight channels, respectively [39,40]), limiting the access of the molecule to the micropores. Moreover, the pH of the solution after contact was 3.5, which is higher than the point of zero charge (PZC) of the catalyst (2.9) and the pKa of 2,4-D (2.7). Therefore both the zeolite surface and the molecule exhibited negative charges, resulting into mutual electrostatic repulsion that thus impeded adsorption of 2,4-D.

Fig. 6 compares the performance of heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes to that of the homogeneous counterparts (using $FeSO_4{\cdot}7H_2O$) at similar total iron concentration (0.84 mM) and H_2O_2 concentration of 8.5 mM. A difference was in the initial pH of the solution which was set to 2.6 for the homogeneous system, but not adjusted in the presence of the zeolite.

As under such conditions, UV/H_2O_2 already allowed the complete elimination of 2,4-D within 10 min, only mineralization results are plotted for the case of photo-Fenton oxidation in Fig. 6. TOC removal by UV/H2O2 is also recalled in this figure.

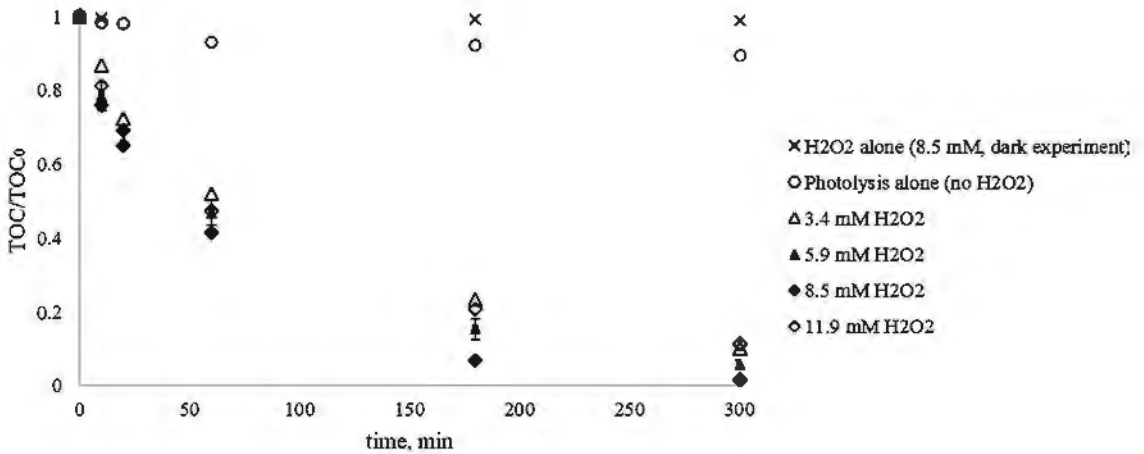


Fig. 3. Effect of H_2O_2 dosage on the mineralization of 2,4-D by photo-H_2O_2 process. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mgl.L^{-1}, pH_0 = 3.5, T = 30 °C, 10 W LP Hg lamp and quartz lamp holder.

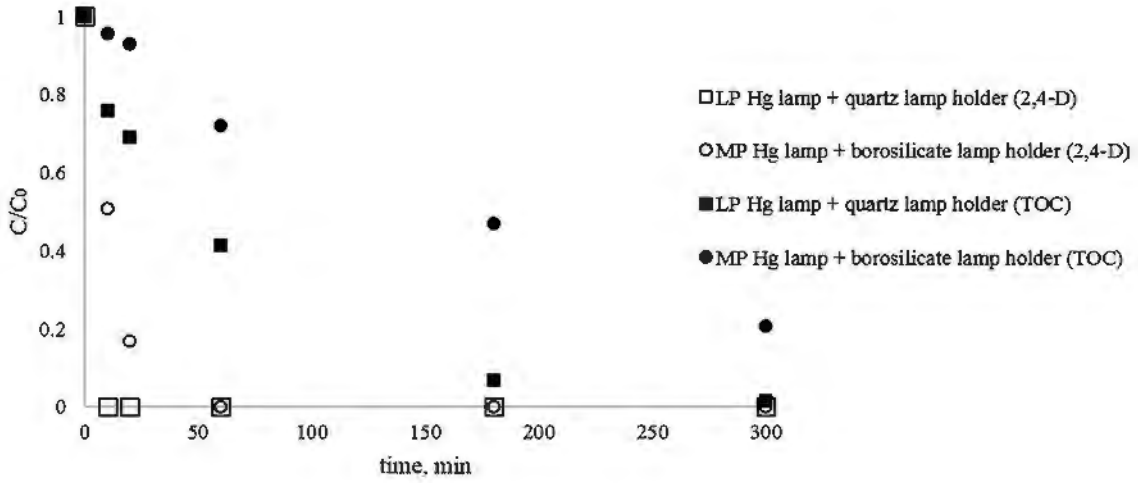


Fig. 4. Effect of irradiation spectrum and lamp power on the degradation of 2,4-D by UV/H_2O_2 photo-oxidation. $[2,4\text{-D}]_0 = 25\ \text{mg}\,\text{L}^{-1}$, T = 30 °C, $[H_2O_2]_0 = 8.5\ \text{mM}$, $pH_0 = 3.5$.

Under dark conditions, the Fe-zeolite yielded 94% conversion of the pesticide after 5 h *vs.* complete conversion in 10 min with the ferrous salt. Initial mineralization rate was also significantly lower with Fe-zeolite, but, contrarily to the homogeneous system, TOC concentration did not seem to plateau.

Under UV irradiation, the effect of this catalyst was in fact marginal as the heterogeneous photo-Fenton process resulted in essentially the same TOC evolution as with UV/H2O2. Therefore it was not considered in the further work.

3.3.3. Matrix effect

In order to investigate the efficiency of homogeneous photo-Fenton oxidation in real application, a set of lab-scale experiments was performed using wastewater matrix and varying the initial concentration of 2,4-D. The effluent from of a municipal wastewater treatment plant located in Nailloux village (France) was used (effluent A), whose physicochemical properties are given in Table S1 (Supporting information). In particular, its contribution to TOC was lower than that of 2,4-D at the reference concentration ($25\ \text{mg}\,\text{L}^{-1}$) and it also contained a significant amount of carbonate and bicarbonate ions as shown by its IC value ($29.4\ \text{mg}\,\text{L}^{-1}$). However, the latter were probably removed by the preliminary acidification at pH 2.6.

Fig. 7 compares the normalized TOC concentration–time profiles during the homogeneous photo-Fenton oxidation, for two initial concentrations of 2,4-D: 5 and $25\ \text{mg}\,\text{L}^{-1}$. The results corresponding to the solution prepared with osmosed water matrix (at same pesticide concentration) are shown for comparison purpose. It should be first noted that complete degradation of 2,4-D was still achieved within 10 min for all the conditions. At the reference pesticide concentration, similar initial mineralization rates were observed in the two aqueous matrixes; however residual TOC (about 10%) remained after 5 h for the wastewater effluent while full abatement was obtained in osmosed water. A possible explanation for this behavior could be the presence of more refractory compounds in effluent A. Reduction of 2,4-D concentration by a factor 5 indeed lowered final mineralization yield in wastewater effluent, while it led to a faster TOC removal in osmosed water. Note that this concentration effect in osmosed water was consistent to that reported in different UV-based processes [9,24].

3.3.4. Optimization of Fenton's reagent concentration

Table 1 indicates the results of photo-Fenton oxidation of 2,4-D after 10 min, using LP Hg lamp and quartz lamp holder. Concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 were varied, following a factorial 3^2 experimental design (rows 5–13).

For all the studied conditions, photo-Fenton reaction yielded a complete conversion of 2,4-D and mineralization yield was higher than

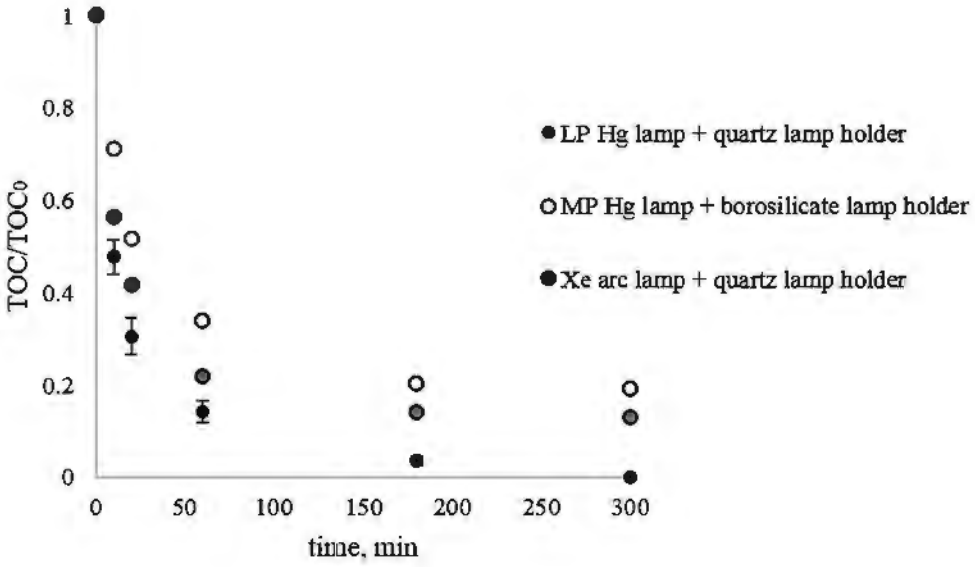


Fig. 5. Effect of irradiation spectrum and lamp power on the mineralization of 2,4-D by photo-Fenton oxidation. $[2,4\text{-D}]_0 = 25\ \text{mgl.L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 8.5\ \text{mM}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0.84\ \text{mM}$; T = 30 °C; $pH_0 = 2.6$.

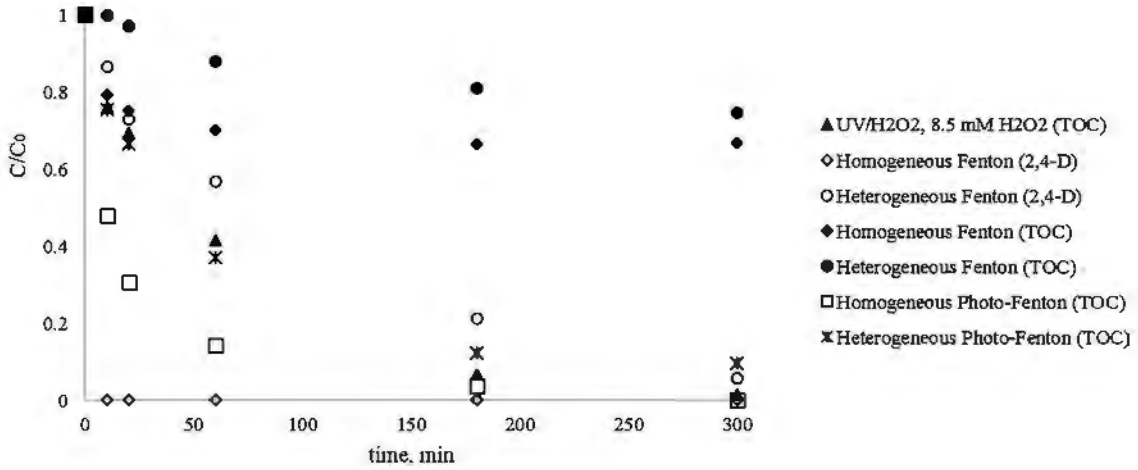


Fig. 6. Degradation of 2,4-D by homogeneous* ($Fe_2SO_4{\cdot}7H_2O$) and heterogeneous** (Fe-ZSM-5) (photo)-Fenton processes. $[2,4\text{-D}]_0$ = 25 mgl.L^{-1}, T = 30 °C; $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, $[Fe^{2+}]_0$ = 0.84 mM, [zeolite] = 1 g L^{-1}. *pH_0: 2.6, **pH_0: 3.5, LP Hg lamp and quartz lamp holder for photo-assisted processes. TOC degradation by UV/H_2O_2 (8.5 mM) is recalled for comparison purpose.

50%, thus outperforming that of photolysis alone (first row in Table 1) and dark Fenton process (fourth row). In the initial investigated range, best TOC removal (84.1%) was obtained for 3.4 mM of H_2O_2 and 0.21 mM of Fe^{2+}, the latter value matching to the lowest bound of the experimental design. Therefore, two more experiments were carried out, by reducing the iron concentration with H_2O_2 concentration set at the optimal value. Corresponding results are given in rows 14–15 of Table 1, and showed that a lower amount of Fe^{2+} down to 0.08 mM was still beneficial. Moreover, it should be noticed that the use of iron catalyst reduced the optimal H_2O_2 concentration by a factor 2.5 with respect to UV/H_2O_2 process.

From multiple polynomial regression of the data using Statgraphics PLUS version 5.0 software, a mathematical model was derived that predicts 2,4-D mineralization yield after 10 min of photo-Fenton oxidation as a function of hydrogen peroxide and Fe^{2+} concentrations:

$$X_{TOC,10min} = 66.5 + 4[H_2O_2] + 62.8[Fe^{2+}] - 6[H_2O_2]\times[Fe^{2+}] - 0.2[H_2O_2]^2 - 64.2[Fe^{2+}]^2$$

The above equation adequately describes the experimental data as shown by the analysis of variance in Table S2 (Supporting information). For this model the correlation coefficient (R^2) was 98.06%, therefore showing a good fit of the model. Setting the level of significance to 0.1 (P-value < 0.1), only Fe^{2+}, $H_2O_2 \times Fe^{2+}$ and $Fe^{2+} \times Fe^{2+}$ are actually relevant parameters in the model, $H_2O_2 \times Fe^{2+}$ interaction showing the most important effect on TOC removal efficiency. Then, the final form of the statistic model is:

$$X_{TOC,10min} = 81.0 + 51.2[Fe^{2+}] - 4.2[H_2O_2]\times[Fe^{2+}] - 63.7[Fe^{2+}]^2$$

Fig. 8 exhibits the response surface and contour plots corresponding to the second-order polynomial fit. It can be observed that mineralization yield of the pesticide was more than 85% in a range lasting from 3.4 to 8.5 mM of H_2O_2 and from 0.2 to 0.3 mmol/L of iron, beyond which it decreased with an increase of either H_2O_2 or Fe^{2+} concentration.

3.3.5. Bench scale experiments in solar photo-reactor

Finally, taking in account the promising results obtained with the xenon-arc lamp, experiments were carried out using solar light. In these experiments, two different aqueous matrixes were used: (A) tap water and (B) inlet stream from wastewater treatment plan of Almendares river (Habana, Cuba) (effluent B, without any prior treatment contrarily to effluent A). Table 2 indicates the physicochemical properties of the 2,4-D solution (25 mg L^{-1}) prepared in effluent B, before treatment and after photo-Fenton oxidation (5 h of reaction time). The optimal concentration of Fenton's reagent deduced from the experimental design were first used (labelled as "low [FR]"), without accounting for the chemical composition of the matrix. Then, theis concentration was

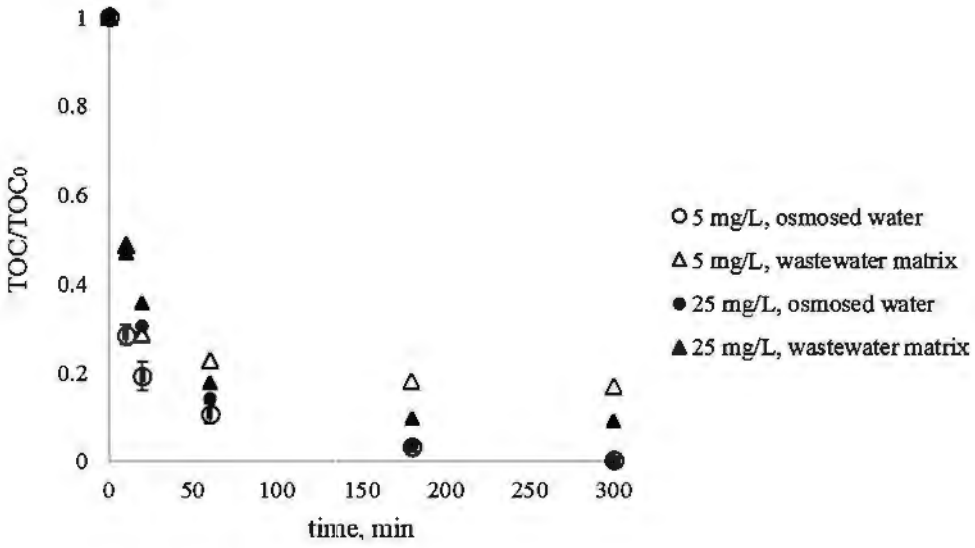


Fig. 7. Effect of 2,4-D initial concentration and matrix composition on the degradation of 2,4-D by photo-Fenton process. T = 30 °C; 10 W LP Hg lamp and quartz lamp holder; $[H_2O_2]_0$ = 8.5 mM, $[Fe^{2+}]_0$ = 0.84 mM; pH_0 = 2.6.

Table 1
Effect of Fenton's reagent (Fe(II)/H_2O_2) concentration on the degradation of 2,4-D by photo-Fenton process. $[2,4\text{-D}]_0 = 25\ mg\ L^{-1}$, T = 30 °C; 10 W LP Hg lamp and quartz lamp holder for photo-assisted processes and $pH_0 = 2.6$ for Fenton-based oxidation; t = 10 min.

Row Number	Concentration of H_2O_2, mM	Concentration of Fe^{2+} ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$), mM	H_2O_2/Fe^{2+}	Conversion, %	Mineralization, %
1	0	0	0	2	1.5
2	8.5	0	0	100	24
3	8.5	0	0	1.1*	0*
4	8.5	0.84	10	100*	21*
5	3.4	0.21	16	100	84.1
6	5.9		28	100	83.5
7	8.5		40	100	83.6
8	3.4	0.48	7	100	80.8
9	5.9		12	100	82.3 ± 0.2
10	8.5		17	100	71.7
11	3.4	0.84	4	100	71.1
12	5.9		7	100	60.8
13	8.5		10	100	52.1
14	3.4	0.14	24	100	90.9
15	3.4	0.08	40	100	90.2

* Dark experiments.

adjusted according to the chemical oxygen demand of the wastewater matrix ("high [FR]", corresponding to 25.6 mM of H_2O_2 and 0.6 mM of Fe^{2+} to keep the same $[H_2O_2]/[Fe]$ molar ratio).

Concentration-time profiles of 2,4-D and TOC are also depicted in Fig. S1 for the two water matrixes and the two applied concentrations of Fenton's reagent (see Supporting information). For all the investigated conditions, more than 95% conversion of 2,4-D was reached in one hour. Mineralization efficiency followed the order: tap water (low [FR]) > wastewater (high [FR]) > wastewater (low [FR]), where 5 h of reaction resulted in TOC removal of 80.1, 76.0 and 70.7%, respectively. Thus adjusting the Fenton's reagent concentrations to the matrix composition increased TOC removal close to the value achieved in tap water. These mineralization yields are better than those reported in previous studies about 2,4-D degradation by heterogeneous photocatalytic process using simulated solar light [12] and solar photo-Fenton oxidation [24]. In addition to TOC abatement, proposed treatment of the solution (including neutralization by $Ca(OH)_2$ and filtration) allowed to eliminate more than 50% of initial BOD, COD, sedimented solids and iron content. Moreover, Table 2 shows that he pollution indicators were then below the values fixed by Cuban norm (NC-27-2012) [40] for wastewater discharge, and removal efficiency of BOD, COD, TOC, sedimented solids and iron was above 50%.

4. Conclusions

Degradation of 2,4-D by AOPs using differentUV sources and chemicals (H_2O_2 and iron-based catalysts) was studied. With a medium-pressure mercury vapor lamp the sole photolysis achieved total mineralization of the pollutant in one hour. On the other hand, homogeneous photo-Fenton oxidation outperformed the other investigated processes at 254 nm: after optimization of reagent concentration by response surface methodology, this process led to complete conversion of the molecule and mineralization yield over 85% within 10 min. Optimal concentration of Fenton's reagent corresponded to 2 times the stoichiometric amount of H_2O_2 (3.4 mM) and oxidant-to-catalyst molar ratio of 40. Use of wastewater effluent as aqueous matrix lowered the mineralization yield of the homogeneous process, most likely due to the presence of other refractory compounds as indicated from results at different initial 2,4-D concentration. Interestingly, xenon lamp mimicking solar irradiation exhibited similar activation effect on the Fenton reaction as low pressure mercury vapor lamp. The potential of solar photo-Fenton oxidation was further investigated in bench scale experiments under sunlight, using wastewater effluent as aqueous matrix. After proper setting of the operating conditions, the treatment was found efficient for both elimination of the pesticide (still achieved

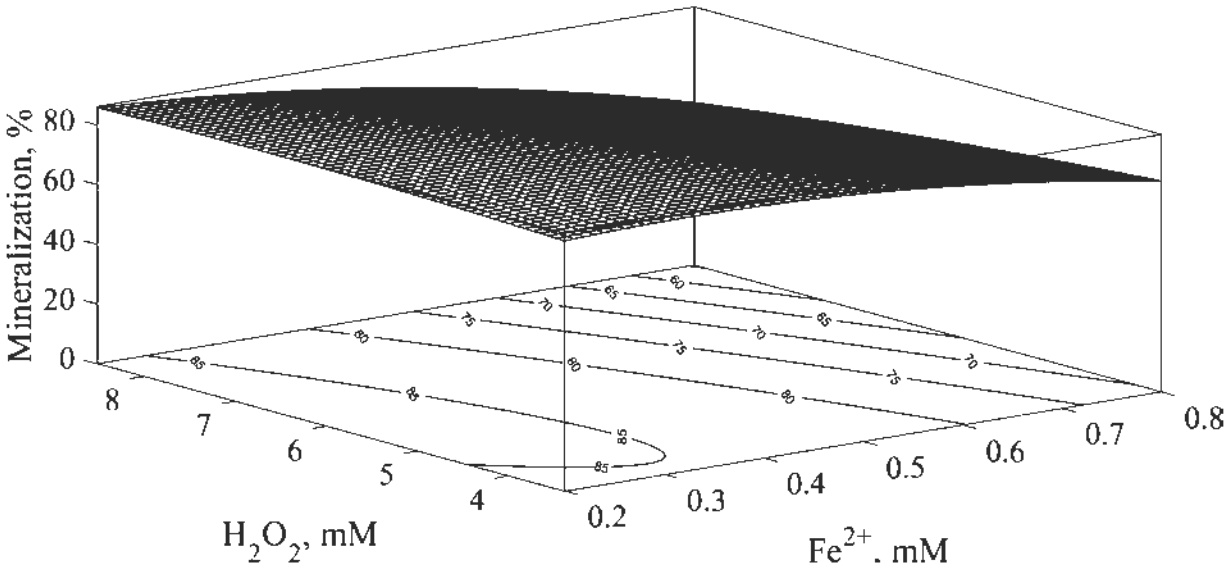


Fig. 8. Response surface and contour plots for mineralization of 2,4-D achieved by photo-Fenton oxidation after 10 min. $[2,4\text{-D}]_0 = 25\ mg\ L^{-1}$, T = 30 °C; 10 W LP Hg lamp and quartz lamp holder and $pH_0 = 2.6$.

Table 2
Characterization of 2,4-D/wastewater mixture (25 mg L^{-1} of 2,4-D in effluent B), before treatment and after 5 h of photo-Fenton oxidation (the solution being acidified to pH_0 = 2.6 prior to the reaction).

Parameter	Initial solution	Treated solution[1]	Cuban norm (NC-27–2012) [41]	Removal efficiency (%)
Temperature (°C)	27	27	< 40	–
pH	6.5	7 ± 0.5	6–9	–
BOD-5 (mg L^{-1} of O_2)	67.6	25.3*	< 40	62.6*
		24.1**		64.3**
COD (mg L^{-1} of O_2)	218	< 90*	< 90	> 58*
		< 90**		> 58**
Sedimented solids (mL L^{-1})	2,5 ± 0,1	0*	< 2	100*
		0**		100**
Iron (mg L^{-1})	0.5	0.07*	–	86.7*
		0.1**		72.1**
Floating matter	present	absent	absent	–
Conductivity (μS cm^{-1})	1310	65*	< 2000	–
		60**		
TOC (mg L^{-1} of C)	83.1	23.1*	–	70.6*
		19.4**		76.7**

[1] These values were determined after precipitation of Fe^{2+} and neutralization with $Ca(OH)_2$.
* "low [FR]": H_2O_2 3.4 mM and Fe^{2+} 0.08 mM.
** "high [FR]": H_2O_2 25.6 mM and Fe^{2+} 0.6 mM.

in 10 min) and TOC removal (> 75% after 5 h).

Acknowledgments

Financial support for this work was provided by FSP-Cuba project (Campus France, 29937RD), TATARCOP project (InSTEC, Cuba), and the French Embassy in Cuba, which are gratefully acknowledged. The authors also thank the French Ministry of Foreign Affairs for Eiffel scholarship (840828J) of G. Cruz.

Appendix A. Supplementary data

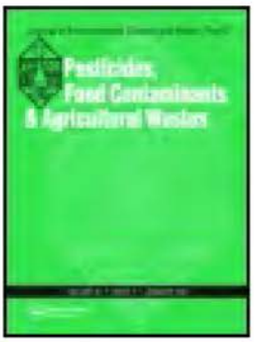
Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.049.

References

[1] A. Laganà, A. Bacaloni, I. De Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino, Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters, Anal. Chim. Acta 462 (2002) 187–198.
[2] C. Botrè, F. Botrè, F. Mazzei, E. Podestà, Inhibition-based biosensors for the detection of environmental contaminants: determination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, Environ. Toxicol. Chem. 19 (2000) 2876–2881.
[3] R. Loos, G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi, B.M. Gawlik, Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, Water Res. 44 (2010) 4115–4126.
[4] M.A. Lemus, T. López, S. Recillas, D.M. Frías, M. Montes, J.J. Delgado, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using nanocrystalline cryptomelane composite catalysts, J. Mol. Catal. A- Chem. 281 (2010) 107–112.
[5] H. Johannesen, A. Jens, Mineralization of aged atrazine, terbuthylazine, 2,4-D, and mecoprop in soil and aquifer sediment, Environ. Toxicol. Chem. 22 (2003) 722–729.
[6] Reregistration Eligibility Decision (RED), 2,4-D, EPA 738-R-05-002, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office, 2005.
[7] Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu, Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite, Appl. Clay Sci. 49 (2010) 255–261.
[8] WHO, The World Health Report: Reducing Risks, Promoting Healthy Life, World Health Organization, 2002, 2002.
[9] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO2 composite photocatalyst, Chem. Eng. J. 173 (2011) 369–375.
[10] C. Guzmán, G. Del Ángel, R. Gómez, F. Galindo-Hernández, C. Ángeles-Chavez, Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over Au/TiO2?CeO2 photocatalysts: effect of the CeO2 content on the photoactivity, Catal. Today 166 (2011) 146–151.
[11] F. Fourcade, S. Yahiat, K. Elendaloussi, S. Brosillon, A. Amrane, Relevance of photocatalysis prior to biological treatment of organic pollutants—selection criteria, Chem. Eng. Technol. 35 (2012) 238–246.
[12] M.L. Maya-Treviño, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, N.A. Ramos-Delgado, M.I. Maldonado, A. Hernández-Ramírez, Activity of the ZnO–Fe2O3 catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light, Ceram. Int. 40 (2014) 8701–8708.
[13] O. García, E. Isarain-Chavez, S. García-Segura, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by electro-oxidation and electro-Fenton/BDD processes using a pre-pilot plant, Electrocatalysis 4 (2013) 224–234.
[14] K. Zhu, S.A. Baig, J. Xu, T. Sheng, X. Xu, Electrochemical reductive dechlorination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using a palladium/nickel foam electrode, Electrochim. Acta 69 (2012) 389–396.
[15] J.M. Fontmorin, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, S. Huguet, A. Amrane, Combined process for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid treatment. Coupling of an electrochemical system with a biological treatment, Biochem. Eng. J. 70 (2013) 17–22.
[16] M.B. Gilliard, C.A. Martín, A.E. Cassano, M.E. Lovato, Reaction kinetic model for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid decomposition in aqueous media including direct photolysis, direct ozonation, ultraviolet C, and pH enhancement, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 14034–14048.
[17] X. Lü, Q. Zhang, W. Yang, X. Li, L. Zeng, L. Li, Catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over novel Fe–Ni/AC, RSC Adv. 5 (2015) 10537–10545.
[18] E. Piera, J.C. Calpe, E. Brillas, X. Domènech, J. Peral, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO2/UVA/O3 and Fe(II)/UVA/O3 systems, Appl. Catal. B-Environ. 27 (2000) 169–177.
[19] J.L. Rodríguez, T. Poznyak, M.A. Valenzuela, H. Tiznado, I. Chairez, Surface interactions and mechanistic studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalytic ozonation in presence of Ni/TiO2, Chem. Eng. J. 222 (2013) 426–434.
[20] Y. Yu, M. Jun, Y. Hou, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process, J. Environ. Sci. 18 (2006) 1043–1049.
[21] S. Semitsoglou-Tsiapou, M.R. Templeton, N.J. Graham, L.H. Leal, B.J. Martijn, A. Royce, J.C. Kruithof, Low pressure UV/H2O2 treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop–kinetics and reaction product formation, Water Res. 91 (2016) 285–294.
[22] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky, The photo-Fenton reaction and the TiO2/UV process for wastewater treatment—novel developments, Catal. Today. 53 (1999) 131–144.
[23] A.J. Luna, C.A. Nascimento, E.L. Foletto, J.E. Moraes, O. Chiavone-Filho, Photo-Fenton degradation of phenol 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol mixture in saline solution using a falling-film solar reactor, Environ. Technol. 35 (2014) 364–371.
[24] O.M. Alfano, R.J. Brandi, A.E. Cassano, Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation, Chem. Eng. J. 82 (2001) 209–218.
[25] C.Y. Kwan, W. Chu, Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems, Water Res. 37 (2003) 4405–4412.
[26] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, S. Roman, Oxidation of MCPA and 2,4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H2O2 and O3/H2O2, J. Environ. Sci. Health B 39 (2004) 393–409.
[27] R.R. Giri, H. Ozaki, T. Ishida, R. Takanami, S. Taniguchi, Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution, Chemosphere 66 (2007) 1610–1617.
[28] J.R. Bolton, S.R. Cater, Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, Aquat. Surf. Photochem. 33 (1994) 467–490.
[29] Mehmet A. Oturan, Jean-Jacques Aaron, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 44 (2014) 2577–2641.
[30] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, J. Env. Chem. Eng. 2 (2014) 557–572.
[31] USP technologies. H2O2 radiation properties. Ultraviolet absorption spectrum, Hydrogen peroxide. www.h2o2.com/technical-library/physical-chemical-properties/radiation-properties/default.aspx?pid=65&name=Ultraviolet-Absorption-Spectrum (Accessed 15 May 2017).
[32] W.C. Paterlini, R.F. Pupo-Nogueira, Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron diuron and 2, 4-D, Chemosphere 58 (2005) 1107–1116.
[33] E.R. Bandala, M.A. Peláez, D.D. Dionysiou, S. Gelover, J. Garcia, D. Macías, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process, J. Photochem. Photobiol. A 186 (2007) 357–363.
[34] Y.C. Kwan, W. Chu, The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, Chemosphere 67 (2007) 1601–1611.
[35] A.V. Schenone, L.O. Conte, M.A. Botta, O.M. Alfano, Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM), J. Environ. Manage. 155 (2015) 177–183.
[36] European Commission, Council Directive 76/464/EEC, 2006.
[37] F. Velichkova, C. Julcour-Lebigue, B. Koumanova, H. Delmas, Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles, J. Environ.

Chem. Eng. 1 (2013) 1214–1222.
[38] M. Minella, G. Marchetti, E. De Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, K. Hanna, Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source, Appl. Catal. B 154 (2014) 102–109.
[39] F. Velichkova, H. Delmas, C. Julcour, B. Koumanova, Heterogeneous fenton and photo-fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM-5 zeolite as catalyst, AIChE J. 63 (2017) 669–679.
[40] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, CRC Press, 2003.
[41] Norma Cubana de Vertimiento de Aguas Residuales a las Aguas Terrestres y Alcantarillado, NC 27:2012 (ONN), 2012. F.

Anexo N: Artículo “Degradation of chlordecone and betahexachlorocyclohexane by photolysis, (photo-)fenton oxidation and ozonation”



Journal of Environmental Science and Health, Part B
Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes

ISSN: 0360-1234 (Print) 1532-4109 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/lesb20

Degradation of chlordecone and beta-hexachlorocyclohexane by photolysis, (photo-)fenton oxidation and ozonation

Germán Cruz-González, Carine Julcour, Hélène Chaumat, Valérie Bourdon, Felipe Ramon-Portugal, Sarra Gaspard, Ulises J. Jáuregui-Haza & Henri Delmas

To cite this article: Germán Cruz-González, Carine Julcour, Hélène Chaumat, Valérie Bourdon, Felipe Ramon-Portugal, Sarra Gaspard, Ulises J. Jáuregui-Haza & Henri Delmas (2017): Degradation of chlordecone and beta-hexachlorocyclohexane by photolysis, (photo-)fenton oxidation and ozonation, Journal of Environmental Science and Health, Part B

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2017.1388682

Published online: 17 Nov 2017.

Submit your article to this journal

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lesb20

Download by: [Les bibliothèques de l'Université des Antilles] **Date:** 17 November 2017, At: 10:41

JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH, PART B
2017, VOL. 0, NO. 0, 1–5
https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1388682

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

Degradation of chlordecone and beta-hexachlorocyclohexane by photolysis, (photo-)fenton oxidation and ozonation

Germán Cruz-González[a,b], Carine Julcour[a], Hélène Chaumat[a], Valérie Bourdon[c], Felipe Ramon-Portugal[d], Sarra Gaspard[e], Ulises J. Jáuregui-Haza[b], and Henri Delmas[a]

[a]Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France; [b]Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC)- Universidad de La Habana, Avenida Salvador Allende No 1110 entre Infanta y Avenida Rancho Boyeros, Quinta de los Molinos, A.P. 6163, La Habana, Cuba; [c]Service Commun de Spectrométrie de Masse, Université Paul Sabatier, Porte 157, Bâtiment 2R1, 118, route de Narbonne, Toulouse Cedex 09, France; [d]UMR CNRS/UPS/ENFA 5174 "Evolution et Diversité Biologique", École National de Formation Agronomique, 2, Route de Narbonne, BP 22687, Auzeville Tolosane, Castanet Cedex, France; [e]Laboratoire COVACHIM M2E, EA 3592, Université des Antilles et de la Guyane, BP 250, Pointe à Pitre Cedex, Guadeloupe

ABSTRACT

Intensive use of chlorinated pesticides from the 1960s to the 1990s has resulted in a diffuse contamination of soils and surface waters in the banana-producing areas of the French West Indies. The purpose of this research was, for the first time, to examine the degradation of two of these persistent pollutants – chlordecone (CLD) and beta-hexachlorocyclohexane (β-HCH) in 1 mg L^{-1} synthetic aqueous solutions by means of photolysis, (photo-) Fenton oxidation and ozonation processes. Fenton oxidation is not efficient for CLD and yields less than 15% reduction of β-HCH concentration in 5 h. Conversely, both molecules can be quantitatively converted under UV-Vis irradiation reaching 100% of degradation in 5 h, while combination with hydrogen peroxide and ferrous iron does not show any significant improvement except in high wavelength range (>280 nm). Ozonation exhibits comparable but lower degradation rates than UV processes. Preliminary identification of degradation products indicated that hydrochlordecone was formed during photo-Fenton oxidation of CLD, while for β-HCH the major product peak exhibited $C_3H_3Cl_2$ as most abundant fragment.

ARTICLE HISTORY
Received 21 June 2017
Accepted 21 September 2017

KEYWORDS
Water treatment; advanced oxidation process; UV treatment; Fenton reaction; ozonation; pesticide; micropollutant; chlordecone; HCH

Downloaded by [Les bibliothèques de l'Université des Antilles] at 10:41 17 November 2017

Introduction

Banana and sugarcane have been the main agricultural products of the French Antilles (Guadeloupe and Martinique) since the 1960s. To prevent crop damages from the banana weevil, chlorinated pesticides, such as chlordecone (CLD, $C_{10}Cl_{10}O$, CAS-number: 143-50-0), β-hexachlorocyclohexane (β-HCH, $C_6Cl_6H_6$, CAS-number: 319-85-7) and dieldrine were extensively used until the beginning of the 1990s, resulting in the contamination of both the soil and the surface waters.[1,2] It was not until 2009, when they were listed as persistent organic pollutants under the Stockholm Convention,[3] that the production and agricultural use of the first two pesticides was prohibited worldwide.[3]

Chlordecone has a low solubility in water (2.7 mg L^{-1} at 25°C[4]) and its vapor tension is less than 3×10^{-7} mmHg at 25°C.[1] It has a strong affinity for lipids, accumulates in the food chain[5,6] and is known for its endocrine-disrupting character[7] and carcinogenic potential.[8,10] Used since 1972, it was banned in 1993 in the French West Indies. Nonetheless, pollution surveys conducted in 2001 by the French Department of Health still revealed the presence of chlordecone in soils, rivers, springs and drinking water of Antilles, as well as in food crop products such as root vegetables.[1] More recent studies in the same area measured concentrations of chlordecone between 0.1 and 37.4 mg kg^{-1} in soils.[4]

HCH was spread on the form of technical HCH consisting of eight isomers whose water solubility varies between 5 (for β-HCH) and 20 mg L^{-1} and vapor tension between 3.54×10^{-5} (for β-HCH) and 0.003 Pa at 20°C.[11] Mainly four of them are found in technical grade products, β-HCH (accounting for 5 to 12% of technical HCH) being considered as the most recalcitrant.[12] Available toxicity data for this isomer are limited, especially concerning human health, because exposure mainly occurs with HCH mixture or pesticidally active lindane (γ-HCH). Neurotoxic effects were reported from animal studies and it is classified as possibly human carcinogenic.[11] Technical HCH was mainly used in the 1960s and 1970s in the Antilles (before CLD was introduced), with amount as high as 350 kg ha^{-1} $year^{-1}$.[12] Such extensive application should explain why β-HCH is still the pesticide the most frequently detected in surface waters of Martinique after CLD.[13]

Thus, there is growing political and social pressure to find remediation solutions for CLD and β-HCH problem in the French West Indies. Physical treatments applied for the removal of pesticides from contaminated wastewater, such as coagulation, flocculation,

CONTACT Ulises J. Jáuregui-Haza ulises.jauregui@infomed.sld.cu Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC) – Universidad de La Habana, La Habana, Cuba.

© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

Downloaded by [Les bibliothèques de l'Université des Antilles] at 10:41 17 November 2017

membrane separation or adsorption on activated carbon, only operate a transfer of the pollutants which still have to be destroyed. Biological solutions are under development,[14,15] but they are limited by slow degradation kinetics or use of anoxic conditions. On the other hand, advanced oxidation processes like (photo-)Fenton oxidation or ozonation have been applied for the degradation of several classes of pesticides and refractory compounds such as thiamethoxam,[16] lindane,[17–20] parathion and dichlorvos,[18] endosulfan,[19] linuron,[21] bromoxynil and trifluralin,[22] monuron,[23] 2,4-dichlorofenoxyacetic acid.[24] Except one patent for CLD,[25] only very recent works investigated chemical processes for the remediation of CLD[26] and β-HCH.[27,29] The purpose of this work is, for the first time, to examine the degradation of CLD and β-HCH in synthetic aqueous solutions by means of photolysis, (photo-)Fenton oxidation and ozonation.

Materials and methods

Chemicals

CLD and β-HCH were supplied by Sigma-Aldrich with a purity $\geq$99.0%. 700 mL of pesticide solutions with an initial concentration of 1 mg L^{-1} (corresponding to 2.0 μmol L^{-1} for CLD and 3.4 μmol L^{-1} for β-HCH) were treated by photo-mediated processes. For ozonation experiments only 250 mL were used. All the samples were prepared by diluting a stock solution (0.5 g L^{-1} of pesticide in acetone) into demineralized water. For Fenton and photo-Fenton experiments they were then acidified to pH 2.6 using 10% H_2SO_4 (95–97%, Sigma Aldrich).

Hydrogen peroxide (Ph Eur, 30% w/w solution, Sigma-Aldrich) and $Fe_2SO_4.7H_2O$ (99.5%, Sigma-Aldrich) were applied as Fenton's reagents. Methanol (99%, Scharlau Chemie) was used to quench homogeneous Fenton reaction by scavenging hydroxyl radicals.[30]

Experimental setups

Photolysis and (photo-)Fenton experiments were conducted in a 1 L stirred Pyrex reactor, equipped with a jacket to maintain the temperature of the solution at 30°C. It included a medium-pressure mercury vapor lamp (MP Hg, 450 W Hanovia PC451.050 lamp, arc length 4.8 cm) or a low-pressure mercury vapor lamp (LP Hg, 10 W Heraeus GPH212T5L/4 lamp) placed in either a jacketed quartz or borosilicate glass immersion well. The solution was agitated by a magnetic stirrer rotated at 350 rpm and by gentle bubbling of air. It was checked from blank experiments that no stripping or adsorption of the CLD or β-HCH occurred during the reaction time (5 h). 7 mL aliquots were sampled at selected time intervals, treated with methanol (using 1:1 w/w mixture of sample and MeOH) and centrifuged when Fenton's reagent was present.

The stoichiometric amount of H_2O_2 required for the mineralization of the pesticides was calculated based on the following equations, for (1) CLD and (2) β-HCH:

$$C_{10}Cl_{10}O + \mathbf{14}H_2O_2 = \mathbf{10}CO_2 + \mathbf{9}H_2O + \mathbf{10}HCl \quad (1)$$

$$C_6Cl_6H_6 + \mathbf{12}H_2O_2 = \mathbf{6}CO_2 + \mathbf{12}H_2O + \mathbf{6}HCl \quad (2)$$

A H_2O_2 dosage equivalent to 20 times the stoichiometric amount and a molar ratio of H_2O_2 to Fe^{2+} equal to 2 were used for the Fenton experiments. It corresponded to the following concentrations of the Fenton's reagent: 0.6 mmol L^{-1} of H_2O_2 and 0.3 mmol L^{-1} of Fe(II) for CLD; 0.8 mmol L^{-1} of H_2O_2 and 0.4 mmol L^{-1} of Fe(II) for β-HCH. The Fenton reaction was initiated by the addition of H_2O_2.

Ozonation was performed in a 0.5 L cylindrical glass reactor and the solution was agitated by bubbling of ozone. For all the experiments the initial pH of the solution was 5.3. Ozone was produced from pure oxygen by a WEDECO 4-HC Ozone Generator. The gas mixture containing 48 g Nm^{-3} of ozone was continuously bubbled into the solution through a porous distributor plate at a flow rate of 30 L h^{-1}. Blank runs were also performed with nitrogen only, to check for the absence of any pollutant stripping or adsorption on reactor internals. Withdrawn samples were not treated before analyses.

Analytical methods

A LC-MS/MS with external standardization was used to follow the evolution of CLD and β-HCH concentrations.

LC-MS/MS analysis

Analysis conditions: (Treated) reaction samples (50 and 80 μL for CLD and β-HCH, respectively) were directly injected in an Agilent 1100 liquid chromatograph coupled to a triple quadrupole-linear ion trap mass spectrometer (Qtrap 2000, ABSciex). The separation column was a C18 Waters Xbridge (100 mm × 3.0 mm I.D. and 3.5 μm particle size) thermostated at 50°C. Mobile phases were (A) ultrapure water, with 10 mmol L^{-1} of ammonium formate and (B) HPLC grade acetonitrile in the case of CLD samples; (A) ultrapure water and (B) HPLC grade acetonitrile in the case of β-HCH samples. They were delivered in 40/60 v/v isocratic mode of A and B, at a total flow rate of 0.5 mL min^{-1}. The mass spectrometer was used in MS/MS, negative APCI, multiple reaction monitoring (MRM) mode and the following mass transitions (m/z) were followed: 506.85-427 (CLD) and 321.8-195 (β-HCH). Declustering potential (DP) and collision energy (CE) were optimized to the following values: DP = −80 and CE = −28 for CLD, DP = −40 and CE = −18 for β-HCH. The data were recorded and treated with Analyst 1.6.2 software (AB Sciex).

Calibration method: An external standardization procedure was applied for LC-MS/MS analysis, using for each experiment a different calibration curve established in the 0.05–0.5 ppm range. In the case of (photo-)Fenton oxidation, a specific procedure was followed for its construction, so as to minimize variations in response coefficient ascribed to the presence of dissolved iron and quenching agent: the 0.5 ppm standard was prepared by mixing the pollutant solution containing ferrous iron with methanol (1:1 w/w), as for the oxidation samples. Then, a solution consisting in a 1:1 (w/w) mixture of acidic ferrous iron solution (same as previously, but without pollutant) and methanol was used to obtain the other standards by successive dilution of the first one, thereby keeping ferrous iron and MeOH concentrations unchanged. The standards were finally centrifuged as treated samples. Quantification limit was 0.05 ppm for CLD and β-HCH.

Downloaded by [Les bibliothèques de l'Université des Antilles] at 10:41 17 November 2017

Results and discussion

Comparison of the different AOPs for CLD degradation

Photolysis (using first a large UV-Vis spectrum), (photo-)Fenton oxidation and ozonation were investigated for the removal of CLD, and their results are shown in Fig. 1. Error bars indicate the deviation from the mean of triplicate experiments.

First, it should be noticed that although hydroxyl radicals generated by AOPs are reported to be highly reactive and non-selective, Fenton oxidation did not yield any significant conversion of the contaminant in the investigated condition. As the solution also contained a significant amount of acetone which was used to help the pesticide dissolution into water (cf. § 2.1), a complementary experiment was carried out with a tenfold H_2O_2 dosage (while keeping the same H_2O_2/Fe ratio); however the degradation of CLD remained negligible. Such low reactivity might result from the high steric hindrance of the molecule. On the other hand, ozone was able to achieve 70% of pesticide removal within 2 h. In this case, both molecular and radical mechanisms should be involved, the latter being favored by high pH values.[31] An inhibition of radical process could be then suspected.

CLD could be readily degraded by direct photolysis, to more than 95% in 3 h. Addition of the Fenton's reagent resulted in no appreciable improvement of the removal rate, and thus hydroxyl radical mechanism that should be enhanced under UV-Vis irradiation (through H_2O_2 photolysis and ferrous iron regeneration) did not seem to play any noticeable role either.

To further investigate photo-assisted processes, the applied wavelength range was varied by using the MP Hg lamp with a glass immersion well and a LP Hg lamp (with quartz lamp holder). According to the supplier, the MP Hg lamp emitted 40–48% of its energy is in the ultraviolet portion of the spectrum and 40–43% in the visible range. The glass holder should cut most of the radiation below 280 nm, about 50% of the emission at 310 nm, and showed full transmittance above 355 nm. On the other hand, the LP Hg lamp mainly exhibited a monochromatic emission at 254 nm. Results are shown in Fig. 2 for both photolysis and photo-Fenton oxidation.

For both the processes, the removal yield of CLD ranged in the order: MP Hg lamp + quartz lamp holder > LP Hg lamp + quartz lamp holder > MP Hg lamp + borosilicate lamp holder. As photolysis mechanism was shown as the dominant process, this could be explained by the absorbance spectrum of

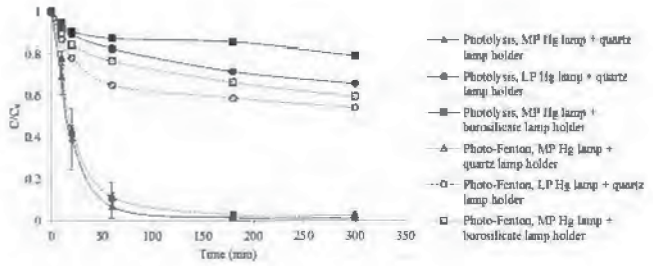


Figure 2. Effect of irradiation spectrum on the degradation of CLD by photo-assisted processes. $[CLD]_0 = 2\ \mu mol.L^{-1}$, $T = 30°C$; photo-Fenton:$[H_2O_2]_0 = 0.6$ mmol L^{-1}, $[Fe(II)]_0 = 0.3$ mmol L^{-1}, $pH_0 = 2.6$.

the molecule which exhibited maxima at 210 and 320 nm and differences in lamp irradiation intensity in this wavelength range. Cutting (first) absorption maximum of CLD at 210 nm strongly reduced the molecule photodegradation. On the other hand, the higher rate observed at $\lambda = 254$ nm than at $\lambda > 280$ nm (while another absorption peak is observed at 320 nm) might be due to the presence of acetone, which was reported to act as photo-sensitizer.[32] Moreover, when the glass lamp holder dramatically hindered photolysis, effect of Fenton's reagent addition more clearly stood out, indicating that a radical-mediated mechanism in fact contributed, but to a much lower extent.

Kitchens[25] investigated the removal of CLD by UV, UV/O_3, and UV/H_2 in basic aqueous solution and (alkalinized) methanol using a 30W UV lamp irradiating at 254 nm. In aqueous NaOH solution, UV/H_2 was found to be the most efficient treatment with 84% conversion of the molecule within 120 min *vs.* 39% and 21% for UV and UV/O_3, respectively. This latter result is much lower than that observed for ozonation in the present study, without irradiation and at slightly acidic pH. This is in line with a weak contribution of hydroxyl radicals in the investigated pH. With the MP Hg lamp, similar performance as the proposed UV/H_2 process could be achieved, but this process might be more expensive and dangerous than (photo-) Fenton oxidation.

Comparison of the different AOPs for β-HCH degradation

Figure 3 provides a comparison of the same AOPs as in Fig. 1, but for the case of β-HCH. It also exhibits essentially the same features: almost insignificant oxidation rate by Fenton's reagent and thus a photo-Fenton process mainly driven by the direct photolysis of the molecule.

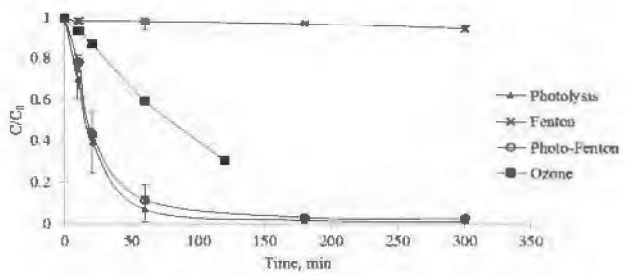


Figure 1. Degradation of CLD by photolysis, Fenton, photo-Fenton and ozonation processes. $[CLD]_0 = 2\ \mu mol\ L^{-1}$, $T = 30°C$; 450 W MP Hg lamp and quartz lamp holder for photo-assisted processes; $[H_2O_2]_0 = 0.6$ mmol L^{-1}, $[Fe(II)]_0 = 0.3$ mmol L^{-1} and $pH_0 = 2.6$ for Fenton-based oxidation.

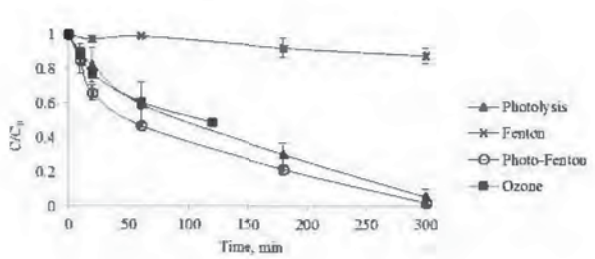


Figure 3. Degradation of β-HCH by photolysis, Fenton, UV/Fenton and ozonation processes. $[\beta\text{-HCH}]_0 = 3.4\ \mu mol\ L^{-1}$, $T = 30°C$; 450 W MP Hg lamp and quartz lamp holder for photo-assisted processes; $[H_2O_2]_0 = 0.8$ mmol L^{-1}, $[Fe(II)]_0 = 0.4$ mmol L^{-1} and $pH_0 = 2.6$ for Fenton-based oxidation.

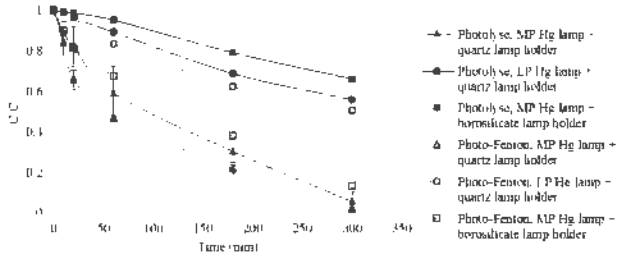


Figure 4. Effect of irradiation spectrum on the degradation of β-HCH by photo-assisted processes. $[\beta\text{-HCH}]_0 = 3.4\ \mu\text{mol L}^{-1}$, $T = 30°\text{C}$; photo-Fenton: $[H_2O_2]_0 = 0.8\ \text{mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 0.4\ \text{mmol L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 2.6$.

Effect of lamp irradiation was also investigated (Fig. 4) and the most striking result was a still high elimination of β-HCH by photo-Fenton oxidation under UVB-Vis.

To our knowledge, only scarce information related to the advanced oxidation of this pesticide has been reported. The work of Usman et al. (2014) performed on contaminated soils indicated a much lower degradation of β-HCH by Fenton's reagent with respect to γ-HCH (25% *vs.* 90%). On the other hand, Ormad et al.[27] studied the degradation of a group of pesticides including β-HCH in very diluted conditions (0.5 μg L^{-1}) by ozonation, O_3/H_2O_2, O_3/TiO_2 and $O_3/H_2O_2/TiO_2$ processes. The degradation of β-HCH was only possible when the process $O_3/H_2O/TiO_2$ was used with an ozone flow of 3 mgL^{-1}, for an O_3/pollutant ratio close to one. In these conditions a degradation of the β-HCH of 10% was achieved.

Preliminary identification of degradation products indicated that hydrochlordecone was formed during photo-Fenton oxidation of CLD, while for β-HCH the major product peak exhibited $C_3H_3Cl_2$ as most abundant fragment.

In order to compare the different processes studied for the degradation of both pesticides, their kinetics constants were calculated following a pseudo-first order model (Table 1).

As we can observe for the CLD the best process was the photolysis, followed by the photo-Fenton and the ozone, all with the same order of magnitude, and the Fenton process was the less effective with 2 orders of magnitude below. In the case of β-HCH, the behavior was similar to CLD but the photolysis and photo-Fenton processes have the same rate constants.

On the other hand, β-HCH was found less sensitive to UV irradiation, its first-order photolysis rate constant being 2.10^{-4} s^{-1}, much smaller than that of CLD (8.10^{-4} s^{-1}). β-HCH also showed a slightly lower reactivity towards ozone, with about 50% conversion after 2 h (against 70% for CLD).

Finally, with the aim of comparing the efficiency of the photolytic processes a study of the electrical energy per order (EE/O) was carried out. The EE/O was calculated by the Eq. (3), proposed by Bolton and Cater.[33]

$$\frac{EE}{O} = \frac{P \times t}{V \times \log\frac{C_0}{C}} \tag{3}$$

As we can see in Table 2, the most efficient process for CLD degradation was the photolysis, with the lowest EE/O of all the studied process. However, for the degradation of β-HCH the lowest EE/O was obtained for the photo-Fenton process. This behavior could be explained by the lowest sensibility to the UV radiation observed in this study by the β-HCH.

Table 1. Kinetics constants of the different process studied for the pesticides degradation.

Process	Pesticide	k (s^{-1})	R^2
Photolysis	CLD	8.10^{-4}	0.99
Fenton		3.10^{-6}	0.94
Photo-Fenton		6.10^{-4}	0.99
Ozone		2.10^{-4}	0.99
Photolysis	β-HCH	2.10^{-4}	0.99
Fenton		7.10^{-6}	0.97
Photo-Fenton		2.10^{-4}	0.99
Ozone		1.10^{-4}	0.96

Table 2. Electrical energy per order for the photolytic processes.

Process	t (h)	C_0 (mg L^{-1})	C (mg L^{-1})	P (kW)	V (L)	EE/O (kWh L^{-1})
Photolysis (CLD)	5	1	0.01	0.45	0.7	1.60
Photolysis (β-HCH)	5	1	0.05	0.45	0.7	2.47
Photo-Fenton (CLD)	5	1	0.02	0.45	0.7	1.89
Photo-Fenton (β-HCH)	5	1	0.02	0.45	0.7	1.89

Conclusions

In the investigated conditions, both chlordecone and beta-hexachlorocyclohexane exhibited a much lower reactivity towards Fenton's reagent (<10% conversion in 2 h) than ozone (>50% conversion). Photolysis achieved almost complete removal of both pesticides within 5 h when using a high pressure mercury lamp, and a conversion of about 40% with a low power lamp at 254 nm. Preliminary identification of degradation products indicated that hydrochlordecone was formed during photo-Fenton oxidation of CLD, while for β-HCH the major product peak exhibited $C_3H_3Cl_2$ as most abundant fragment.

Funding

Financial support for this work was provided by FSP-Cuba project (Campus France, 29937RD), TATARCOP project (InSTEC, Cuba), and the French Embassy in Cuba, which are gratefully acknowledged.

ORCID

Carine Julcour http://orcid.org/0000-0002-9364-4862
Hélène Chaumat http://orcid.org/0000-0002-0360-1464
Felipe Ramon-Portugal http://orcid.org/0000-0002-9519-9707
Ulises J. Jáuregui-Haza http://orcid.org/0000-0002-6943-4873

References

[1] Cabidoche, Y. M.; Achard, R.; Cattan, P.; Clermont-Dauphin, C.; Massat, F.; Sansoulet, J. Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A simple leaching model accounts for current residue. *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 1697–1705.
[2] Coat, S.; Monti, D.; Legendre, P.; Bouchon, C.; Massat, F.; Lepoint, G. Organochlorine pollution in Tropical Givers (Guadeloupe): Role of ecological factors in food web bioaccumulation. *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 1692–1701.
[3] Stockholm Convention. Listing of POPs in the Stockholm Convention: Annex A. <http://chm.pops.int/Convention/The%20POPs/tabid/673/language/fr-CH/Default.aspx>Accessed 26 April **2017**.

Downloaded by [Les bibliothèques de l'Université des Antilles] at 10:41 17 November 2017

Downloaded by [Les bibliothèques de l'Université des Antilles] at 10:41 17 November 2017

[4] Kilzer, L.; Scheunert, I.; Geyer, H.; Klein, W.; Korte, F. Laboratory screening of the volatilization rates of organic chemicals from water and soil. *Chemosphere* **1979**, *8*, 751–761.

[5] Dubuisson, C.; Héraud, F.; Leblanc, J. C.; Gallotti, S.; Flamand, C.; Blateau, A.; Volatier, J. L. Impact of subsistence production on the management options to reduce the food exposure of the martinican population to chlordecone. *Regul. Toxicol. Pharm.* **2007**, *49*, 5–16.

[6] Cabidoche, Y.-M.; Lesueur-Jannoyer, M. Contamination of harvested organs in root crops grown on chlordecone-polluted soils. *Pedosphere* **2012**, *22*, 562–571.

[7] Guldner, L.; Multigner, L.; Héraud, F.; Monfort, C.; Thomé, J. P.; Giusti, A.; Cordier, S. Pesticide exposure of pregnant women in Guadeloupe: Ability of a food frequency questionnaire to estimate blood concentration of chlordecone. *Environ. Res.* **2010**, *110*, 146–151.

[8] Landau-Ossondo, M.; Rabia, N.; Jos-Pelage, J.; Marquet, L. M.; Isidore, Y.; Saint-Aimé, C. ARTAC International research group on pesticides. Why pesticides could be a common cause of prostate and breast cancers in the French Caribbean Island, Martinique. An overview on key mechanisms of pesticide-induced cancer. *Biomed. Pharmacother.* **2009**, *63*, 383–395.

[9] Environmental Protection Agency. Toxicological review of chlordecone (Kepone). US-EPA Publications EPA/635/R-07/004F. **2009**.

[10] Multigner, L.; Ndong, J. R.; Giusti, A.; Romana, M.; Delacroix-Maillard, H.; Cordier, S.; Blanchet, P. Chlordecone exposure and risk of prostate cancer. *J. Clin. Oncol.* **2010**, *28*, 3457–3462.

[11] Calvelo. R.; Monterroso, C.; Macias, F.; Camps-Arbestain, M. Distribution pathways of hexachlorocyclohexane isomers in a soil-plant-air system. A case study with cynara scolymus L. and Erica sp. plants grown in a contaminated site. *Environ. Pollut.* **2008**, *155*, 350–358.

[12] Cabidoche, Y. M.; Lesueur-Jannoyer, M. Pollution durable des sols par la chlordécone aux antilles: Comment la gérer ? *Innov. Agron.* **2011**, *16*, 117–133.

[13] Rateau, F. Les produits phytosanitaires dans les cours d'eau de Martinique – 2008–2012. *Office De l'Eau Martinique.* **2013**

[14] Quintero, J. C.; Moreira, M. T.; Feijoo, G.; Lema, J. M. Anaerobic degradation of hexachlorocyclohexane isomers in liquid and soil slurry systems. *Chemosphere* **2005**, *61*, 528–536.

[15] Fernández-Bayo, J. D.; Saison, C.; Voltz, M.; Disko, U.; Hofmann, D.; Berns, A.-E. Chlordecone fate and mineralisation in a tropical soil (andosol) microcosm under aerobic conditions. *Sci. Total Environ.* **2013**, *463*, 395–403.

[16] Šojić, D.; Despotović, V.; Orčić, D.; Szabó, E.; Arany, E.; Armaković, S.; Sajben-Nagy, E. Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O_3 and UV/O_3 hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. *J. Hydrol.* **2012**, *472*, 314–327.

[17] Nienow, A.-M.; Bezares-Cruz, J.-C.; Poyer, I.-C.; Hua, I.; Jafvert, C.-T. Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of lindane. *Chemosphere* **2008**, *72*, 1700–1705.

[18] Senthilnathan, J.; Philip, L. Elimination of pesticides and their formulation products from drinking water using thin film continuous photoreactor under solar radiation. *Sol. Energy*. **2012**, *86*, 2735–2745.

[19] Begum, A.; Gautam, S. K. (2012) Endosulfan and lindane degradation using ozonation. *Environ. Technol.* **2012**, *33*, 943–949.

[20] Nitoi, I.; Oncescu, T.; Oancea, P. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-fenton process. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 305–309.

[21] Rao, Y. F.; Chu, W. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O_3 processes. *Chemosphere* **2009**, *74*, 1444–1449.

[22] Chelme-Ayala, P.; El-Din, M. G.; Smith, D. W. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H_2O_2 advanced oxidation process. *Water Res.* **2010**, *44*, 2221–2228.

[23] Chu, W.; Rao, Y.-F. Photocatalytic oxidation of monuron in the suspension of WO_3 under the irradiation of UV–visible light. *Chemosphere* **2012**, *86*, 1079–1086.

[24] Benitez, F. J.; Acero, J. L.; Real, F. J.; Roman, S. Oxidation of MCPA and 2, 4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H_2O_2 and O_3/H_2O_2. *J. Environ. Sci. Heal. B.* **2004**, *39*(3), 393–409.

[25] Kitchens, J.-A. Dehalogenation of halogenated compounds. US Patent No. 4,144,152, March 3, **1979**.

[26] Belghit, H.; Colas, C.; Bristeau, S.; Mouvet, C.; Maunit, B. Liquid chromatography–High-resolution mass spectrometry for identifying aqueous chlordecone hydrate dechlorinated transformation products formed by reaction with zero-valent Iron. *Int. J. Environ. An. Ch.* **2015**, *95*, 93–105.

[27] Ormad, M. P.; Miguel, N.; Lanao, M.; Mosteo, R.; Ovelleiro, J. L. Effect of application of ozone and ozone combined with Hydrogen peroxide and titanium dioxide in the removal of pesticides from water. *Ozone-Sci. Eng.* **2010**, *32*, 25–32.

[28] Usman, M.; Tascone, O.; Faure, P.; Hanna, K. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils. *Sci. Total Environ.* **2014**, *476*, 434–439.

[29] Waclawek, S.; Antos, V.; Hrabak, P.; Cernik, M.; Elliott, D. Remediation of hexachlorocyclohexanes by electrochemically activated persulfates. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*(1), 765–773.

[30] Chan, K. H.; Chu, W. Modeling the reaction kinetics of fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere* **2003**, *51*, 305–311.

[31] López-López, A.; Pic, J. S.; Debellefontaine, H. Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions. *Chemosphere* **2007**, *66*, 2120–2126.

[32] Chu, W.; Tsui, S. M. Photo-sensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone. *Chemosphere* **1999**, *39*, 1667–1677.

[33] Bolton, J. R.; Cater, S. R. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: An introduction, *Aquat. Surf. Photochem.* **1994**, *33*, 467–490.