

**DEGRADACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA POR MEDIO DEL PROCESO FOTO-
FENTON UTILIZANDO CONCENTRACIONES BAJAS DE HIERRO Y UN pH
CERCANO A LA NEUTRALIDAD. EFECTO DE LA MATRIZ DE DIFERENTES
FUENTES NATURALES DE AGUA**

KAREN LIZETH HERRERA LÓPEZ



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2011**

**DEGRADACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA POR MEDIO DEL PROCESO
FOTO-FENTON UTILIZANDO CONCENTRACIONES BAJAS DE HIERRO Y UN
pH CERCANO A LA NEUTRALIDAD. EFECTO DE LA MATRIZ DE
DIFERENTES FUENTES NATURALES DE AGUA**

KAREN LIZETH HERRERA LÓPEZ

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Químico.**

Director

NORBERTO BENÍTEZ VASQUEZ., Dr. Sc.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2011**

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

KAREN LIZETH HERRERA LÓPEZ, 18/06/1990

**DEGRADACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA POR MEDIO DEL PROCESO
FOTO-FENTON UTILIZANDO CONCENTRACIONES BAJAS DE HIERRO Y UN
pH CERCANO A LA NEUTRALIDAD. EFECTO DE LA MATRIZ DE
DIFERENTES FUENTES NATURALES DE AGUA**

PALABRAS CLAVE:

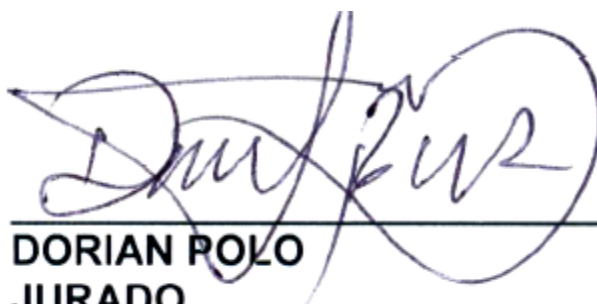
Procesos Avanzados de Oxidación
Foto-catálisis homogénea
Reacción foto-Fenton
Degradación de ácidos húmicos
Mineralización y degradación de materia orgánica natural

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado “Degradación de materia orgánica por medio del proceso foto-Fenton utilizando concentraciones bajas de hierro y un pH cercano a la neutralidad. Efecto de la matriz de diferentes fuentes naturales de agua”, ha sido aprobado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad del Valle para otorgar el título de Química a la señorita KAREN LIZETH HERRERA LÓPEZ identificada con cédula de ciudadanía No. 1.144.139.379 de Cali.



NORBERTO BENÍTEZ
DIRECTOR DEL TRABAJO



DORIAN POLO
JURADO

Santiago de Cali, Agosto de 2011.

*Dedicado a mi madre, a mi padre
Y a mis hermanos Yesid, Jayzon y Geovanny Con mucho amor.*

*Aunque ya no estés con nosotros, mi corazón sigue extrañándote y amándote
como si nunca te hubieras ido.*

TE AMO GEOVANNY

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ser parte de mi vida y guiarme en cada camino emprendido.

A mi madre porque además de ser mamá ha sido mi amiga y mi apoyo incondicional.

A mi padre por sus esfuerzos y por la confianza que me ha brindado.

A mis hermanos por sus consejos y su compañía en cada etapa de mi vida.

A mi gorda bella y mi familia entera por apoyarme y no permitir que desistiera aun cuando el camino se tornaba oscuro.

A Juan Sebastián Ramírez por escucharme, apoyarme y acompañarme en todas mis decisiones

Al Doctor Norberto Benítez por la aceptación en el grupo de investigación, por su paciencia y por los enormes aportes brindados para mi desarrollo profesional y personal.

A José Fernando Barona y Diego Fernando Morales por los aportes brindados en el desarrollo de este trabajo

A Annie, Loren, Sandra, Anggie, Paola, Deissy y Leidy por su amistad

Al Doctor Cesar Pulgarín y a todos los integrantes del grupo de investigación GAOX por su compañía y enriquecimiento personal y profesional.

A Lucho y Don Carlos por la disponibilidad y la amabilidad que siempre mostraron en el préstamo del UV-VISIBLE

A Jimmy, Jhoana, Rubi y José por su paciencia y enseñanza en el manejo de equipos en el Laboratorio de Análisis industrial.

Al profesor Harold Acosta por sus consejos y guías en mi vida académica

Y en general a todos los profesores del Departamento de química de la Universidad del Valle por sus enseñanzas.

A la Universidad del Valle por permitirme cumplir uno más de mis sueños.

Y finalmente a todas las personas que me han acompañado en mi vida y que hoy comparten la felicidad de cumplir este sueño.

GRACIAS

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	13
SUMMARY	14
1. INTRODUCCIÓN	15
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	19
3.1 PROBLEMÁTICA DEL AGUA EN COLOMBIA	19
3.1.2 TECNOLOGIAS DE POTABILIZACIÓN DEL AGUA.....	20
3.2 MATERIA ORGÁNICA NATURAL (MON) Y TRIHALOMETANOS (THMs)	22
3.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAOs.....	24
Tabla No. 1. Constantes de velocidad (k en $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.	25
3.4 FOTOCATÁLISIS HOMÓGENEA: PROCESO FOTO-FENTON.....	26
4. METODOLOGÍA.....	30
4.1. REACTIVOS.....	30
4.2 EQUIPOS Y METODOS DE ANALISIS	30
4.2.1 REACCIONES FOTOCATALÍTICAS	30
4.2.2 DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD).....	31
4.2.3 DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES ABSORBENTES	31
4.2.4 DETERMINACIÓN DE HIERRO.....	31
4.3 PROCEDIMIENTO FOTOCATALÍTICOS	31
4.3.1 DEGRADACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS	31
4.3.2 PROCEDIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS PARA ESTUDIAR LA PRESENCIA DE IONES EN SOLUCIÓN.....	32
Tabla No. 2. Variables de entrada y niveles de concentración para aplicar diseño experimental Box-Behnken	33
Tabla No. 3. Experimentos del diseño experimental Box-Behnken	33

4.3.2.1 DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMETRICA DE LOS COMPLEJOS Fe-FOSFATO.	34
4.3.3 ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS DE MUESTRAS DE RIO	34
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1 DEGRADACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS POR EL PROCESO FOTO-FENTON.....	35
5.2 EFECTO DE LOS ANIONES NITRATOS, FOSFATOS Y CARBONATOS EN LA DEGRADACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS MEDIANTE LA REACCIÓN FOTO-FENTON EN CONDICIONES CERCANAS A LAS DE LAS AGUAS NATURALES.....	38
5.2.1 EVOLUCIÓN DEL pH Y EFICIENCIA DE LA REACCIÓN FOTO-FENTON EN PRESENCIA DE ANIÓN FOSFATO, NITRATO Y CARBONATO.	38
5.2.2 DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS EN PRESENCIA DE IONES FOSFATO, NITRATO Y CARBONATO MEDIANTE LA REACCIÓN FOTO-FENTON.....	41
5.3 ENSAYOS FOTOCATALITICOS DE MUESTRAS DE RIO	52
Tabla No. 5. Características químicas de las fuentes de agua natural.....	53
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	55
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de la cloración para la formación de los DBPs.....	22
Figura 2. Estructura hipotética del ácido húmico.....	24
Figura 3. Esquema del ciclo catalítico de la reacción foto-Fenton	28
Figura 4. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) %A/Ao en la degradación de ácidos húmicos a pHs 6.0, 6.5 y 8.8. [Fe]=0.6 ppm, [AH]=20 ppm y [H ₂ O ₂] =40 ppm.	35
Figura 5. Adicción de radicales hidroxilo a sitios aromáticos de los AH.....	38
Figura 6-a. Evolución del pH en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH=6.0.	39
Figura 7-a. Evolución del pH en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH=7.4.	39
Figura 6-b. Disminución del % TOC remanente en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH = 6.0.....	42
Figura 6-c. Disminución de la Absorbancia a 254 nm en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH =6.0.....	42
Figura 7-b. Disminución del % TOC remanente en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH =7.4.....	43

Figura 7-c. Disminución de la Absorbancia a 254 nm en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH =7.4.....	43
Figura 8. Graficas de contorno para los resultados experimentales de TOC a pH 6.0.....	45
Figura 9. Espectro de absorción para demostrar la solubilidad de los iones fosfatos.	47
Figura 10. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) %A/Ao en la degradación de ácidos húmicos a diferentes concentraciones de fosfato. [Fe]=0.6 ppm, [AH]=20 ppm y [H ₂ O ₂] =40 ppm.	49
Figura 11. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) %A/Ao en la degradación de ácidos húmicos a diferentes concentraciones de nitrato. [Fe]=0.6 ppm, [AH]=20 ppm y [H ₂ O ₂] =40 ppm.	52
Figura 12. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) %A/Ao en la degradación de MON en muestras de agua natural. [Fe]=0.6 ppm, [AH]=20 ppm y [H ₂ O ₂] =40 ppm.....	54

LISTA DE TABLAS

Tabla No. 1. Constantes de velocidad (k en $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.....	25
Tabla No. 2. Variables de entrada y niveles de concentración para aplicar diseño experimental Box-Benhken	33
Tabla No. 3. Experimentos del diseño experimental Box-Behnken.....	33
Tabla No. 4. Determinaciones experimentales de la formación de complejos de las soluciones acuosas de Fe^{2+} y el ion fosfato.....	46
Tabla No. 5. Características químicas de las fuentes de agua natural.....	53

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AH	Ácidos Húmicos
COD	Carbono Orgánico disuelto
COT	Carbono Orgánico total
DBPs	Sub-productos de desinfección
DQO	Demanda química de oxígeno
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPA	Agencia de protección Ambiental
HAAs	Ácidos haloacéticos
Min	Minutos
NPOC	Carbono orgánico No purgable
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
THMs	Trihalometanos
UV	Ultravioleta

RESUMEN

Actualmente la población de muchas regiones de países en vía de desarrollo consume agua sin un tratamiento adecuado. El método de desinfección comúnmente utilizado es la cloración, sin embargo la presencia de materia orgánica conlleva a la formación de los subproductos de desinfección (DBPs), entre ellos los trihalometanos (THMs), considerados un peligro eminente para la salud humana por sus propiedades mutagénicas y carcinógenas. Por tanto, la reducción en la concentración de los DBPs es un tema de estudio para el tratamiento de agua potable, los cuales son disminuidos por la eliminación de sustancias precursoras como son los ácidos húmicos, componentes mayoritarios de la materia orgánica natural (MON) y de los cuales no se conoce una estructura definida.

La utilización del proceso *foto-Fenton* como complemento a las metodologías utilizadas actualmente en el tratamiento de agua potable, ha constituido una herramienta eficiente para la degradación de la MON y el cumplimiento de las regulaciones y normas emitidas por los organismos de sanidad. En este trabajo se evalúa la viabilidad del proceso foto-Fenton para la mineralización y degradación de los ácidos húmicos (AH) comerciales bajo condiciones de concentraciones bajas de hierro y peróxido, llevadas a cabo a pH cercano a la neutralidad (6.0, 6.5 y 8.8), mediante ensayos fotocatalíticos en soluciones acuosas tanto en aguas Milli-Q como en aguas tomadas de una fuente natural (río Cali, Meléndez y Pance) y en presencia de iones inorgánicos fosfatos, carbonatos y nitratos en la solución. Los resultados muestran que a pH cercanos a la neutralidad se obtiene un 78% de disminución en la absorbancia a 254 nm y una mineralización parcial de los ácidos húmicos en un tiempo de irradiación de 2 horas. Por lo tanto es un método promisorio para utilizarse en el mejoramiento de calidad de agua para consumo humano en zonas rurales del Valle del Cauca.

SUMMARY

Actually the populations of many regions in developing countries consume water without proper treatment. The method commonly used of disinfection is chlorination, but the presence of organic matter leads to the formation of disinfection byproducts (DBPs) including trihalomethanes (THMs), considered an imminent danger to human health for its mutagenic and carcinogenic properties. Therefore, the reduction in the concentration of DBPs is a subject of study for the treatment of drinking water, which are decreased by the elimination of precursors such as humic acids, major components of natural organic matter (NOM) and of which there is no known definite structure.

The use of photo-Fenton process as a complement to the methodologies currently used in the treatment of drinking water has become an efficient tool for the degradation of the MON and compliance with regulations and standards issued by health agencies. This paper evaluates the feasibility of photo-Fenton process for the mineralization and degradation of humic acids (HA) under conditions of low concentrations of iron and peroxide, carried out at near neutral pH (6.0, 6.5 and 8.8) by photocatalytic tests in aqueous solutions both Milli-Q water and in water taken from a natural source (river Cali, Melendez and Pance) and inorganic ions in the presence of phosphates, carbonates and nitrates in the solution. The results show that near-neutral pH yields a 78% decrease in absorbance at 254 nm and partial mineralization of humic acids in an irradiation time of 2 hours. It is therefore a promising method for use in improving water quality for human consumption in rural areas of Valle del Cauca.

1. INTRODUCCIÓN

El aumento acelerado de la población y la creciente actividad humana, industrial y agrícola han causado diversas alteraciones medioambientales debido al deterioro del ecosistema natural convirtiéndose en uno de los principales problemas de contaminación del agua. De acuerdo con el Inventario Sanitario Rural, realizado por el Ministerio de Ambiente, de la población rural en Colombia, 5.4 millones de personas aún no cuentan con sistemas de abastecimiento de agua y 8.2 millones no tienen sistemas de saneamiento para disponer de aguas tratadas [1]. Las Naciones Unidas han reconocido que estas carencias se han convertido en limitaciones muy graves para lograr mejoras en la calidad de vida y en un obstáculo poderoso en la lucha contra la pobreza, la enfermedad y el subdesarrollo. [2]

En países en vía de desarrollo los métodos de obtención de agua potable incluyen procesos físicos como la coagulación, la decantación y la filtración, y procesos químicos como la desinfección por cloración, el cual es el más utilizado en nuestro país [3]. Los procedimientos clásicos como la coagulación, la floculación y la filtración son ampliamente utilizados para tratar largas concentraciones de MON, removiendo entre un 50 y 80% de carbono orgánico disuelto (COD). Sin embargo estos procesos son limitados cuando se tratan aguas con niveles de carbono orgánico total (COT) menores a 1.0 mg/L [4]. La presencia de la MON causa problemas en los tratamientos de agua por los efectos de color, sabor y olor, además promueve el crecimiento biológico en los sistemas de distribución y desafortunadamente cuando se lleva a cabo la cloración, en presencia de estos compuestos orgánicos se conlleva a la formación de los subproductos de desinfección (DBPs) entre los que se encuentra mayoritariamente los trihalometanos y los ácidos haloacéticos (HAAs), los cuales afectan la salud

humana debido a que pueden producir mutagénesis, desordenes hormonales y cáncer.[5] Con el objetivo de minimizar la producción de los subproductos de desinfección, los procesos avanzados de oxidación (**PAOs**) son una alternativa para la degradación de MON y la inactivación de bacterias que reemplazan o disminuyen los efectos producidos en la etapa de desinfección por la cloración.[4]

Los PAOs se caracterizan por su habilidad de formar especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo, los cuales pueden atacar un gran número de compuestos orgánicos induciendo una parcial o completa mineralización. Un tratamiento ampliamente reconocido como productor de radicales hidroxilo (**•OH**) es el proceso foto-Fenton, debido a la reacción entre el ion ferroso (Fe^{2+}) y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) cuya velocidad de formación es incrementada por irradiación de luz UV-Visible [6]. Teniendo en cuenta la disposición de radiación solar del país y en particular del departamento del Valle del Cauca por su posición geográfica, esta metodología promete ser eficaz en la degradación y mineralización de materia orgánica, así como también en la inactivación de bacterias en aguas, donde la principal ventaja del proceso foto-Fenton es la foto actividad a longitud de onda de hasta 580 nm, que corresponde a un 35% de la radiación solar. [7]

Sin embargo uno de los obstáculos presentados al aplicar la reacción foto-Fenton en sus condiciones optimas para la degradación de materia orgánica en aguas, es la utilización de un pH ácido ($\text{pH} < 3.0$) y de concentraciones altas de hierro, lo que conlleva a la necesidad de ajustar el pH a valores cercanos al neutro y el agregado simultaneo de un floculante para eliminar el hierro remanente, al finalizar el proceso, provocando un aumento en los gastos de operación. [8]

Por lo tanto, una posible solución a los inconvenientes de aplicación de esta reacción ha sido la implementación del sistema foto-Fenton homogéneo con concentraciones mínimas de hierro, peróxido y pH cercanos a la neutralidad, evitando los procesos posteriores a los que se enfrenta la reacción mencionada en sus condiciones óptimas.

En este trabajo se pretende evaluar a escala laboratorio la viabilidad de la reacción foto-Fenton para degradar materia orgánica en las condiciones mencionadas y evaluar el efecto de matriz en la descontaminación de aguas proveniente de los recursos hídricos de las zonas rurales en el Valle del Cauca.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación de la materia orgánica natural en aguas por medio del proceso foto-Fenton homogéneo utilizando concentraciones bajas de hierro y un pH cercano a la neutralidad.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la eficiencia del proceso foto-Fenton homogéneo para degradar ácidos húmicos comerciales en soluciones acuosas bajo condiciones controladas de iluminación, pH y catalizador.
- Establecer el efecto de la presencia de iones inorgánicos (carbonatos, nitratos y fosfatos) en la degradación de ácidos húmicos en aguas.
- Estudiar el efecto de la composición de las aguas naturales en la degradación de la materia orgánica por el proceso foto-Fenton homogéneo.

3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1 PROBLEMÁTICA DEL AGUA EN COLOMBIA

El agua constituye un elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas. Sin embargo muy poca es utilizada para el consumo humano, el 70% de la superficie de la tierra es agua, pero la mayor parte es oceánica. En volumen, solo el 3% del agua en el planeta es dulce, y generalmente no está disponible. Tres cuartas partes del agua dulce se hallan inaccesibles en forma de casquetes de hielo y glaciares situados en zonas polares muy alejados de la población. De tal manera que solo el 0.4% está disponible y requiere ser tratada para evitar los riesgos en la salud humana [9]. Una de las principales causas del déficit mundial del agua se debe al aumento de la población y las necesidades surgidas por el desarrollo económico, la contaminación industrial, la deforestación y las practicas del uso del suelo. En la actualidad unos 1,8 millones de niños menores de cinco años, uno cada 20 segundos, mueren anualmente en el mundo por enfermedades causadas por la insalubridad del agua, según datos de agencias de la ONU [10]. En Colombia, la situación de la calidad del agua para consumo humano es deficiente y se relaciona principalmente con la presencia de gérmenes patógenos, sin descartar los contaminantes de origen fisicoquímico. Este problema se centra en los municipios menores, zonas rurales, veredas y corregimientos en donde se carece de la infraestructura y de los requerimientos mínimos para garantizar el suministro de agua con la frecuencia y calidad establecidas en la resolución 2115 del 22 de junio de 2007 del Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia en la calidad del agua para consumo humano.

3.1.2 TECNOLOGIAS DE POTABILIZACIÓN DEL AGUA

Los procesos y tecnologías de que se dispone en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos. Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia se pueden dividir en los siguientes grupos generales: [11]

- Tratamientos naturales: Son muy utilizados debido a su bajo costo y su naturaleza ecológica. Entre ellos están el Filtro Verde y el Lagunaje.
- Tratamientos primarios: Se incluyen en este grupo aquellos procesos o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Se suelen incluir procesos como: la decantación, homogenización, cribado o filtrado, coagulación- floculación, precipitación y neutralización.
- Tratamientos secundarios: Fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable.
- Tratamientos terciarios: Tradicionalmente se han considerado tratamientos terciarios como procesos de refinamiento para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Se suelen incluir procesos como: adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, “stripping”, desinfección, procesos convencionales de oxidación y **Procesos Avanzados de Oxidación**.

A nivel nacional y en zonas rurales, se suele utilizar únicamente los tratamientos primarios y secundarios, con los que se logra reducir en gran medida la contaminación de los efluentes, pero con los cuales generalmente no se cumple la normatividad vigente, como se ha mencionado anteriormente. Específicamente

uno de los métodos más utilizados en zonas rurales es la filtración lenta en arena cuyas ventajas generales son la alta eficiencia en la remoción de la turbidez, la simplicidad y bajo costo de fabricación, además del poco requerimiento de supervisión y conocimiento técnico para su operación y mantenimiento. [12]

Aunque estas tecnologías de potabilización disminuyen en gran medida la cantidad de materia orgánica presente en las aguas no atacan completamente los microorganismos patógenos, por lo que es necesaria una etapa de desinfección para la producción de agua potable. El método más ampliamente utilizado es la cloración, sin embargo, se ha demostrado que en presencia de MON se generan los DBPs entre ellos los trihalometanos (THMs), policlorobifenilos y clorofenoles, estos compuestos poseen la capacidad para absorberse y distribuirse a través de los tejidos, concentrándose en las membranas lipídicas, generando intoxicación hepática, renal y depresión del sistema nervioso [13]. Por lo anterior la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha establecido como valor máximo permisible para la sumatoria de THMs y HAAs en agua potable un valor de 80 y 60 ppb respectivamente. [4]

Un mecanismo que explica la formación de estos compuestos se observa en la Figura 1, utilizando como molécula modelo de materia orgánica el resorcinol [14]. En la etapa 1 del mecanismo, el ácido hipocloroso, establece sobre el cloro un δ^+ lo que lo hace electrófilo frente a compuestos ricos en electrones, de esta manera, el primer paso del mecanismo se puede proponer como una sustitución electrofílica aromática pues el C-2 rico en electrones es la posición más activa debido a la orientación del grupo hidroxilo para este tipo de reacciones, posteriormente en presencia de base otra molécula de ácido hipocloroso reacciona formando la doble cloración en el C-2, como se observa en la reacción 3.

Finalmente un rompimiento entre el C2-C3, establece el paso 4 del mecanismo de la reacción donde se forma la alquil-triclorometilcetona. El radical triclorometil es un buen grupo saliente ante la presencia de un nucleófilo fuerte como el ion hidroxilo, de esta manera, hay un ataque electrofílico sobre el carbonilo con expulsión de cloroformo para formar la sal del ácido carboxílico. De la misma manera que se forma el cloroformo, también se obtiene otros compuestos halogenados, cancerígenos y mutagénicos entre ellos bromados.

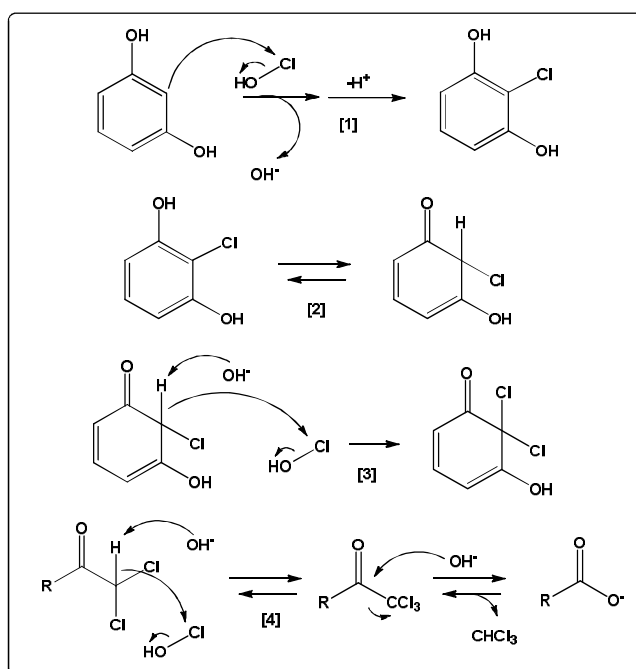


Figura 1: Mecanismo de la cloración para la formación de los DBPs.

3.2 MATERIA ORGÁNICA NATURAL (MON) Y TRIHALOMETANOS (THMs)

La Materia Orgánica Natural (MON) presente en los efluentes de agua utilizadas para la obtención de agua potable, es generada como resultado de las interacciones del ciclo hidrológico, la biosfera y la geósfera. Estas interacciones son responsables de la diversa composición de la MON, por ello el contenido orgánico de un cuerpo de agua en particular depende del ambiente que lo rodea y del ciclo biogeoquímico. Por lo tanto, debido a que la MON presenta modificaciones en su composición por una serie de factores ambientales que

conlleva a variaciones en la reactividad de esta con desinfectantes como el cloro, la presencia de MON afecta la calidad en la producción de agua potable debido a que esta mejora el transporte y distribución de los micro contaminantes orgánicos, promueve la formación de subproductos de desinfección y disminuye la eficiencia de los procesos de tratamiento. [15]

La MON está presente en todas las aguas superficiales, subterráneas y en la solución del suelo. Es una mezcla compleja de sustancias como los ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, ácidos hidrofílicos, proteínas, lípidos, hidrocarburos y aminoácidos que se forman a partir de los desechos y descomposición de las plantas y animales presentes en las aguas [4]. La MON que se encuentra en las aguas naturales consiste de componentes hidrofóbicos e hidrofílicos, cuya mayor proporción se debe a los ácidos hidrofóbicos que corresponden aproximadamente al 50% del COT en agua. Estos ácidos hidrofóbicos son descritos como sustancias húmicas dentro de los cuales se encuentra los ácidos húmicos (los cuales son solubles en soluciones alcalinas y ligeramente acidas y precipitan a pH menor que 2.0), ácidos fúlvicos (los cuales son solubles en todos los valores de pH) y huminas (que representan la fracción insoluble a todos los valores de pH) [16]. Esta MON hidrofóbica están conformados en su mayoría por anillos bencénicos, grupos funcionales carboxílicos, carbonílicos y fenólicos, a menudo enlazados a anillos aromáticos [5] como se muestra en la figura 2. La presencia de estos grupos permite establecer reacciones de intercambio iónico, formación de complejos y procesos de oxido-reducción. [17]

Las sustancias húmicas imparten una coloración café amarillosa al agua y son capaces de enlazarse por complejación con metales pesados, por otra parte, interaccionan con contaminantes de bajo peso molecular por formación de enlaces covalentes como enlaces esteres o éteres [16]. Sin embargo estos deben de ser

removidos de las aguas pues afectan la apariencia y el sabor de las mismas, además estas sustancias son precursoras de compuestos halogenados mutagénicos formados en el agua después de la cloración.

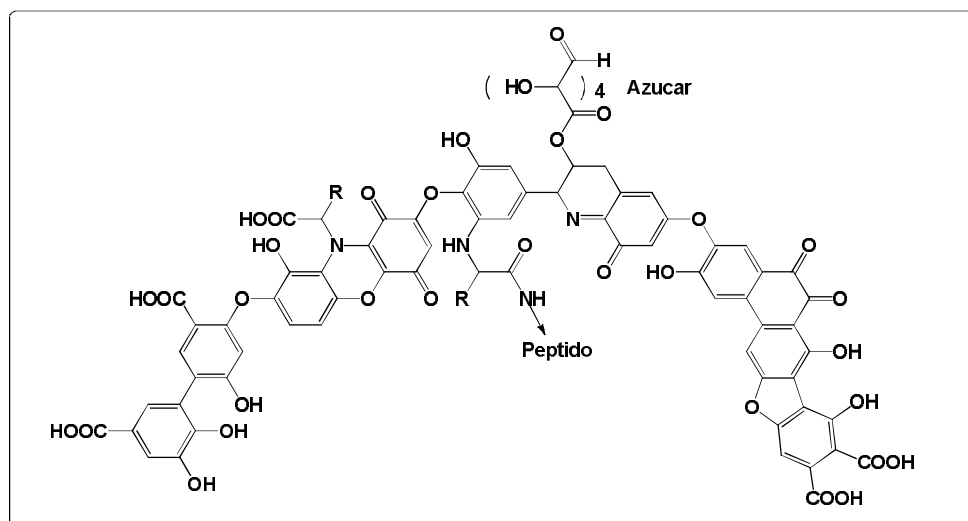


Figura 2. Estructura hipotética del ácido húmico.

Por lo tanto una alternativa para la disminución o eliminación de la formación de los subproductos de desinfección es la utilización cada vez mayor de tratamientos terciarios, que permitan disminuir parcial o totalmente la cantidad de MON presente en las aguas, teniendo en cuenta que 1.0 ppm de MON conlleva a la formación de 100 ppb de trihalometanos lo que aumenta el riesgo de padecer enfermedades y producir efectos tóxicos en los seres humanos. [4]

3.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAOs

Los procesos avanzados de Oxidación son procesos de tratamiento terciario que están basados en la generación y uso de especies oxidantes transitorias poderosas, que llevan a cabo la mineralización de contaminantes orgánicos principalmente por el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).

Entre los PAOs aquellos que producen ($\bullet\text{OH}$) son los que tienen más éxito, estos son especies muy reactivas y de muy corta vida ($10\ \mu\text{s}$ en una concentración de $10^{-4}\ \text{M}$) que atacan la materia orgánica con constantes de velocidad del orden de $10^6\text{-}10^9\ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [18], reaccionan directamente sobre la especie objetivo de manera no selectiva y son fuertemente oxidantes (Potencial de oxidación 2.8 V vs ENH) evidenciándose que después del Flúor el radical hidroxilo es el oxidante más energético. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6\text{-}10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La tabla 1 muestra la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos orgánicos con el radical hidroxilo y el ozono. [8]

Tabla No. 1. Constantes de velocidad (k en $\text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

COMPUESTO	$\bullet\text{OH}$	O_3
Alquenos clorados	$10^9\text{-}10^{11}$	$10^{-1}\text{-}10^3$
Fenoles	$10^9\text{-}10^{10}$	10^3
Aromáticos	$10^8\text{-}10^{10}$	$1\text{-}10^2$
Cetonas	$10^9\text{-}10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8\text{-}10^9$	$10^{-2}\text{-}1$
Alcanos	$10^6\text{-}10^9$	10^{-2}

Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres ($\text{R}\bullet$). Estos reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante. Igualmente, los radicales hidroxilos pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno. El radical libre $\text{HO}_2\bullet$ y su

conjugado $O_2^{\bullet-}$ con frecuencia están también involucrados en los procesos de degradación, pero estos radicales son menos reactivos que los radicales $\bullet OH$. [11]

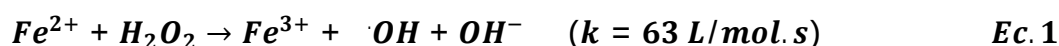
Los PAOs son útiles como *pretratamiento* para contaminantes resistentes a la biodegradación antes de un tratamiento biológico o como *pos-tratamiento* para efectuar una disminución de la carga orgánica de las aguas antes de la descarga a las comunidades [19]. Muchos de los beneficios que estos procesos tienen es que no dejan remanentes, todos los contaminantes orgánicos peligrosos se descomponen, incluso hasta alcanzan una mineralización completa dando como productos finales dióxido de carbono, agua y sales. En muchos casos los hidrocarburos clorados que son resistentes a la biodegradación, pueden ser efectivamente mineralizados de esta forma. [20]

El principal inconveniente de los PAOs es su elevado costo por el uso de reactivos químicos y/o elevado consumo energético (lámparas para generar radiación UV). Por ende, entre todos los PAOs aquellos que aprovechan la radiación solar son de especial interés, ya que se elimina el consumo de energía mediante lámparas, substituyéndolas por esta radiación. Entre estos procesos se encuentra la fotocatálisis solar (homogénea o heterogénea) la cual se ha convertido en la actualidad en una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. [20]

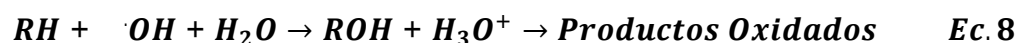
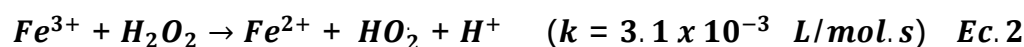
3.4 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA: PROCESO FOTO-FENTON

La fotocatálisis homogénea hace referencia a la aceleración de una fotorreacción producida por un catalizador que se encuentra disuelto en agua el cual también es una especie fotosensible que absorbe radiación para activarse y favorecer la reacción. [21]

En la reacción Fenton se lleva a cabo la oxidación del Fe(II) a Fe(III) a través de la reacción entre Fe(II) disuelto y el H₂O₂ en una solución acuosa ácida y que conlleva a la formación del radical hidroxilo (**•OH**) (Ecuación 1). La reacción es espontánea y puede ocurrir en ausencia de luz.

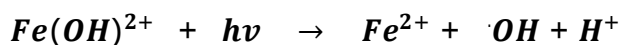


Las reacciones mostradas a continuación [22] ejemplifican la forma de acción de los reactantes en el proceso donde se observa que el hierro actúa como un catalizador; sin embargo, debido a que la reducción del Fe(III) generalmente es más lenta que la oxidación del Fe(II), el hierro existe principalmente en la forma de Fe(III) en estos sistemas.



La velocidad de la reacción Fenton se incrementa de manera sustancial, al hacer incidir sobre la solución, radiación de una adecuada longitud de onda (180-580 nm), que es luz UV y visible, este tipo de reacción foto-asistida se denomina reacción foto-Fenton. El efecto de la irradiación de la luz en la ecuación 1 muestra la regeneración del ion ferroso por la foto reducción de los acuocomplejos del ion férrico ([Fe(H₂O)₅(OH)]²⁺), los cuales de manera simultánea llevan a la generación adicional de radicales hidroxilo [23]. A su vez este ion ferroso generado reacciona con H₂O₂ iniciándose un ciclo con la ecuación 1 dando como resultado la producción de radicales hidroxilo adicionales (Figura 2) que oxidaran los

contaminantes [4]. La principal ventaja del proceso foto-Fenton es la absorción de luz con longitud de onda de hasta 580 nm que comprende el 35% del espectro solar [23].



Ec. 9

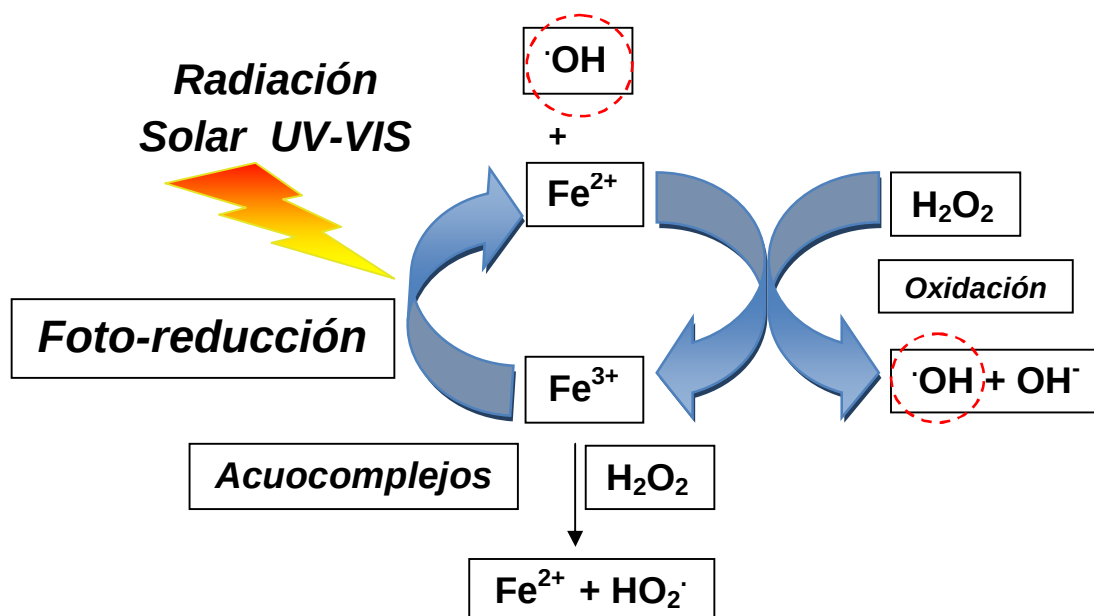


Figura 3. Esquema del ciclo catalítico de la reacción foto-Fenton

El proceso foto-Fenton ha sido efectivo en la degradación de compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como n-hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO. También se ha aplicado exitosamente en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pre-tratamiento de compuestos no biodegradables. [8]

Sin embargo el uso de la reacción foto-Fenton presenta ciertas desventajas como es el rango de pH utilizado para llevar a cabo la reacción, el pH óptimo de la

reacción foto-Fenton ha sido reportado alrededor de 3 porque la mayoría de las especies como los acuocomplejos del ion férrico a estos pH tienen mayor absorción de luz y mayor coeficiente de rendimiento cuántico para la producción de radicales hidroxilo [24]. Lo que conlleva que al finalizar el proceso se deba alcalinizar las aguas aumentando gastos de operación. La segunda desventaja es la alta cantidad de catalizador requerida para aumentar la eficiencia del proceso conllevando a retirar el exceso al finalizar la reacción.

Por lo que actualmente la comunidad científica se ha enfocado en el estudio de la degradación de materia orgánica, utilizando condiciones de pH ligeramente acidas y modificando las concentraciones de hierro y peróxido para mejorar la reacción foto-catalítica [16, 25, 26], como es el caso de Murray y Parsons quienes investigaron la degradación de ácidos húmicos comerciales y agua de río en presencia MON con los procesos Fenton y foto-Fenton obteniendo pH óptimos de reacción mayores que 4.0 [23]. Por su parte Moncayo Lasso et al., evaluaron la degradación de MON vía reacción foto-Fenton en agua de río a pH 5.0 usando un colector parabólico compuesto CPC. En general muchos investigadores han llegado a la conclusión que el proceso foto-Fenton en condiciones diferentes a las optimas resulta un método eficiente para los tratamientos de agua potable y promueve las velocidades de degradación de contaminantes orgánicos y de MON [17, 24, 27, 28].

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS

Para llevar a cabo la degradación de ácidos húmicos (Fluka > 99%) en agua Milli-Q (18.2 MΩ.cm a 25 °C) mediante las reacciones foto-catalíticas se utilizó como fuente de catalizador el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Merck y como iniciador de reacción el peróxido de hidrógeno (Riedel-de Haën al 30 %) cuya presencia se determinó cualitativamente mediante cintas Merckoquant (Merck), en un rango de 0.5 a 25.0 ppm. El pH de cada solución se ajustó con NaOH (Merck) y H_2SO_4 0.05 M según fuera el caso. Se utilizó Sulfito de sodio anhidro (Panreac) para eliminar el exceso de H_2O_2 y detener la reacción foto-Fenton. Finalmente para estudiar el efecto de los iones en la matriz de agua se utilizó NaH_2PO_4 (Panreac) como fuente de fosfatos, NaNO_3 (Panreac) como fuente de nitratos y Na_2CO_3 (Panreac) como fuente de carbonatos. Así mismo, en la determinación de las reacciones de fosfatos con especies de hierro se utilizó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) y para filtrar las soluciones se utilizaron filtros de membrana HV (DURAPORE) EM PVDF, de 0.45 µm, 13 mm de diámetro, Branca, Lisa, 100/cx Millipore.

4.2 EQUIPOS Y METODOS DE ANALISIS

4.2.1 REACCIONES FOTOCATALÍTICAS

Las velocidades de degradación de los ácidos húmicos y de la materia orgánica en agua de los ríos se llevaron a cabo en un foto reactor SUNTES XLS+ equipado con una lámpara de xenón con una regulación de la radiación de 300-800 nm, un sistema de filtro de luz diurna, una potencia de radiación de 500 W/m² y una temperatura de 50 °C. El pH fue medido con un pH metro Termo Scientific Orion Star 12/Set usando un electrodo de vidrio.

4.2.2 DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD)

La mineralización de los ácidos húmicos y de la MON presente en agua de río se evaluó midiendo la cantidad de carbono orgánico total (TOC) al inicio y en el transcurso del proceso foto-catalítico, en un equipo TOC – VCPH E100V Shimadzu con auto-muestreador ASI-V utilizando aire de alta pureza (20% O₂ en N₂) como gas de arrastre. La forma de cuantificación fue NPOC, se uso HCl 2 M, 1:30 min de burbujeo y 50 µL de muestra.

4.2.3 DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES ABSORBENTES

La determinación de las especies absorbentes en la degradación de los ácidos húmicos a una longitud de onda de 254 nm se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-VISIBLE UV-1700 Pharma Spec SHIMADZU adaptado a un software UV Probe 2.33, cuyos espectros se midieron en un rango de 200 – 800 nm.

4.2.4 DETERMINACIÓN DE HIERRO

El hierro presente en la muestras estudiadas fue medido en un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AAnalyst 100 con la técnica de atomización por llama, cuantificándose mediante el método de patrón externo con una curva de calibración en el rango de concentración entre 0.4 y 2.0 ppm.

4.3 PROCEDIMIENTO FOTOCATALÍTICOS

4.3.1 DEGRADACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS

Para determinar la velocidad de degradación de los ácidos húmicos a pHs 6.0, 6.8 y 8.8 se preparó un litro de solución con concentración de 20 ppm de AH a la cual se adicionó 700 µL de una solución de hierro de 1000 ppm para obtener una

concentración final de 0.6 ppm. Seguidamente se ajustó el pH de cada solución al valor deseado y finalmente se adicionaron 25 mL de la solución inicial a los reactores que consisten en frascos con especificaciones de 42 x 2.3 mm y de 13 x 1.5 mm de diámetro. Para el inicio de la reacción se adicionó 33 μL de H_2O_2 (3.0×10^4 ppm) lo que indica una concentración final de 40 ppm en solución. Todos los experimentos fueron realizados a un tiempo de reacción de 120 minutos con una agitación constante de 600 rpm y monitoreo permanente de la concentración de peróxido. Los ensayos se realizaron en tiempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos que correspondían a un reactor diferente y una vez finalizado el tiempo de reacción para cada muestra se adicionaba el Na_2SO_3 (1.2 M). Con estas soluciones se realizaron las determinaciones mencionadas en el literal 4.2. Todos los procedimientos fotocatalíticos se realizaron por duplicado.

4.3.2 PROCEDIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS PARA ESTUDIAR LA PRESENCIA DE IONES EN SOLUCIÓN

Igual procedimiento mencionado en el literal anterior se realizó para estudiar el efecto de los iones carbonatos, fosfatos y nitratos en la degradación de AH a pH 6.0 y 7.4. Para mantener el volumen aproximado de las soluciones y no variar el volumen del peróxido se prepararon soluciones de 40.0×10^3 y 20.0×10^3 ppm de CO_3^{2-} , 2.0×10^3 y 1.0×10^3 ppm de NO_3^- y 2.0×10^2 y 1.0×10^2 ppm para el PO_4^{3-} y se adicionó 125 μL a los reactores para obtener concentraciones finales de los iones según lo especificado en la Tabla No. 2 con la combinación requerida en el diseño experimental (Tabla No. 3), que corresponden a las concentraciones permitidas según lo expresado en la resolución 2115 del 22 de junio de 2007 del Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial.

Para llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos se utilizó el diseño experimental Box-Behnken utilizándose como factores o variables de entrada las

concentraciones de los iones y como niveles las concentraciones máximas, mínimas e intermedias de cada ion en estudio.

Tabla No. 2. *Variables de entrada y niveles de concentración para aplicar diseño experimental Box-Benhken*

Variables de entrada	Niveles de concentración [ppm]		
Nitratos	0.0	5.0	10.0
Fosfatos	0.0	0.5	1.0
Carbonatos	0.0	100.0	200.0

Tabla No. 3. *Experimentos del diseño experimental Box-Behnken*

# Exp.	Orden del Exp.	Fosfato (ppm)	Carbonato (ppm)	Nitrato (ppm)
1	13	0.0	0.0	5.0
2	2	1.0	0.0	5.0
3	10	0.0	200.0	5.0
4	3	1.0	200.0	5.0
5	1	0.0	100.0	0.0
6	12	1.0	100.0	0.0
7	8	0.0	100.0	10.0
8	4	1.0	100.0	10.0
9	5	0.5	0.0	0.0
10	7	0.5	200.0	0.0
11	9	0.5	0.0	10.0
12	6	0.5	200.0	10.0
13	15	0.5	100.0	5.0
14	14	0.5	100.0	5.0
15	11	0.5	100.0	5.0

4.3.2.1 DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMETRICA DE LOS COMPLEJOS Fe-FOSFATO.

Se prepararon soluciones en matraces volumétricos de 50 mL a los cuales se le adicionó 250 μL de la solución de fosfato 2.0×10^2 ppm para obtener una concentración final de 1.0 ppm de este ion y 35 μL de una solución de hierro (1000 ppm) obteniendo como concentración final 0.7 de Fe(II) o Fe(III) según fuera el caso. Posteriormente de cada solución preparada se tomaron tres alícuotas: La primera consistió en la solución sin ajustar pH, la segunda ajustando el pH a 6 ó 7 utilizando NaOH 0.05 M y la tercera a la solución filtrada después de ajustar el pH. Finalmente a cada solución se le determinó sus espectros de absorción en un rango de 200-800 nm. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado.

4.3.3 ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS DE MUESTRAS DE RIO

Se realizó muestreo agua de río Cali en la bocatoma de la planta de potabilización de EMCALI, agua del río claro tomada en la planta de potabilización del condominio Haciendas el Potrerito y agua del río Pance en la planta de tratamiento del Retiro. A cada muestra se le determinó la cantidad MON presente mediante la determinación del COD, el Fe en solución filtrado y sin filtrar, el pH y el contenido de carbonatos, fosfatos y nitratos. Finalmente se realizaron los ensayos fotocatalíticos según lo mencionado en el literal 4.3.1.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DEGRADACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS POR EL PROCESO FOTO-FENTON

Durante la degradación de ácidos húmicos mediante los procesos fotocatalíticos llevados a cabo a pH 6.0, 6.5 y 8.8 se determinó que la acidez del medio de reacción interviene en el proceso de mineralización y transformación de la molécula (Figura 4-a), observándose que a pH 6.0 la efectividad en la mineralización expresada como % TOC remanente fue mayor con un % de mineralización del 54% comparado con un 37% y un 7% para los pH 6.5 y 8.8 respectivamente (Figura 4-b). Igual tendencia se observó para la transformación de la molécula observada con el cambio en la absorbancia a 254 nm donde a pH 6.0 se obtuvo una disminución del 78% (Figura 4-c).

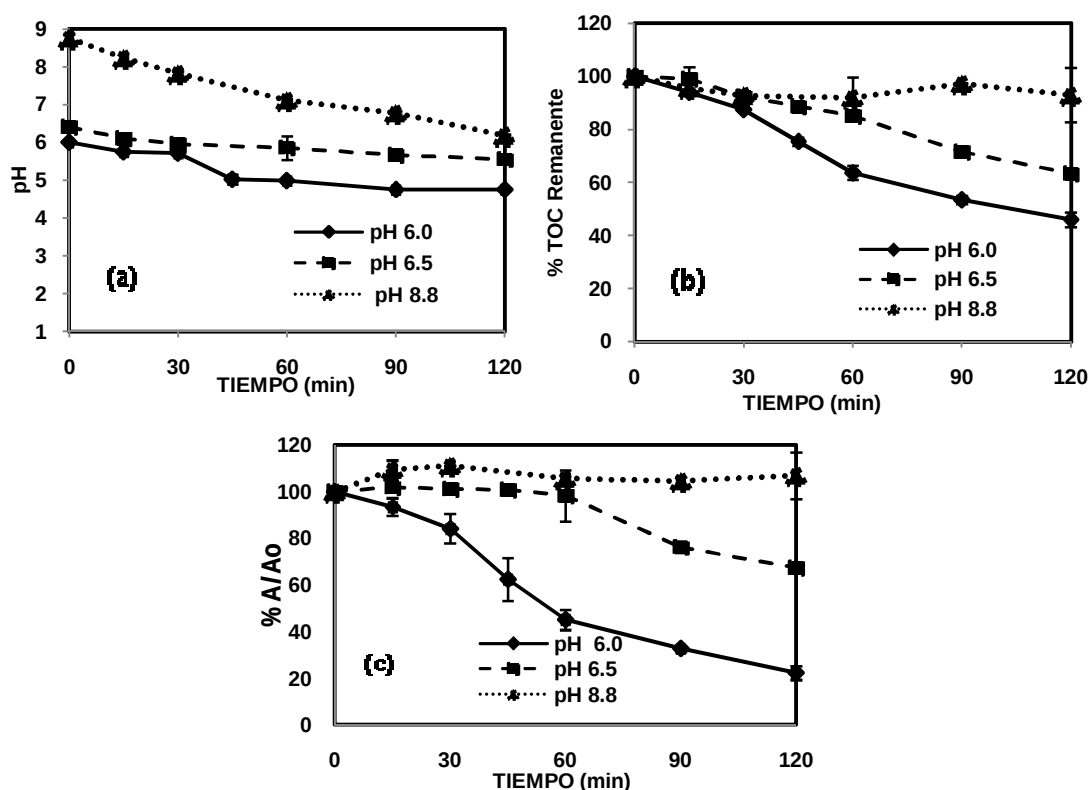
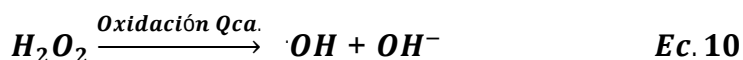


Figura 4. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) % A/Ao en la degradación de ácidos húmicos a pHs 6.0, 6.5 y 8.8. [Fe]=0.6 ppm, [AH]=20 ppm y [H₂O₂]=40 ppm.

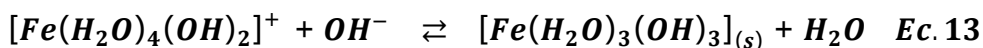
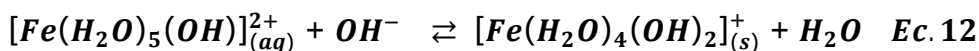
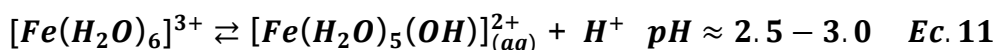
La disminución en el pH en cada solución posiblemente se debe a la formación de compuestos de carácter ácido como el ácido maleico, que resultan como producto de la degradación de los AH, debido a la reacción entre estas moléculas y los radicales hidroxilo [29]. Este efecto pudo observarse cuando se llevó a cabo el proceso a pHs 6.0 y 6.5. Sin embargo a pH 8.8 la velocidad de reacción es disminuida por la alta presencia de iones hidróxido, evitando la formación de radicales hidroxilo por oxidación química del peróxido y por ende conllevando a un consumo mínimo de peróxido de hidrogeno (Ec.10), donde finalmente el alto contenido de H_2O_2 en la solución contribuyó a disminuir el pH debido a sus características ácidas.



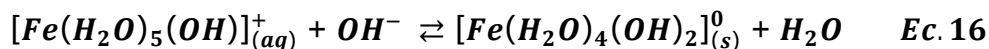
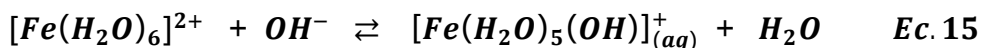
Por otra parte, como se observa en la figura 4-b y 4-c a pH 6.5 y 8.8 disminuyó la efectividad del proceso foto-Fenton en la degradación de los AH, debido a la inactivación del catalizador por la formación de especies coloidales del ion férrico aumentando la dispersión de la radiación, además se inhibe la formación de complejos de hierro con los AH fotoactivos que favorecerían la foto-reducción del ion férrico.

Según lo mostrado en la sección 3.5, el proceso foto-Fenton es totalmente eficiente a pH entre 2.5 a 3.0, debido a que la especie dominante de hierro se encuentra soluble lo que favorece la foto-reducción de los acuo hidroxi complejos del ion férrico, aumentando la producción de iones ferrosos en la reacción (Ec. 9). Sin embargo a medida que se incrementa el pH aumenta la aglomeración de las especies de hidróxido de hierro (Ecuación 12 y 13), favoreciendo la precipitación y disminuyendo el rendimiento cuántico para la producción de radicales hidroxilo. Aunque a pH 6.0 ya está presente el acuo hidroxi complejo $[Fe(H_2O)_3(OH)_3]$ todavía hay presencia de iones ferrosos debido a la solubilidad que estos presentan, cuya concentración en solución es superior a la de los iones férricos

(Kps $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 1.64 \times 10^{-34}$, Kps $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [30]; lo anterior explica que a pH 6.0 y 6.5 todavía haya degradación y mineralización de materia orgánica debido a la presencia del ion ferroso en solución, el cual se acompleja con los ligandos carboxilatos de los AH los cuales pueden ser oxidados a complejos férricos reaccionando con el peróxido de hidrogeno y posteriormente mediante una reacción de transferencia de carga metal ligando foto inducida de los complejos férricos formar los iones ferrosos y empezar de nuevo el ciclo (Ec. 14). [31, 32]



Sin embargo el efecto negativo en la degradación y mineralización observada a pH 8.8 es atribuible a la presencia de los acuo hidroxi complejos tanto del ion ferroso como del ion férrico. La hidroxilación de los complejos ferrosos se dan a pH más básicos que los férricos, los cuales empiezan a formarse a pH entre 7 y 9 [33] (Ec. 15 y 16), indicando que hay menos presencia de iones ferrosos libres en solución inhibiéndose la formación de radicales hidroxilo y con ellos la mineralización de los ácidos húmicos.



Finalmente, la disminución de las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ para los bencenos sustituidos expresadas por la reducción de la absorbancia a 254 nm para los AH a pH 6.0 se debe mayoritariamente al ataque del radical hidroxilo a los anillos aromáticos para formar el radical hidroxiciclohexadienilo el cual posiblemente transforma los grupos insaturados, como grupos vinílicos y

aromáticos de la molécula de AH (Figura 2) a grupos saturados y productos de anillos abiertos (figura 5). [29]

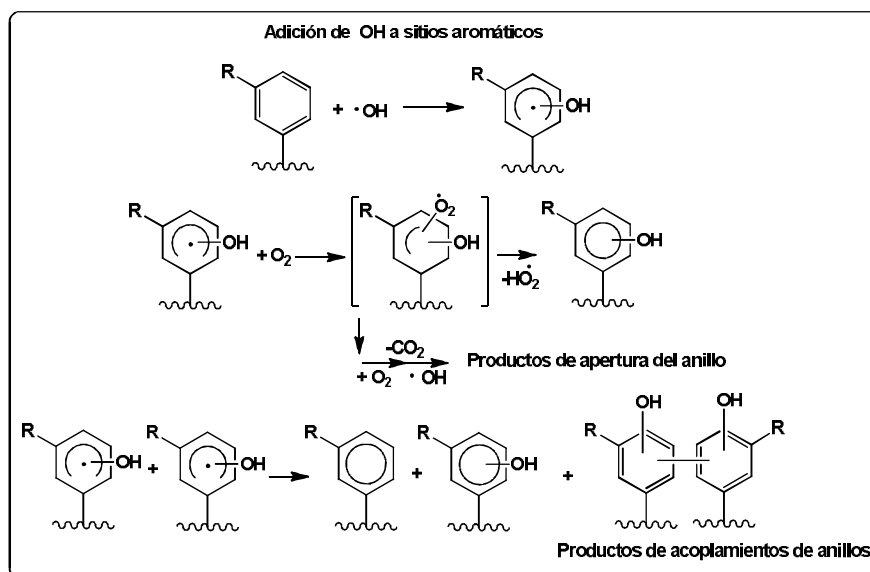


Figura 5. Adicción de radicales hidroxilo a sitios aromáticos de los AH.

5.2 EFECTO DE LOS ANIONES NITRATOS, FOSFATOS Y CARBONATOS EN LA DEGRADACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS MEDIANTE LA REACCIÓN FOTO-FENTON EN CONDICIONES CERCANAS A LAS DE LAS AGUAS NATURALES

5.2.1 EVOLUCIÓN DEL pH Y EFICIENCIA DE LA REACCIÓN FOTO-FENTON EN PRESENCIA DE ANIÓN FOSFATO, NITRATO Y CARBONATO.

La figura 6-a y 7-a ilustra la evolución de los pH 6.0 y 7.4 durante la reacción foto-Fenton con los iones nitratos (0.0 a 10.0 ppm), fosfatos (0.0 a 1.0 ppm) y carbonatos (0.0 a 200.0 ppm), comparándolo con el cambio en ausencia de ellos, donde se observa que hay una mayor disminución en el pH cuando no hay presencia de iones (pH 6.0), los ensayos donde hay ausencia de carbonatos muestran igual tendencia a disminuir el pH y con presencia de carbonatos el pH tiende a incrementar.

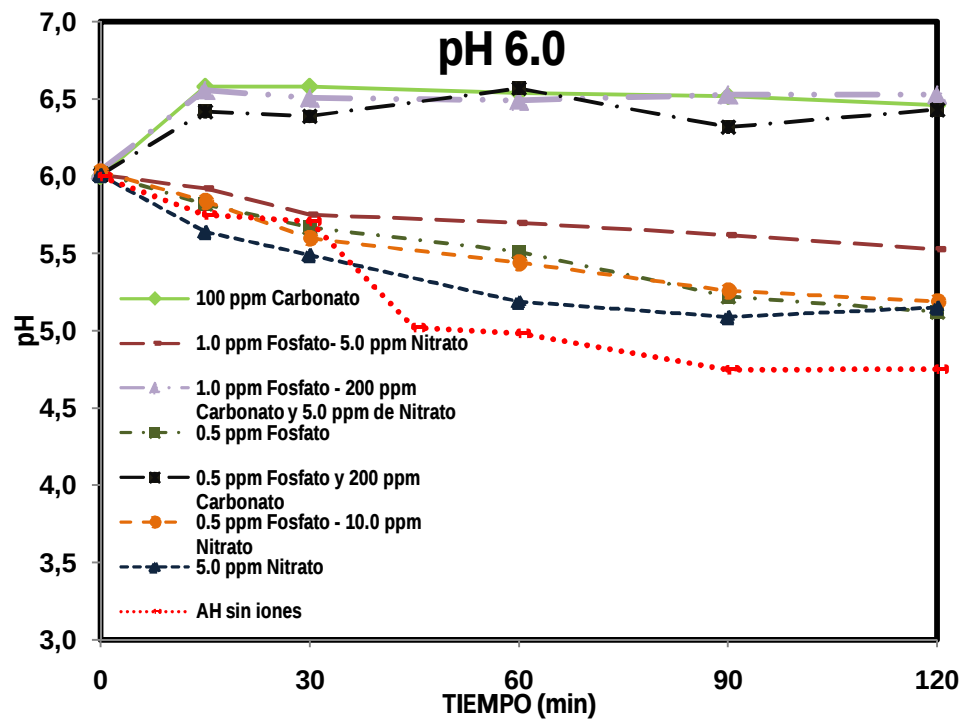


Figura 6-a. Evolución del pH en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH=6.0

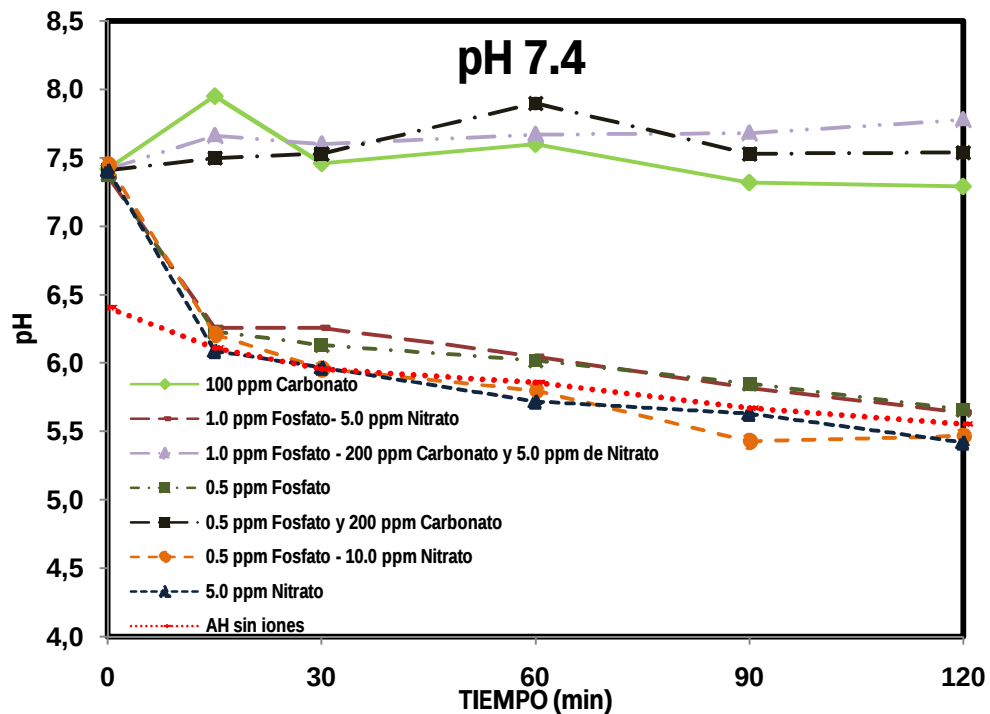


Figura 7-a. Evolución del pH en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH=7.4.

Los resultados experimentales obtenidos en la figura 6 y 7 indican que el carbonato impone condiciones de pH generalmente desfavorables para la degradación. Como se ha mencionado anteriormente el pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ende en la oxidación de materia orgánica.

En ausencia de carbonatos los protones generados no son tan fuertemente amortiguados y se favorece la disminución del pH en el sistema. El efecto del fosfato y del nitrato tiene un comportamiento diferente a cada pH estudiado, a pH 6.0 cuando hay presencia de 5.0 ppm de Nitrato hay una mayor disminución del pH por la formación adicional de radicales Hidroxilo, lo que conlleva a la mayor formación de ácidos orgánicos como productos de degradación, sin embargo en presencia de fosfato acompañado de 10.0 ppm de nitrato (—●—) su comportamiento es equivalente a tener el fosfato solo (—■—), lo cual se puede explicar debido al efecto regulador de pH que impone la presencia de fosfato el cual se encuentra como $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ a estas condiciones, lo anterior se comprueba con el retraso en la disminución de pH a medida que aumentaba la concentración de fosfato (· · · · ·).

Por su parte a pH 7.4, en los primeros quince minutos se observó una disminución significativa del pH de la misma manera que la obtenida a pH 8.8 en el literal 5.1, la evolución de la degradación de AH en presencia de nitrato a una concentración de 5.0 ppm acompañado de fosfato (1.0 ppm) es equivalente al cambio correspondiente a fosfato 0.5 ppm. La presencia de fosfato en solución disminuye las velocidades de degradación por la presencia del efecto regulador por parte del ion fosfato, además de la posible competencia generada entre los ácidos húmicos y el fosfato por la formación de complejos con los iones ferrosos o férricos lo que consecuentemente causa disminución en la mineralización y degradación de ácidos húmicos, debido a que los complejos de Fe^{2+} -AH favorecen la formación de radicales hidroxilo y por su parte los complejos Fe^{3+} -AH favorece la reducción de los iones férricos acelerando las ecuación 2, 4 y 5. [34, 17].

5.2.2 DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS EN PRESENCIA DE IONES FOSFATO, NITRATO Y CARBONATO MEDIANTE LA REACCIÓN FOTO-FENTON.

La figura 6 (b) y (c) y la figura 7 (b) y (c) ilustran la evolución de la mineralización y degradación de los ácidos húmicos para los pH's 6.0 y 7,4 respectivamente. Observándose un efecto negativo de los iones en solución comparado con la mineralización y degradación de los ácidos húmicos solos.

Así mismo, se observó para ambos pH's un efecto negativo en la degradación y mineralización cuando había presencia de fosfatos, inhibiendo la acción de los nitratos.

Por otra parte, la presencia de carbonatos en solución disminuyó notablemente las velocidades de degradación y mineralización en todos los pH estudiados. Los carbonatos juegan un papel importante como secuestradores de radicales hidroxilo, disminuyendo la velocidad de oxidación e imponiendo condiciones de pH desfavorables para la degradación. Sin embargo se observó que el ensayo que contenía 200 ppm de carbonato y 0.5 ppm de fosfato disminuyó en mayor proporción las velocidades de mineralización comparado con los ensayos que contenían 100 ppm de carbonato, posiblemente debido a que al aumentar la concentración del ion carbonato y haber presencia de ion fosfato en solución se solubiliza la fase ferrosa que en presencia de peróxido en el medio de reacción conlleva a la formación de radicales hidroxilo y con ello aumenta la factibilidad de formación del anión radical carbonato.

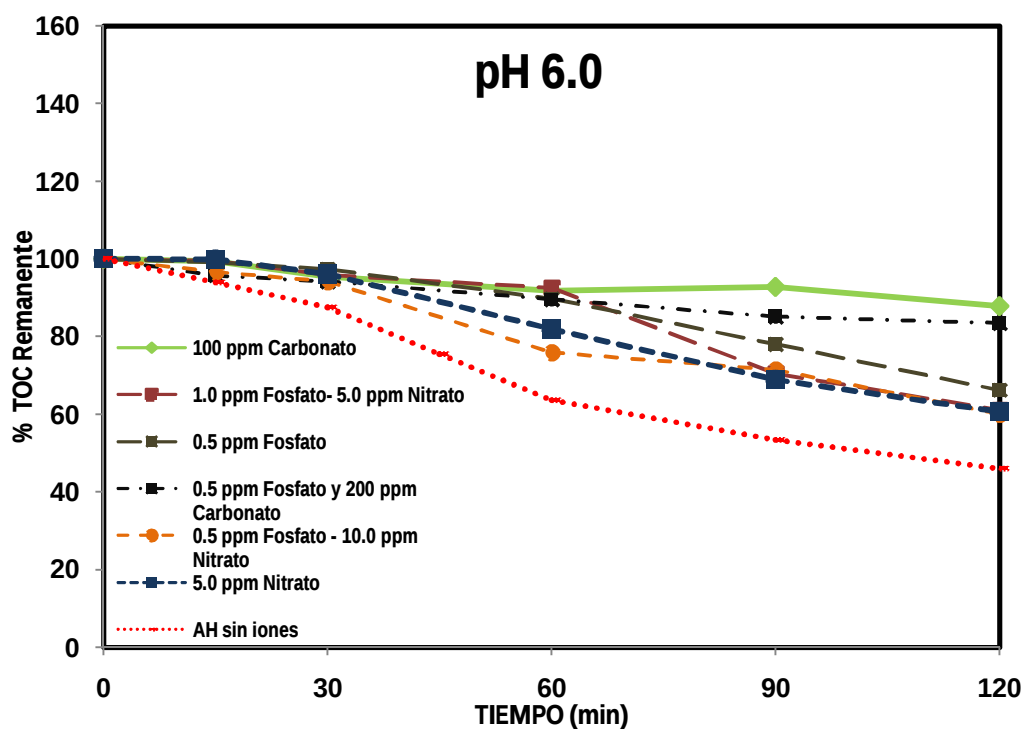


Figura 6-b. Disminución del % TOC remanente en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH = 6.0.

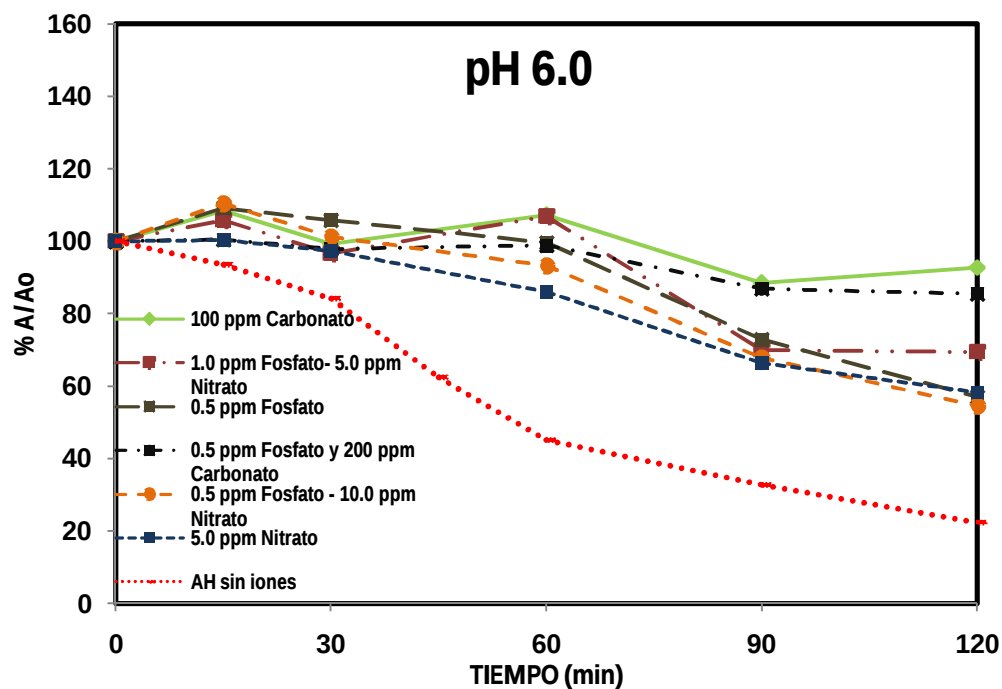


Figura 6-c. Disminución de la Absorbancia a 254 nm en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH =6.0.

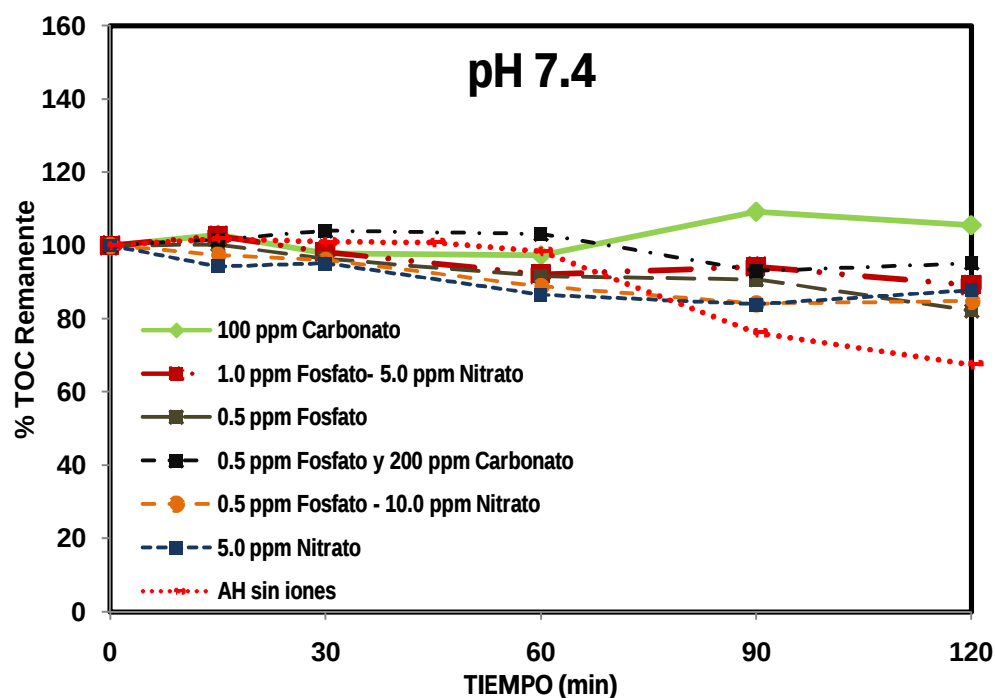


Figura 7-b. Disminución del % TOC remanente en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH =7.4.

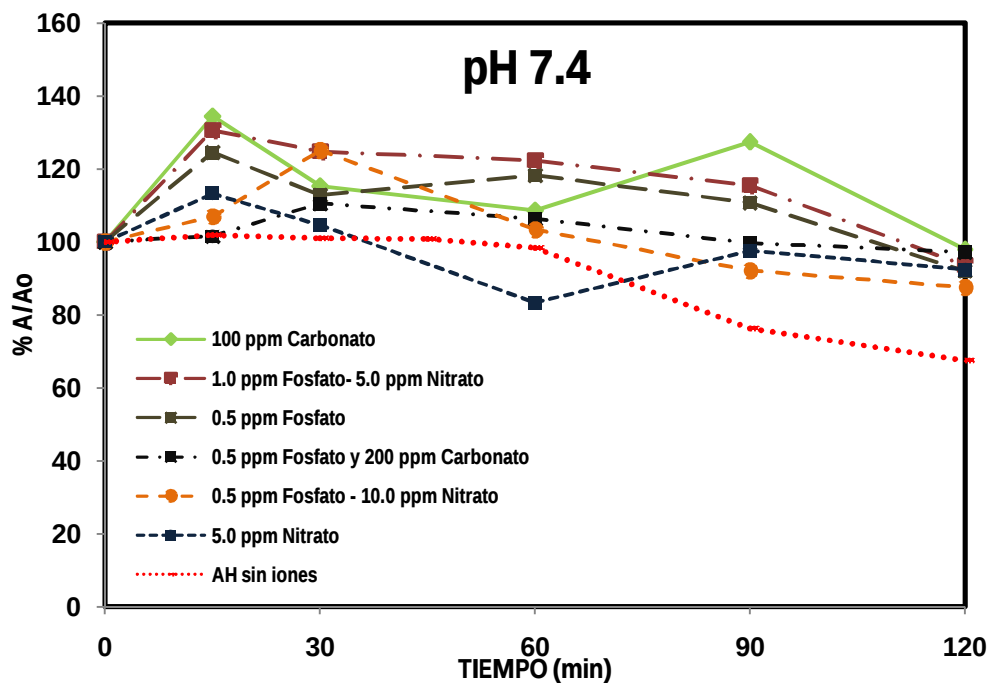
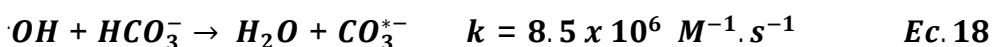
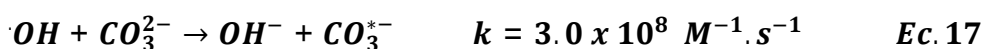


Figura 7-c. Disminución de la Absorbancia a 254 nm en la degradación de ácidos húmicos en presencia de iones inorgánicos. pH =7.4.

Los resultados experimentales obtenidos y observados en las anteriores gráficas comprueban lo mencionado anteriormente con respecto a los aniones carbonatos los cuales causan un claro efecto inhibidor en la velocidad de oxidación fotocatalítica debido a que actúan como un atrapador de los radicales hidroxilo foto-generados durante la fotocatálisis [28]. El HCO_3^- reacciona con los radicales hidroxilo produciendo un anión radical $\text{CO}_3^{\cdot-}$ menos reactivo que el radical hidroxilo (Ec. 17 y 18). En contraste con el radical hidroxilo el cual reacciona muy rápido con la mayoría de los compuestos orgánicos, el anión radical carbonato posee mayor tiempo de vida media y es muy selectivo para atacar moléculas fácilmente oxidables como anilinas o fenoles [35]. El potencial de reducción de este anión radical fue calculado como 1.78 V menor al del radical hidroxilo (2.8 V) [36], por ende la velocidad de mineralización obtenida con este anión radical es inferior a la obtenida con el radical hidroxilo. Cabe aclarar que la formación del anión radical carbonato es totalmente dependiente de la concentración del anión carbonato y del pH de reacción, donde a pH 7.4 habrá mayor formación de esta especie debido a que hay menor presencia de los iones H_2CO_3^* con los cuales no se encuentra reportado formación de este anión radical; igualmente cuando se utiliza una alta concentración de carbonato en solución habrá mayor posibilidad de formar el anión radical debido al exceso de estos iones en solución.



Las graficas de contorno (figura 8) obtenidos del software Modde 9.0 como resultado del diseño experimental comprueban la disminución en la velocidad de mineralización en presencia de carbonatos y la posible formación de aniones radicales de este ion y los fosfatos; en presencia de carbonatos a 200 ppm se observa mayor degradación cuando aumenta la cantidad de fosfato en solución y disminuye la concentración de nitrato, debido a el efecto inhibidor en la formación

de radicales hidroxilo que imparte el nitrato, por otra parte con una concentración de 100 ppm de carbonato, el cambio en la mineralización se incrementa cuando hay mayor proporción de iones nitratos en solución pues a esta concentración no hay competencia por los radicales hidroxilo en la formación de aniones radicales carbonato y fosfato. Estos análisis de calidad obtenidos de ajuste del modelo usado (R2 y Q2), validación del modelo y reproducibilidad, confirman que es apropiado para realizar discusiones y/o predicciones en este tipo de aplicaciones.

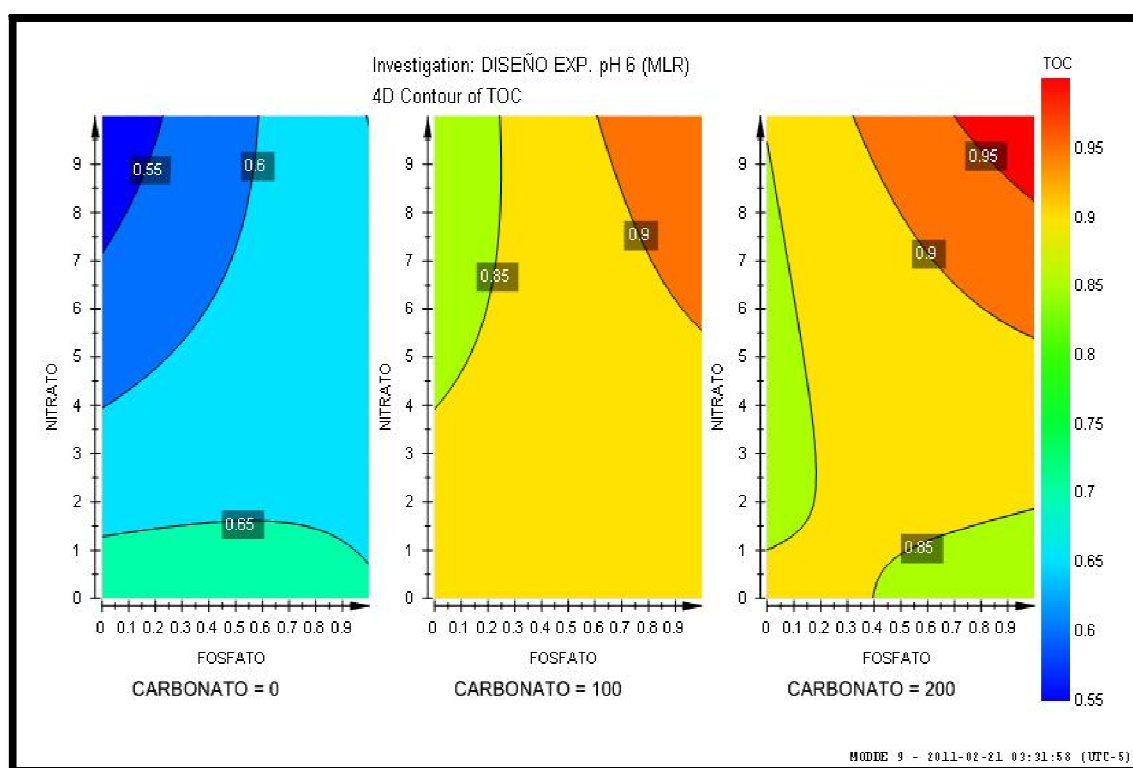


Figura 8. Graficas de contorno para los resultados experimentales de TOC a pH 6.0.

Por otra parte, el efecto de fosfato en las soluciones de estudio a los pH's determinados fue negativo con respecto a la degradación y mineralización de los ácidos húmicos debido a la competencia presentada por los iones férricos y ferrosos por parte del ion fosfato y los ácidos húmicos. A su vez el ion fosfato actúa como un atrapador de radicales hidroxilo, para formar el anión radical

fosfato (Ec. 19) cuya velocidad de oxidación es mucho menor a la presentada por el anión radical carbonato y el radical hidroxilo.

Muchos autores afirman que la disminución en la velocidad de oxidación obtenida en presencia de fosfato se debe a la formación de complejos con iones férricos y que en presencia de este ion se presenta una competencia entre las ecuaciones 1 y 20 acelerando drásticamente las etapas de oxidación de iones ferrosos en condiciones aeróbicas donde no hay producción de radicales hidroxilo (Ec. 20). [34]. Sin embargo los resultados obtenidos mostrados en la tabla No. 4 permitieron determinar que el complejo que se forma es entre el fosfato y los iones ferrosos. Esta tabla muestra las concentraciones de hierro antes y después de filtrar las soluciones de estudio, observándose que no hay variación en la concentración de hierro después de filtrar la solución de Fe(II) en presencia del ion fosfato, contrario a lo observado con las soluciones que contenían Fe(III) y fosfato.

Tabla No. 4. Determinaciones experimentales de la formación de complejos de las soluciones acuosas de Fe^{2+} y el ion fosfato.

SOLUCIÓN	pH _o	pH Final	FILTRADO	Fe (Inicial) (ppm)	Fe (Final) (ppm)
Acuosa Fe^{2+}	5.22	6.35		0.6	0.2
Acuosa $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	5.09	6.07		0.6	0.6
Acuosa Fe^{3+}	4.12	6.60		0.6	0.2
Acuosa $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	4.16	6.68		0.6	0.2

Así mismo los espectros de absorción (Figura No. 9) indicaron que en solución acuosa el fosfato mantiene soluble los iones ferrosos al aumentar el pH de la solución, este efecto no se observa cuando el incremento del pH se realiza antes de adicionar el ion fosfato, lo que se puede explicar por la formación coloidal de los acuohidroxi complejos de hierro, que dispersan la radiación a los pH de estudio (Ec. 12 y 13), inhibiendo la formación de los complejos con el ion fosfato.

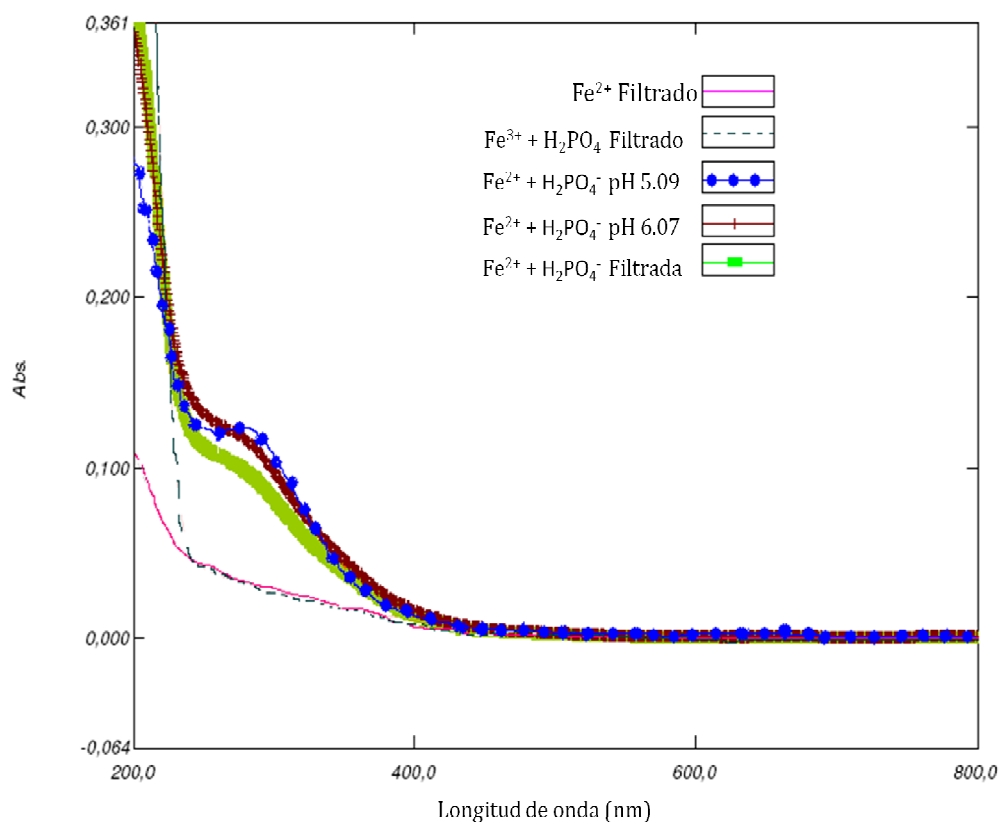


Figura 9: Espectro de absorción para demostrar la solubilidad de los iones fosfatos.

Según lo anterior, la disminución de las velocidades de oxidación debido a la presencia de fosfato es posiblemente atribuible a la inhibición de la formación del complejo ácido húmico – Fe(II), donde el Fe(II) se acompleja a esta molécula en sitios carboxílicos, fenólicos, grupos hidroxilo y aminas alifáticas y con una serie de reacciones de degradación oxidativa conllevan a su mineralización [37].

Por otra parte los ácidos húmicos también tienden a acomplejarse con los iones férricos producto de la oxidación de las sales ferrosas libres en solución (Ec. 1), donde se ha reportado que la reducción de Fe(III), en presencia de ácidos húmicos también es acelerada por la irradiación de luz (Ec. 14), donde el Fe(II) foto generado reacciona de nuevo con el peróxido para formar nuevos radicales y el ciclo continúa (Figura 3). Por lo tanto el fosfato compite por las sales ferrosas disminuyendo por un lado la producción de radicales hidroxilo y por otra parte la formación de complejos ácidos húmicos-Fe.

Finalmente la figura 10 ilustra con mayor claridad el efecto que imparte en las degradaciones foto-catalíticas el fosfato, donde se observa que a mayor concentración disminuye la velocidad de oxidación de la MON.

La presencia de fosfato como se ha mencionado disminuye la velocidad de mineralización comparando con la velocidad de degradación de los ácidos húmicos en ausencia de iones. A medida que aumenta la concentración de fosfato en solución, una parte de este ion reacciona estequiométricamente con el hierro y la otra parte queda libre en solución para formar el anión radical fosfato (Ec. 19), lo cual explica que haya una disminución en el % TOC remanente (Figura 10 (b)); sin embargo este anión es menos reactivo que el radical hidroxilo, por lo que en la degradación expresada como la disminución de la absorbancia a 254 nm (Figura 10 (c)) no se observó cambio significativo a medida que aumentaba la concentración del ion, lo que significa que haya degradación de la parte alifática de la molécula, dejando inalterable la parte aromática de los ácidos húmicos.

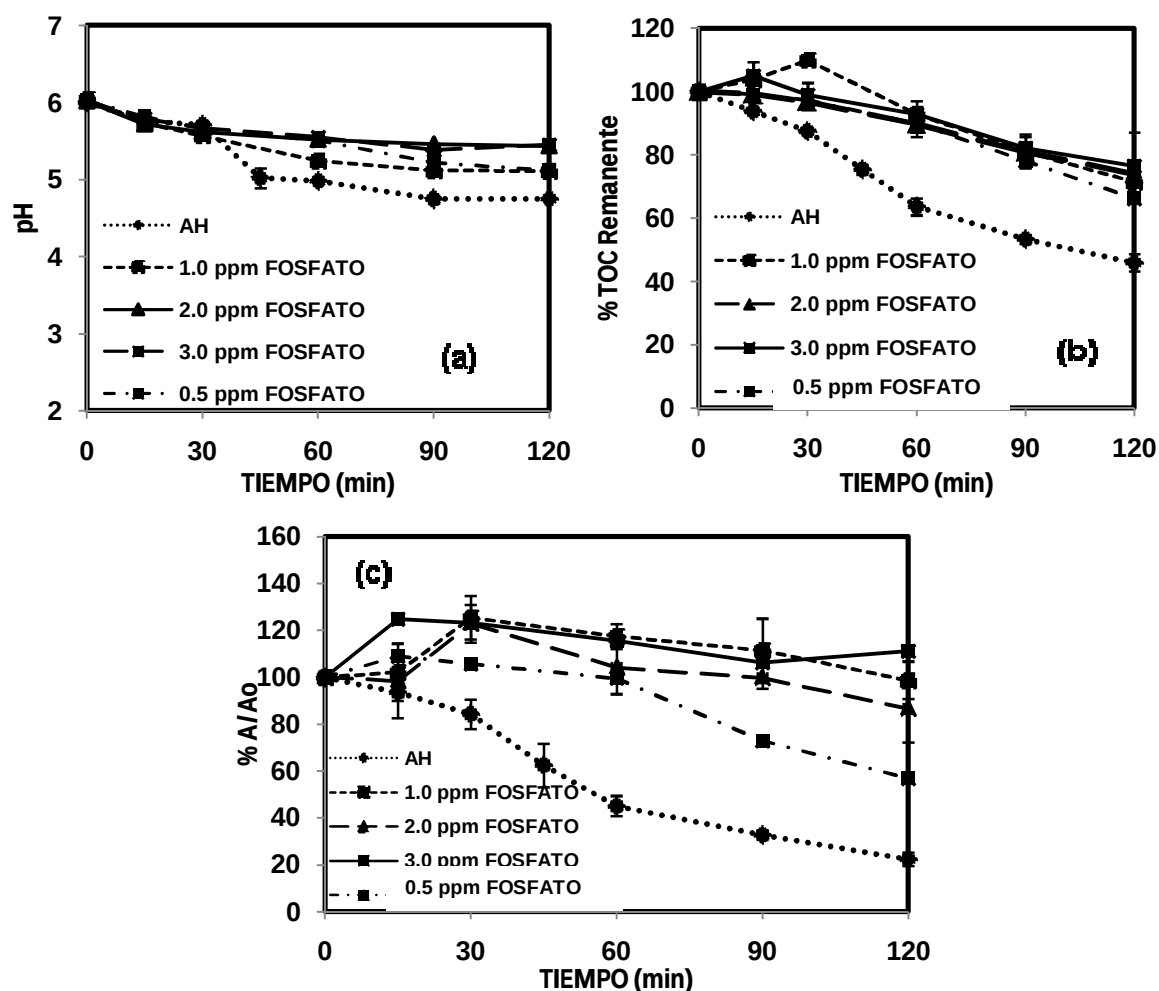
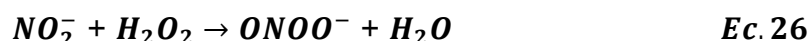
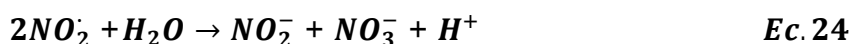
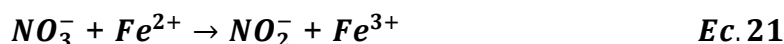


Figura 10. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) %A/Ao en la degradación de ácidos húmicos a diferentes concentraciones de fosfato. $[Fe]=0.6$ ppm, $[AH]=20$ ppm y $[H_2O_2]=40$ ppm.

Finalmente la presencia de nitrato en la degradación de ácidos húmicos en comparación con los otros iones estudiados, mejora la degradación y mineralización de los AH, pero al compararlo con las velocidades de degradación de ácidos húmicos en ausencia de iones resulta todavía ineficiente para degradar con alto porcentaje de remoción MON.

La explicación a este hecho se fundamenta en la capacidad de absorción de radiación ultravioleta del nitrato para generar al igual que el peróxido radicales

hidroxilo. Las reacciones mostradas a continuación ejemplifican el proceso que se lleva a cabo cuando el nitrato se encuentra en solución [36]:



La mejora en la degradación de ácidos húmicos por parte del nitrato comparado con los otros iones en estudio se debe a la presencia de especies reactivas como el radical hidroxilo, el anión peroxinitrito, el anión radical superóxido y el radical dióxido de nitrógeno, donde estos últimos pueden atacar la MON aunque con menos eficiencia, que el radical hidroxilo ($E_{NO_2} = 0.99 V$). El radical dióxido de nitrógeno es una especie reactiva de nitrógeno que se somete a una variedad de reacciones incluyendo recombinaciones con otras especies radicales, con constantes de velocidad de $k > 10^9 M^{-1}.s^{-1}$, adición a dobles enlaces, transferencia electrónica, entre otras; en general este anión radical es considerado una especie muy reactiva hacia compuestos alifáticos. [36].

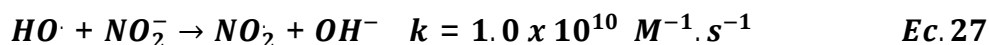
Para observar las velocidades de degradación a diferentes concentraciones de este anión se realizaron varios experimentos variando las condiciones de reacción (Figura 11); obteniendo que la mayor eficiencia se logra cuando hay presencia de peróxido de hidrogeno y de ion nitrato en el medio de reacción.

La inhibición en la degradación de materia orgánica cuando no había presencia de peróxido se debe a la disminución de la cantidad de radicales hidroxilo generados. Por otra parte, también se observó que un aumento de la concentración de nitratos disminuye el rendimiento de degradación de los AH. Así,

se pasó de tener una degradación del 42% con 5.0 ppm de NO_3^- a una degradación del 19% con 10 ppm de NO_3^- , para un tiempo de irradiación en ambos casos de 2 horas.

El efecto del cambio producido en la degradación de los ácidos húmicos por la presencia de nitratos puede ser explicado debido a tres hechos:

1. Que el rendimiento cuántico para la producción de los radicales hidroxilo en presencia de nitratos sea menor que en presencia únicamente de peróxido de hidrogeno, por lo que se estaría generando menos radicales hidroxilo que los generados mediante la ecuación 1.
2. Que el nitrato esté ejerciendo un efecto pantalla debido a su capacidad de absorción de radiación ultravioleta haciendo que el H_2O_2 se degrade menos y como consecuencia su foto-descomposición es baja por lo tanto hay menor disponibilidad de radicales $\cdot\text{OH}$ para degradar la materia orgánica.[38]
3. Que el alto contenido del nitrato en solución conlleve a que este ion actúe como un atrapador de radicales hidroxilo para formar el anión radical dióxido de nitrógeno que como se mencionó anteriormente posee menos eficiencia de degradación de la MON que el radical hidroxilo (Ec. 27).



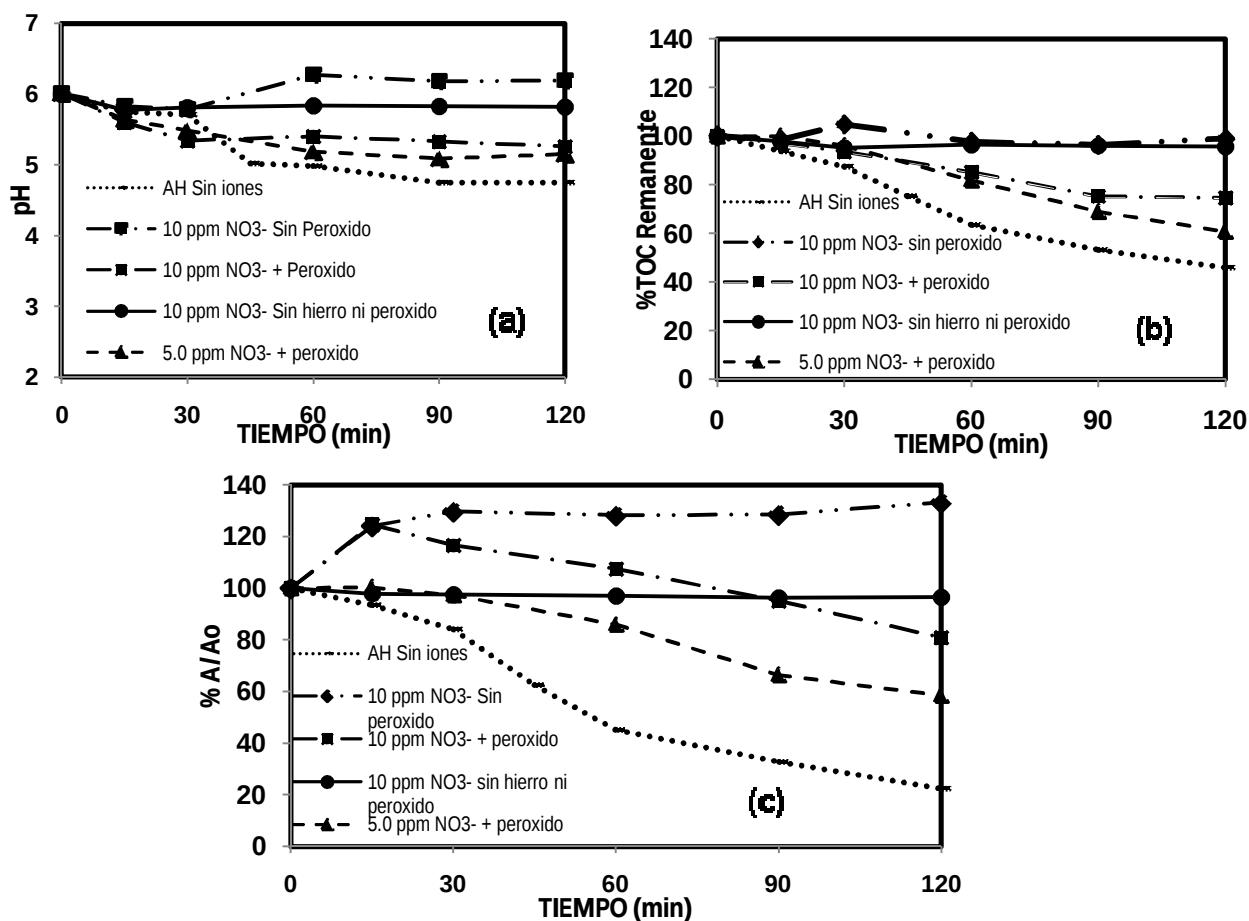


Figura 11. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) %A/Ao en la degradación de ácidos húmicos a diferentes concentraciones de nitrato. [Fe]=0.6 ppm, [AH]=20 ppm y [H₂O₂]=40 ppm.

5.3 ENSAYOS FOTOCATALITICOS DE MUESTRAS DE RIO

La Tabla No. 5 muestra el contenido de la COD, Fe e iones inorgánicos presentes en las muestras de agua de rio Cali, Pance y Claro. Todos los estudios se realizaron por duplicado

Tabla No. 5. *Características químicas de las fuentes de agua natural.*

ANALISIS	RIO CALI	RIO PANCE	RIO CLARO
pH	7.70	6.99	6.18
COD (mg/L C)	0.74	0.69	0.96
HIERRO TOTAL (mg/L)	2.50×10^{-2}	1.05×10^{-1}	1.53
HIERRO FILTRADO (mg/L)	No detectable	No detectable	0.53
FOSFATO (mg/L)	10.11	4.11	4.10
CO_3^{2-} (mg/L)	34.4	0.0	0.0
HCO_3^- (mg/L)	120	60.2	38.7
NITRATO (mg/L)	1.12	0.49	0.87

Debido a que el contenido de COD es inferior al estudiado, para el estudio de las velocidades de degradación, cada agua se dopo con materia orgánica y a su vez de hierro para obtener una concentración final aproximada de 20 ppm de AH y 0.6 ppm de Fe. A excepción del río claro el cual no se dopo de hierro.

La figura 12 muestra la evolución de las velocidades de degradación para cada muestra de río estudiado.

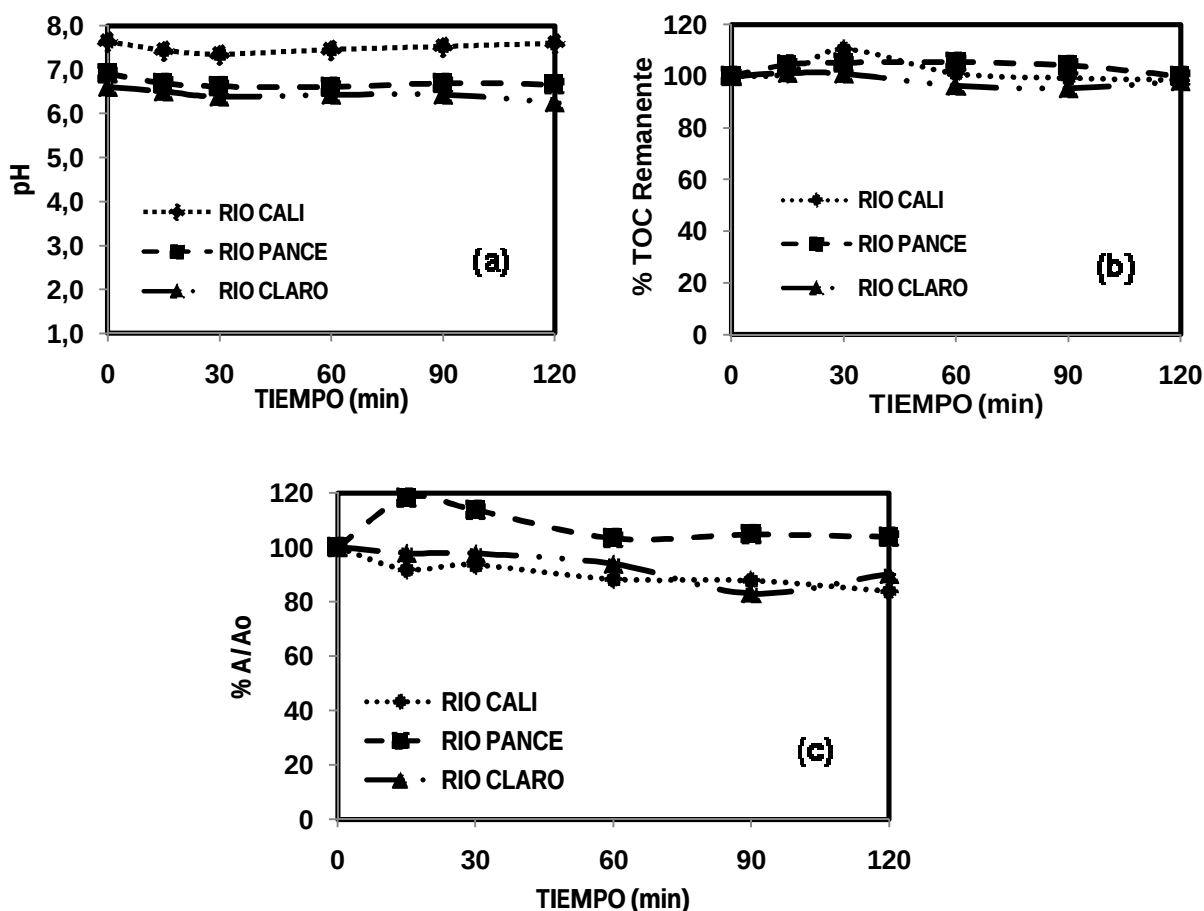


Figura 12. Comparación de (a) pH, (b) % TOC Remanente y (c) %A/Ao en la degradación de MON en muestras de agua natural. $[Fe]=0.6$ ppm, $[AH]=20$ ppm y $[H_2O_2]=40$ ppm.

Las graficas anteriores ilustran la evolución del pH, mineralización y degradación de MON en agua real. La presencia de bicarbonatos en el agua natural tiene incidencia en la regulación de los protones y aniones hidróxidos que se generan durante la fotocátalisis con el reactivo foto-Fenton. La presencia de este ion en solución disminuye la remoción de la MON presente en el agua real. Por otra parte, también es cuestionable la presencia microbiana en las aguas, lo cual resultaría interesante estudiar pues se podría presentar una competencia entre la degradación de la MON y la desinfección bacteriana.

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- El proceso foto-Fenton es eficiente para degradar ácidos húmicos a pH 6.0, utilizando bajas concentraciones de catalizador y de peróxido, obteniendo porcentajes de mineralización y transformación de la molécula del 54 y 78% respectivamente.
- Las velocidades de mineralización de los ácidos húmicos están fuertemente influenciadas por el pH de la solución, entre mayor sea menor será el porcentaje de remoción de MON, debido a la formación de especies de hierro coloidales que disminuyen la fotoreducción de iones ferrosos y con ello la producción de radicales hidroxilo en la reacción
- La presencia de iones inorgánicos disminuye la velocidad de degradación de materia orgánica utilizando condiciones cercanas a las del agua natural. En presencia de fosfato la disminución se debe a la formación de complejos fosfato-Fe(II), los cuales disminuyen la formación de radicales hidroxilo y por ende la remoción de MON, los carbonatos por su parte imponen condiciones desfavorables de pH en la solución y finalmente los nitratos disminuyen el rendimiento cuántico para la producción de radicales hidroxilos en la reacción.
- La presencia de carbonatos a altas concentraciones (200 ppm) presenta mejores velocidades de degradación comparado con 100 ppm de carbonato posiblemente debido a la formación del anión radical carbonato, el cual puede degradar materia orgánica natural.
- Los resultados encontrados en este trabajo de investigación demuestran la necesidad de realizar estudios sistemáticos en aguas de fuentes naturales

pare evaluar el efecto de la matriz y de la presencia de microorganismos en el medio sobre el proceso de potabilización mediante reacción foto-Fenton y su posterior aplicación a escala piloto.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Resultados Inventario Sanitario Rural – Región Occidente – Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial – Viceministerio de Agua y Saneamiento Agosto **2006**.
- [2] Nanneti G., (**2006**, 5 de abril). Peligros y soluciones a la escasez y contaminación creciente del agua. *El tiempo*.
- [3] Blesa M., Blanco J., Tecnologías Emergentes para Estudiar los Problemas del tratamiento de Agua en Países en Desarrollo. San Martín y Tabernas, Libro de resúmenes *Solar Safe Water* **2005**.
- [4] Moncayo-Lasso, A.; Pulgarín, C.; Benitez, N., Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water Research* **2008**, 42 (15), 4125-4132.
- [5] Matilainen, A.; Sillanpaa, M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* **2010**, 80 (4), 351-365
- [6] Sun Y.F., Pignatelo, J.J., Activation of hydrogen-peroxide by Iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. *J. Agric. Food. Chem.* **1993**, 41, 308-312.
- [7] Baver R, Waldner G, Fallman H, Hager S, Klare M, Krutzler T, Malato S, Maletzky P, The photo Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment- novel developments. *Catal. Today*. **1991**, 53, 131-144.

- [8] Domènech X, Jardim W, Litter M., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Capítulo 1, Blesa M.A, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). *Digital Grafic, La Plata, Argentina*. **2001** ISBN 987-43-3809-1.
- [9] World Resources Institute, 1994-95, N.Y.O., **1994**.
- [10] Anónimo, (**2010**, 20 de marzo) La calidad del agua en el mundo está en peligro y es necesario una acción urgente, advierte la ONU. *El tiempo*
- [11] Malato S., Blanco J., Tecnología solar aplicada a la depuración de agua conteniendo plaguicidas. Plataforma solar de almeria CIEMAT, Ministerio de Educación y ciencia, **2008**.
- [12] OPS; CEPIS; Unidad de Apoyo Técnico para el Saneamiento Básico del Área Rural; “Tecnologías para abastecimiento de agua en poblaciones dispersas”; OPS; Lima, **2005**; 28-41.
- [13] Yang, C.Y., Drinking water chlorination and adverse birth outcomes in Taiwan. *Toxicology*, **2004**, 198, 249-254.
- [14] Bair, C., Environmental Chemistry. 2a ed., Ed. W.H. Freeman and Company; **1999**, 473.
- [15] Murray, A., Parsons, A.; Removal of NOM from drinking water: Fenton`s and photo-Fenton`s processes. *Chemosphere* **2004**, 54, 1017-1023.
- [16] Yanyu Wu., Shaoqi Zhou., Fanghui Qin., Ke Zheng, Xiuya Ye. Modeling the oxidation kinetics of Fenton`s process on the degradation of humic acid. *J. of Hazardous Materials* **2010**.

- [17] Lypczynska-Kochany, Jan-Kochany.; Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere* **2008**, 73, 745-750.
- [18] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Cat. Today* **1999**, 53, 51-59.
- [19] Muszkat, L.; Raucher, D.; Magaritz, M. y Ronen, D.; Ground Water Contamination and Control; U. Zoller (Ed.); New York, **1994**; 257.
- [20] Malato, S., Blanco, J.; Caceres, J.; Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo – Fenton and TiO₂ using solar energy. *Cat. Today* **2002**, 76, 20-220.
- [21] Bandala, E. R., Corona-Vásques, B., Guisar, R., Uscanga, M.; Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación en la Desactivación Secuencial de Microorganismos Resistentes en Agua. *Ciencia Ahora*, **2007**, 20, 54
- [22] Gallard H, De Laat J, Legube B., Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Water Research* **1999**. 33, 2929-2936.
- [23] Moncayo-Lasso, A.; Sanabria, J.; Pulgarín, C.; Benitez, N., Simultaneous E-coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water. *Chemosphere* **2009**, 77 (2), 296-300.

- [24] Katsumata, H., Sada, M., Kaneco S., et al.; Humic acid degradation in aqueous solution by the photo Fenton process. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 137, 225-230.
- [25] Park, S.; Yoon, T. I., The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids. *Desalination* **2007**, 208 (1-3), 181-191.
- [26] Park Se-Jin, Yoon Tai-il; Effect of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal. *Desalination* **2009**, 239, 146-158.
- [27] Wang, Shuh, Liao C., Wu F.; Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere* **2001**, 42, 379-387.
- [28] Wiszniowski J., Robert D., Gorska-Surmacz J., et al.; Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot plant experiments: influence of inorganic salts. *Applied Catalysis B. Environmental* **2004**, 53, 127-137.
- [29] Fukushima M. and Tatsumi K.; Degradation characteristics of humic acid during photo Fenton processes. *Environ. Sci. Technol* **2001**, 35, 3683-3690.
- [30] Dean J. Lange's Handbook of chemistry. 10 th, ed. New York McGraw- Hill **1973**.
- [31] Fukushima M and Tatsumi K.; Photocatalytic reaction by Iron (III)-Humate complex and its effect on the removal of organic pollutant. *Toxicological and Environmental Chemistry* **1999**, 73, 103-116.

- [32] Casiano S. M., González D. M., Rodríguez J., Miller F.; The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II). *Marine Chemistry* **2000**, 70, 211-222.
- [33] Jolivet, J.P., Tronc, E., Chanéac, C.; Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. *Geoscience*. **2006**, 338, 488–497.
- [34] Kochany-Lipczynska E, Spra G. and Harms S.; Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere* **1995**, 30(1), 9-20.
- [35] Canonica S., Kohn T., Mac M., Real F., Wirz J., Gunten V.; Photosensitizer method to determine rate constants to the reaction of carbonate radical with organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9182-9188.
- [36] Ohara A., Bonini M., Amanso A., Linares E., Santos C., Menezes S.; Nitrogen dioxide and carbonate radical anion: Two emerging radicals in biology. *Free Radical Biology & Medicine*, **2002**, 32(9), 841-859.
- [37] Yamamoto M., Nishida A., Otsuka K., Komai T., Fukushima M.; Evaluation of the binding of iron(II) to humic substances derived from a compost sample by a colorimetric method using ferrozine. *Bioresource Technology* **2010**, 4456-4460.
- [38] Sonrensen, M., Frimmel, H.F.; Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: Influence of Nitrate on the degradation rate of Edta, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-1-4-sulfonate and 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonate. *Water Research* **1997**, 31(11), 2885-2891.