

**DEGRADACIÓN DE RESORCINOL MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON.
EVOLUCIÓN DE ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO Y SU DEPENDENCIA
CON EL pH INICIAL**

DIEGO FERNANDO MORALES VILLEGAS, Químico

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al
título de Magíster en Ciencias Químicas**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2016**

**DEGRADACIÓN DE RESORCINOL MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON.
EVOLUCIÓN DE ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO Y SU DEPENDENCIA
CON EL pH INICIAL**

DIEGO FERNANDO MORALES VILLEGAS, Químico

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al
título de Magíster en Ciencias Químicas**

DIRECTOR: LUIS NORBERTO BENITEZ VASQUEZ., Dr. Sc.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2016**

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
2. OBJETIVOS	6
GENERAL.....	6
ESPECIFICOS	6
3. MARCO TEORICO Y ESTADO DE ARTE	7
3.1. Procesos avanzados de oxidación (PAOs)	7
3.2. Proceso foto-Fenton	9
3.3. Iones inorgánicos presentes en las aguas de fuentes naturales	12
3.4. Métodos para la determinación de especies reactivas de oxígeno	13
4. METODOLOGÍA.....	15
4.1. REACTIVOS	15
4.2. INSTRUMENTOS DE LABORATORIO.....	16
4.3. PROCESO FOTOCATALÍTICO.....	18
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
5.1. Evolución de especies reactivas de oxígeno (ROS) durante la degradación de resorcinol	20
5.2. Efecto del pH en la turbiedad de la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton	27
5.3. Identificación de ácidos carboxílicos en la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton.....	30
5.4. Identificación de las especies reactivas de oxígeno ($\cdot\text{OH}$, O_2^- y $^1\text{O}_2$) en la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton a pH 3.0 y 7.0	32

5.5. Efecto de los iones inorgánicos (CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) en la generación de ROS durante el proceso foto-Fenton a pH neutro	34
6. CONCLUSIONES	38
7. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	40
8. REFERENCIAS	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo fotocatalítico del proceso foto-Fenton.	10
Figura 2. Esquema de oxidación de la DPCI por las especies reactivas de oxígeno.	14
Figura 3. Reactor mCPC de recirculación con sistema de colección parabólico compuesto y simulador de radiación solar.	18
Figura 4. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de peróxido de hidrógeno durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 3.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	20
Figura 5. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de carbono orgánico total (TOC) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, Concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 5.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	22
Figura 6. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de carbono orgánico total (TOC) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 6.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	23
Figura 7. Variación del pH y generación de DPCO durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 6.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	24
Figura 8. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de carbono orgánico total (TOC) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 7.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	25

Figura 9. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de peróxido de hidrógeno (a) y la variación del pH (b) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 7.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	26
Figura 10. Turbiedad de soluciones de hierro preparadas a 0.700 mg/L a diferentes valores de pH del medio.	28
Figura 11. Evolución de la turbiedad en el proceso foto-Fenton durante la degradación de resorcinol a pH neutro. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	29
Figura 12. Cromatograma de los subproductos ácidos identificados durante la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton al cabo de 5 horas reacción. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 7.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	30
Figura 13. Variación de la concentración de los ácidos carboxílicos identificados durante la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton a pH inicial 7.00. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	31
Figura 14. Identificación de especies reactivas de oxígeno en el proceso foto-Fenton durante la degradación de resorcinol a pH inicial 3.00. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	32
Figura 15. Identificación de especies reactivas de oxígeno en el proceso foto-Fenton durante la degradación de resorcinol a pH inicial 7.00. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.	33
Figura 16. Variación de especies reactivas de oxígeno en el proceso foto-Fenton neutro durante la degradación de resorcinol en presencia de iones inorgánicos. Concentraciones iniciales: Fe = 0.700 mg/L, H ₂ O ₂ = 40.0 mg/L, resorcinol = 15.0 mg/L, CO ₃ ²⁻ = 200.0 mg/L, NO ₃ ⁻ = 10.0 mg/L y PO ₄ ³⁻ = 0.500 mg/L.	35

Figura 17. Degradación de resorcinol durante el proceso foto-Fenton neutro en presencia de iones inorgánicos. Concentraciones iniciales: Fe = 0.700 mg/L, H₂O₂ = 40.0 mg/L, resorcinol = 15.0 mg/L, CO₃²⁻ = 200.0 mg/L, NO₃⁻ = 10.0 mg/L y PO₄³⁻ = 0.500 mg/L..... 36

ABREVIATURAS

TOC	<i>Total organic carbon</i> (Carbono orgánico total)
AAS	<i>Atomic absorption spectroscopy</i> (Espectroscopía de absorción atómica)
DBP	<i>Disinfection by products</i> (Subproductos de desinfección)
THMs	Trihalometanos
AHA	Ácidos haloacéticos
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
ROS	<i>Reactive oxygen species</i> (Especies reactivas de oxígeno)
DPCI	1,5-difenilcarbazona
DPCO	Difenilcarbazona
MON	Materia orgánica natural
His	L-Histidina
SOD	Superóxido dismutasa
Vit C	Vitamina C
PVDF	<i>Polyvinylidene Fluoride</i> (fluoruro de polivinilideno)
mCPC	mini-colector parabólico compuesto

RESUMEN

La creciente necesidad de la sociedad por el tratamiento de aguas contaminadas de diversos orígenes ha impulsado en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías para su descontaminación. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs), por ejemplo, han demostrado ser eficientes tanto para la disminución de materia orgánica en el agua, como para su desinfección. Entre estos PAOs se encuentra el proceso foto-Fenton que, hasta el momento, ha resultado ser uno de los más eficientes para la remoción de contaminantes y la inactivación bacteriana, debido a su facilidad de implementación y por su ventaja de permitirle al sistema activarse con radiación solar.

El proceso foto-Fenton ha sido intensamente estudiado a las condiciones óptimas de degradación ($\text{pH} \approx 3$, altas concentraciones de Fe y H_2O_2), condiciones severas y poco prácticas para la aplicación en tratamientos de descontaminación tanto de efluentes naturales como residuales. Actualmente se están estudiando alternativas para solucionar esta limitante, entre las cuales se encuentra la disminución del catalizador a concentraciones por debajo de 1 ppm y pH del medio cercano al neutro. Bajo estas nuevas condiciones se ha evidenciado que el proceso foto-Fenton podría ser útil para la degradación de materia orgánica en aguas naturales usadas para obtener agua potable, sin embargo, presenta una velocidad menor de mineralización y el mecanismo del proceso muestra etapas que aún no se comprenden. Por la anterior razón, en el presente trabajo, se estudió la presencia y la evolución de diferentes especies reactivas de oxígeno ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$ y $^1\text{O}_2$) y su participación en el mecanismo de acción del proceso foto-Fenton durante la degradación de resorcinol (subproducto presente en la degradación de materia orgánica natural) a pH neutro. Así mismo, se estudiaron los efectos de diferentes iones inorgánicos (CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) comúnmente presentes en aguas de fuentes naturales.

Los resultados mostraron que en el proceso foto-Fenton, independientemente del pH en el que se inicie, la principal especie reactiva de oxígeno es el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$, el cual se genera en mayor cantidad comparado con el $\text{O}_2\cdot^-$ y el $^1\text{O}_2$. A su vez, se determinó que a pH cercano al neutro se generan otras especies oxidantes diferentes a las evaluadas, posiblemente radicales orgánicos atribuidos al proceso de degradación de materia orgánica. Por otro lado, los iones presentes en las aguas tienen un efecto negativo tanto para producción de ROS, como para la degradación de resorcinol, siendo el ion carbonato el que presenta mayor efecto inhibitorio.

Adicionalmente, se evidenció que, cuando se inicia a pH cercano al neutro, el proceso foto-Fenton posee 2 etapas: una primera etapa heterogénea en la que se observa presencia de especies coloidales en suspensión que aumentan la turbiedad del sistema, mostrando baja producción de ROS. En la medida que avanza el proceso fotocatalítico estas especies se solubilizan por efecto de la disminución del pH debido a especies ácidas producidas por la degradación de la materia orgánica conllevando a que la turbiedad disminuya. Por lo tanto, existe una transición a una segunda etapa (homogénea) en el proceso. Esta etapa se caracteriza por manifestar un incremento de las especies oxidantes y una mayor velocidad de degradación.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la escasez y la calidad del agua se han convertido en una preocupación en todo el mundo. Cada día, grandes cantidades de agua están siendo contaminadas por distintas fuentes procedentes de usos domésticos o industriales. Adicionalmente, en muchas ocasiones, el componente químico de estos contaminantes son compuestos recalcitrantes y tóxicos [1,2]. Lo anterior ha llevado a que las plantas de purificación de aguas en países desarrollados, complementen sus procesos con técnicas específicas y costosas, reduciendo así la toxicidad de los contaminantes [3,4]. Sin embargo, en países en vía de desarrollo como Colombia, los tratamientos para la purificación de agua se limitan a los convencionales, incluso en algunas zonas rurales no aplican ningún tratamiento.

Los métodos utilizados para la potabilización de agua incluyen una serie de etapas físico-químicas que eliminan parte de la materia orgánica natural presente en el agua y un proceso de desinfección como paso final. En esta última etapa se utilizan agentes desinfectantes como ozono, cloroaminas, radiación UV y cloro gaseoso, siendo este el más utilizado en Colombia. Sin embargo, el uso de cloro en aguas con materia orgánica genera inevitablemente sub-productos de desinfección (DBPs, *disinfection by-products*), entre los cuales se encuentran los trihalometanos (THMs) y ácidos haloacéticos (HAAs) que son considerados por la organización mundial de la salud (OMS) como sustancias tóxicas para los seres humanos, ocasionando mutaciones, desórdenes hormonales y cáncer [5].

Nuevas tecnologías han sido estudiadas como alternativas complementarias para los tratamientos de purificación de aguas, dentro de ellas se encuentran los procesos avanzados de oxidación (PAOs), métodos que han mostrado ser

eficientes para la remoción de materia orgánica natural, logrando también la desinfección y la inactivación de virus patógenos [6-8]. La eficiencia de estos métodos se debe al carácter altamente oxidante y no selectivo del radical hidroxilo, especie principal generada en los PAOs. Sin embargo, estas novedosas técnicas presentan el grave inconveniente de costos altos de su aplicación, principalmente atribuido a la fuente de radiación utilizada (UV, ultrasonido). Por lo anterior, los más destacados actualmente son los procesos que se activan con radiación solar, como la desinfección solar modificada (SODIS) y el foto-Fenton [9,10].

El SODIS consiste en colocar agua en recipientes de plástico o vidrio transparente (normalmente botellas PET de 2 L) que luego son expuestas al sol. Los tiempos de exposición varían de 6 a 48 h dependiendo de la intensidad de la luz solar. La inactivación bacterial se basa en el efecto combinado de calentamiento térmico de la luz solar y la radiación UV. Sus principales desventajas son los pequeños volúmenes de agua que se pueden tratar, los largos periodos de tiempo necesarios para alcanzar el efecto bactericida y que no presenta degradación significativa de MON [10]. Como solución a estas limitantes, se han implementado modificaciones a las botellas, mejorando la captación de radiación solar y mayor acumulación de energía térmica [10-11]; sin embargo, otras tecnologías muestran mejores resultados, dentro de ellas la reacción foto-Fenton.

El proceso foto-Fenton es uno de los PAOs que ha mostrado ser útil en la degradación de sustancias orgánicas y la desinfección del agua, en el cual con presencia de radiación UV-visible y un catalizador (Fe) se generan especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$.

Este proceso tiene mayor efectividad a pH ácidos (aproximadamente 3) y a concentraciones relativamente altas del catalizador, tanto para la degradación de MON como de contaminantes específicos [12,13]. No obstante, estos niveles de Fe y pH representan una desventaja al momento de utilizar el proceso en el tratamiento de agua, ya que requiere cambiar las condiciones iniciales de ella y al finalizar el tratamiento se debe retirar el hierro y ajustar el pH a neutro.

Una solución a estas desventajas ha sido el desarrollo de nuevos procedimientos, en los cuales la reacción foto-Fenton se lleva a cabo con concentración de hierro a niveles menores de 1 ppm y pH cercanos a la neutralidad, evitando así la remoción del catalizador y ajuste del pH, una vez finalizado el tratamiento [6,14]. El proceso foto-Fenton a estas condiciones, a pesar de que presenta una velocidad de degradación menor que en condiciones óptimas, es suficiente para mejorar la calidad del agua en fuentes naturales usadas para obtener agua potable, como se evidencia en trabajos previos [6,9,14]. No se ha reportado en la literatura, un mecanismo de acción del proceso bajo estas condiciones, por lo que es necesario realizar estudios sistemáticos de los principales parámetros involucrados en el proceso. Por lo anterior, este trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de las condiciones físico-químicas del medio en la generación de especies reactivas de oxígeno durante el proceso foto-Fenton para comprender su mecanismo fotocatalítico en la degradación de materia orgánica de aguas a pH natural.

2. OBJETIVOS

GENERAL

Estudiar la degradación de un compuesto modelo (resorcinol), mediante el proceso foto-Fenton a diferentes condiciones de pH inicial y en presencia de iones inorgánicos, evaluando la formación de especies reactivas de oxígeno durante el proceso.

ESPECIFICOS

Verificar la presencia de algunas ROS ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ Y $^1\text{O}_2$) involucradas en el proceso foto-Fenton para la degradación de resorcinol, bajo condiciones similares a las del agua natural.

Evaluar el efecto del pH inicial en la evolución de las ROS ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ Y $^1\text{O}_2$), durante la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton.

Determinar el efecto de la presencia de algunos iones inorgánicos comunes en aguas naturales (CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) en la generación de las ROS ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ Y $^1\text{O}_2$) durante la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton.

Examinar el comportamiento de la turbiedad del sistema foto-Fenton durante la degradación de resorcinol, iniciando el proceso fotocatalítico a pH 3 y 7.

3. MARCO TEORICO Y ESTADO DE ARTE

3.1. Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

Los PAOs, son tecnologías propuestas para la disminución o eliminación de contaminantes y para reducir el riesgo microbiológico en el agua. Estos procesos se fundamentan principalmente en la capacidad de transformación de la estructura química del contaminante, mediante la generación y consumo de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) [13]. Los PAOs comprenden sistemas tales como O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton, ultrasonido, fotocátalisis heterogénea y tratamientos electroquímicos. Estos procesos son especialmente útiles como *pretratamiento* para contaminantes resistentes a la biodegradación debido a que los transforma en sustancias con mayor biodegradabilidad, o como proceso de *postratamiento* para minimizar la cantidad de contaminantes en las aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores [15].

Estos procesos de oxidación resultan ser eficientes para la descontaminación de agua, ya que poseen una velocidad de oxidación alta por la participación del radical hidroxilo. Esta especie posee propiedades adecuadas para oxidar a la gran mayoría de los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La tabla 1, presenta los potenciales de reducción de distintas especies evidenciándose que, después del flúor, el $\cdot\text{OH}$ es el que posee mayor poder oxidante. En la tabla 2 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono [15-17].

Tabla 1. Potenciales de reducción de algunos agentes oxidantes

<i>Especie</i>	<i>E° (V, 25 °C)</i>
Flúor (F ₂)	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Acido hipocloroso	1.49
Cloro (Cl ₂)	1.36
Bromo (Br ₂)	1.09
Yodo (I ₂)	0.54

Tabla 2. Constantes de velocidad de oxidación para algunos compuestos orgánicos (k en L/mol.s) mediante el radical hidroxilo y el ozono.

<i>Compuesto</i>	<i>HO·</i>	<i>O₃</i>
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²

3.2. Proceso foto-Fenton

Entre los PAOs se encuentra el Fenton, utilizado por primera vez en 1894 para la degradación de compuestos orgánicos, que consiste en la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} a través de la reacción entre el Fe y el H_2O_2 presentes en una solución acuosa que conlleva a la formación del radical hidroxilo $\cdot OH$ (Ec. 1). Esta reacción en la actualidad se lleva a cabo en presencia de radiación lumínica a longitudes de onda entre 300 y 800 nm, provocando la fotólisis de acuo-hidroxicomplejos férricos regenerando Fe^{2+} (Ec. 2) iniciando el ciclo descrito en la Ec. 1. El resultado es la producción de radicales ($\cdot OH$) adicionales que oxidarán los contaminantes (ver figura 1) [15,18], aumentando así la velocidad de la reacción, a este proceso se le denomina foto-Fenton. Dentro del proceso anteriormente descrito se produce una variedad de reacciones (Ec. 3-10) que involucran procesos de óxido-reducción entre las especies intermediarias generadas, aportando a la solución agentes oxidantes diferentes al $\cdot OH$ como el $HO_2\cdot$ y $O_2^{\cdot-}$ (Ec. 3 y 5).

Reacciones principales del proceso Foto-Fenton:



Posibles reacciones adicionales que se dan en el proceso [19]:



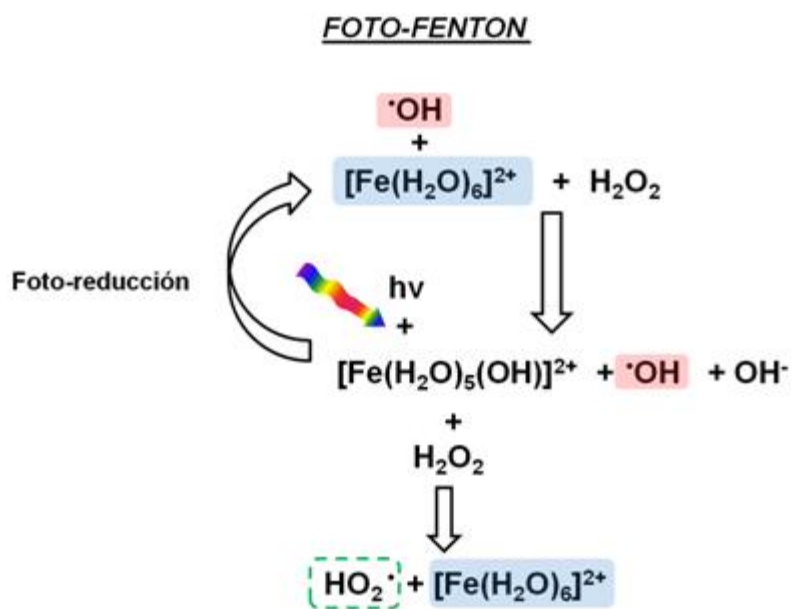
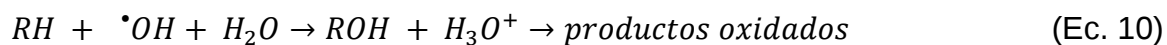


Figura 1. Ciclo fotocatalítico del proceso foto-Fenton (tomado de la referencia 20).

Hoy en día el sistema foto-Fenton es el proceso fotocatalítico más aplicado por su eficiencia para la degradación de contaminantes orgánicos en compuestos menos tóxicos y por tener como fuente de activación radiación en el rango del espectro solar [12]. Algunos de los contaminantes en aguas tratados por este proceso son los clorofenoles [21,22], pesticidas organoclorados [23,24] y compuestos alifáticos y fenólicos [25-26].

Las investigaciones realizadas del proceso foto-Fenton han proporcionado condiciones óptimas para dicha reacción. Este proceso de oxidación se lleva a cabo bajo concentraciones relativamente altas del catalizador (Fe) y pH ácido ($\text{pH} \approx 3$), para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro y favorecer la formación de acuo-complejos activos en el rango UV-Vis del espectro solar [12,26]. En los últimos años se han reportado estudios donde el proceso foto-Fenton se utiliza a condiciones de pH menos ácidos y concentraciones bajas del catalizador, fijando el hierro o especies fotoactivas de este sobre materiales sintéticos y/o naturales que sirvan de soporte, evitando así la precipitación del catalizador al trabajar con aguas a un pH cercano de la neutralidad [13,14,27,28]. Últimos reportes de la comunidad científica han mostrado avances sobre la aplicación del proceso foto-Fenton para la degradación de materia orgánica en soluciones acuosas a pH cercanos de la neutralidad, modificando las concentraciones de hierro utilizadas para catalizar la reacción [6,29,30].

También se ha estudiado la cinética de fotodegradación de la reacción foto-Fenton [31, 32], la aplicación en reactores a escala piloto [22, 24, 33] y los mecanismos de oxidación de diferentes compuestos; estos últimos han sido reportados bajo condiciones ácidas [34-36]. Para dichos estudios se monitorean los parámetros involucrados en el rendimiento de la reacción foto-Fenton, tales como concentraciones de Fe y H_2O_2 , estado de oxidación del catalizador, pH e intensidad de la radiación.

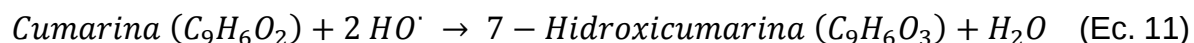
3.3. Iones inorgánicos presentes en las aguas de fuentes naturales

Para la comprensión y posterior aplicación del proceso foto-Fenton en la degradación de materia orgánica en aguas de fuentes naturales o provenientes de la industria se han desarrollado estudios sobre la influencia de ciertos iones inorgánicos (K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-}) en el rendimiento de la degradación de la fotocátalisis, ya que estos se encuentran presentes en la matriz de las aguas y pueden actuar como inhibidores o como ayudantes del proceso [37-39], ya sea por la precipitación del catalizador, el consumo directo del radical hidroxilo o la formación de complejos menos reactivos con el hierro.

La presencia y el efecto de los iones carbonato, nitrato y fosfato han sido estudiados en sistemas foto catalíticos. Por su gran participación en las reacciones químicas de estos procesos, a los iones carbonato y bicarbonato se les atribuye un marcado efecto negativo en los PAOs, ya que reaccionan principalmente con el radical hidroxilo, disminuyendo la velocidad de mineralización [39-42]. Se ha encontrado que el efecto de los iones nitrato depende de la matriz donde se encuentren. En un proceso foto-Fenton a condiciones óptimas se encontró que el nitrato presenta un efecto de apantallamiento de la radiación UV, disminuyendo así la formación principalmente del radical hidroxilo [43,44]. De igual forma se ha evidenciado que la velocidad de mineralización durante el proceso foto-Fenton es menor cuando en el medio se encuentran iones fosfato, lo cual se atribuye a la capacidad de precipitar al hierro presente en solución [45,46].

3.4. Métodos para la determinación de especies reactivas de oxígeno

Como soporte para la estimación del mecanismo de acción del proceso, la generación y evolución de las especies oxidantes como el radical hidroxilo y el oxígeno singulete presentes en el foto-Fenton a pH óptimo, se han estudiado mediante técnicas como la resonancia de espín electrónica (ESR) o con sondas quimioluminiscentes por su alta precisión y selectividad [34,35]. Estas técnicas hacen parte de un grupo de métodos utilizados en los últimos años para el estudio de la formación de ROS [47-50]. Sin embargo, su uso requiere equipos de laboratorio costosos y las determinaciones deben realizarse en el menor tiempo posible, debido a la corta vida de las especies formadas para su determinación. Es por esto que se están implementando técnicas indirectas para realizar estas determinaciones. Las fluorimétricas, por ejemplo, tienen alta aceptación, siendo una de las más utilizadas la reacción entre el radical hidroxilo y la cumarina:



La determinación se lleva a cabo midiendo la intensidad de la fluorescencia de la 7-hidroxicumarina ($\lambda_{\text{Ex}} = 352 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 471 \text{ nm}$) [51]. Aunque estas técnicas fluorimétricas muestran altas sensibilidades y son de fácil implementación, presentan una desventaja asociada con la alta selectividad de la especie reactiva de oxígeno a determinar y la dependencia del pH. Una técnica que se adapta mejor para determinaciones donde la acidez es variable y donde se buscan identificar más de una ROS, es la fotometría de oxidación-extracción (OEP) la cual permite identificar agentes oxidantes mediante la adición de captadores selectivos de ROS [52].

Esta técnica consiste en la oxidación de la 1,5-difenilcarbazida (DPCI) por acción de las especies oxidantes, dando como producto la 1,5-difenilcarbazona (DPCO) (ver figura 2) la cual después de ser extraída con solventes orgánicos presenta absorbancia a 462 nm. Para la determinación de las diferentes ROS, se utilizan agentes captadores selectivos; por ejemplo, tanto la NaN_3 como la L-histidina (His) captan $^1\text{O}_2$, la superóxido dismutasa es selectiva para el $\text{O}_2^{\cdot-}$, y la vitamina C actúa sobre la mayoría de las especies. La identificación de las ROS se lleva a cabo comparando las absorbancias de la DPCO cuando el proceso se realiza sin captador selectivo y cuando es adicionado. Si el valor de absorbancia es menor después de la adición de alguno de los anteriores captadores, se demuestra que en el sistema se forma la correspondiente especie reactiva de oxígeno [52,53].

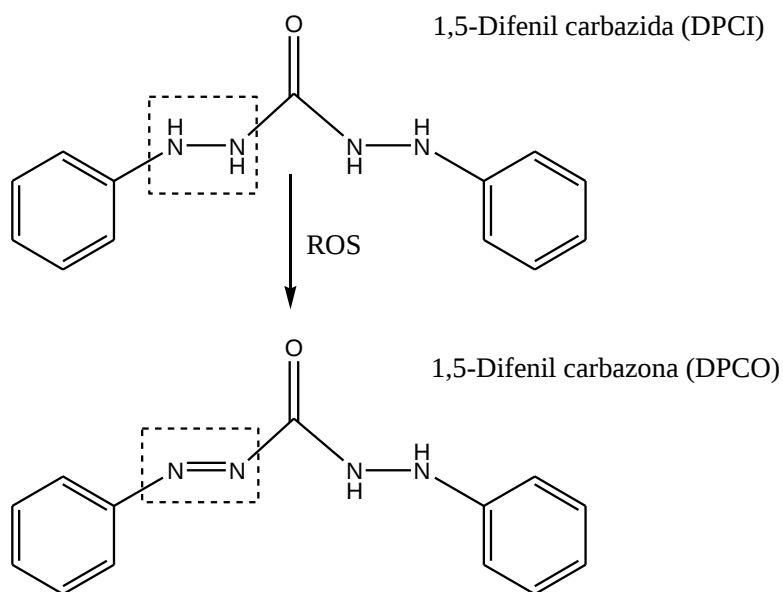


Figura 2. Esquema de oxidación de la DPCI por las especies reactivas de oxígeno.

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS

Para la reacción foto-Fenton se utilizó sulfato ferroso heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) como fuente de hierro, peróxido de hidrógeno (Riedel-de Haën al 30%) como iniciador de la reacción y resorcinol (98%; Acrös Organics). Las soluciones se ajustaron a sus respectivos pHs con H_2SO_4 o NaOH 0.05M. Para la determinación de los efectos de los iones inorgánicos se usó Na_2HPO_4 (Panreac), NaNO_3 (Mol Labs) y Na_2CO_3 (Carlo Erba) como fuente de carbonatos. La fase móvil para las determinaciones del resorcinol fue metanol grado HPLC (J.T. Baker). Tanto las muestras como la fase móvil para los análisis por HPLC fueron filtradas a través de membranas de PVDF con tamaño de poro de 0.45 μm y 13 mm de diámetro.

Tiras reactivas Merckoquant® (Merck) y sal de oxidosulfato de titanio preparada en el laboratorio, se usaron para cualificar y cuantificar el consumo de peróxido, respectivamente. El exceso de peróxido al final del proceso se eliminó adicionando sulfito de sodio anhidro (Panreac) para unos ensayos y catalasa de hígado bovino (Sigma-Aldrich) para otros. La determinación de Fe se realizó por absorción atómica utilizando estándar de 1000 ppm de hierro (Merck), ácido nítrico (65%; J.T. Baker) y agua desionizada (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25 °C). Para la cuantificación del TOC se utilizó ftalato ácido de potasio (Shimadzu) como estándar de carbono, ácido clorhídrico 2.0 M, agua desionizada y aire de alta pureza (20 % O_2 , 80 % N_2 y con contenido máximo de 1 ppm de HC, CO y CO_2) como gas de arrastre.

Para el seguimiento de los ácidos carboxílicos se prepararon soluciones patrón de los ácidos oxálico (J.T. Baker), maleico (Merck), succínico (Merck), fórmico (Merck) y acético (Merck). Como fase móvil se utilizó ácido sulfúrico 0.02 M (Fisher Scientific).

La determinación de las ROS se realizó utilizando 1,5-difenolcarbazida (Sigma-Aldrich), benceno (J.T. Baker) y tetracloruro de carbono (Merck). Los captadores selectivos adicionados para la identificación de las ROS fueron superóxido dismutasa (Sigma-Aldrich), L-histidina (Sigma-Aldrich) y vitamina C (Panreac).

4.2. INSTRUMENTOS DE LABORATORIO

La concentración de resorcinol fue medida utilizando cromatografía líquida en fase reversa con detección UV/VIS en un instrumento HPLC marca Shimadzu LC-2010 AHT con detección UV a 274 nm, equipado con una columna Agilent Technologies C18, de 250 y 4.6 mm de longitud y diámetro interno, respectivamente. La fase móvil fue metanol-agua (50:50 v/v) a un flujo de 1 mL/min en forma isocrática, a temperatura ambiente y con volumen de inyección de 20 µL. El método de calibración usado fue patrón externo en un rango de concentración de resorcinol entre 1.00 y 20.0 ppm.

La transformación completa hasta CO₂ y H₂O (mineralización) de la materia orgánica fue monitoreada mediante la cuantificación del TOC, en un equipo TOC-VCPH marca Shimadzu, equipado con un sistema de inyección automatizado y detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). El método de cuantificación usado fue patrón externo con una curva de calibración en un rango de concentración de carbono orgánico total entre 1.00 y 12.0 ppm.

El hierro total fue cuantificado por espectroscopía de absorción atómica utilizando la técnica de atomización de llama, en un equipo Perkin Elmer Analyst 100, con lámpara de cátodo hueco emitiendo la línea de resonancia de 248.3 nm. Se cuantificó con el método de patrón externo calibrándose en el rango de concentración entre 0.100 y 1.00 ppm de hierro.

El peróxido de hidrógeno se siguió cualitativamente con las tiras Merkoquant, en un rango de 0.50 a 25.0 ppm y cuantitativamente por espectrofotometría de absorción molecular con un espectrofotómetro UV-1700 marca Shimadzu a longitud de onda de 408 nm en celdas de cuarzo de 1.0 cm.

Los procesos foto-catalíticos fueron realizados en un mini-colector parabólico compuesto (reactor mCPC) de 100 mL diseñado en el laboratorio, el cual consiste en un tubo de vidrio pyrex (15.0, 3.2 y 3.6 cm de largo, diámetro interno y externo, respectivamente), colocado sobre una superficie reflectiva de aluminio anodizado. El mCPC fue introducido en un foto-reactor Suntest XLS+ Atlas con lámpara de xenón y filtros para simular la radiación solar entre 300 y 800 nm, y una potencia de irradiación constante de 500 W/m² (ver figura 3). Las soluciones fueron continuamente recirculadas a través del mCPC con ayuda de bombas de laboratorio a flujo de 0.5 L/min.

Los análisis de turbiedad se realizaron con un turbidímetro Hach 2100AN con lámpara de filamento de tungsteno y calibrado con kit Gelex® en un rango de 0 a 10.000 NTU.

El pH se midió con un pH-metro Thermo-Scientific Orion 3-Star de electrodo de vidrio previamente calibrado (*buffer* pH 4, 7 y 10).

El agua desionizada empleada en los ensayos se obtuvo de un equipo Purelab Classic Elga (18.2 MΩ.cm⁻² a 30 °C).

4.3. PROCESO FOTOCATALÍTICO

Se prepararon dos litros de solución de resorcinol (15.0 mg/L) con Fe (0.700 mg/L) a partir de soluciones madre de 1000 mg/L de hierro y de resorcinol y se ajustó el pH al valor deseado. Posteriormente, se trasvasaron a 2 reactores mCPC de recirculación continua con sistema de colección de radiación, se enciende el simulador de luz solar Suntest y para el inicio del proceso se adiciona peróxido de hidrógeno quedando inicialmente a 40.0 mg/L (Figura 3).

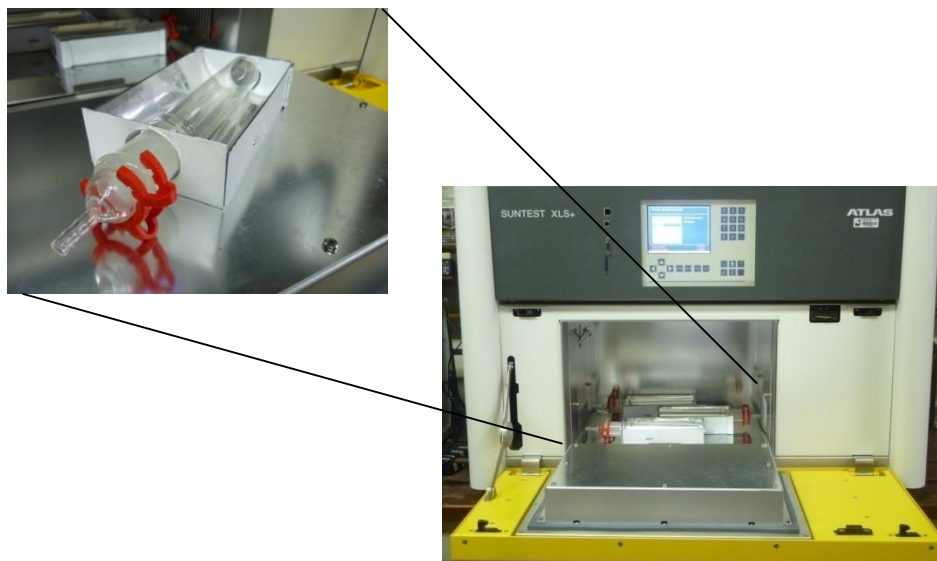


Figura 3. Reactor mCPC de recirculación con sistema de colección parabólico compuesto y simulador de radiación solar.

Para la evaluación del efecto de los iones inorgánicos las soluciones que contenían resorcinol y Fe^{2+} , dispuestas en el sistema fotocatalítico de la figura 3, fueron dopadas con soluciones de los aniones carbonato, nitrato y fosfato para que finalmente quedaran a 200.0 ppm, 10.0 ppm y 0.500 ppm, respectivamente. Luego el pH fue ajustado a 7.0 e inmediatamente se inició el proceso fotocatalítico.

El seguimiento de las ROS se realizó mediante la reacción entre 5.0 mL de la solución expuesta al proceso foto Fenton y 5.0 mL de 1,5-difenilcarbazida 3.00 mM. La identificación de las ROS se realizó preparando la solución inicial de Fe^{2+} y resorcinol con el respectivo captador (la concentración de SOD, His y Vit C fue de 8.00 mM cada una)

Todos los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados se compararon con los procesos que ocurren simultáneamente durante la reacción foto-Fenton, como el Fenton oscuro ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$), la fotólisis del peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$) y el efecto de Fe y Luz. Estos mostraron un aporte muy leve al proceso de degradación del resorcinol. Los muestreos se llevaron a cabo cada 30 minutos para los ensayos iniciados a pH 3.0 por un tiempo total de 2 h, y en intervalos de 1 h para los iniciados a pH 5, 6 y 7 con tiempos totales de 5, 6 y 7 horas, respectivamente.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Evolución de especies reactivas de oxígeno (ROS) durante la degradación de resorcinol

La figura 4 muestra la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton a pH 3.0, apreciando su total transformación y una alta mineralización (aproximadamente 90 %) al cabo de 2 horas de foto exposición. Así mismo, se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno característico de este proceso foto catalítico, indicando la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) como se aprecia en la curva de color rojo, que muestra un aumento en la absorbancia de la DPCO, producto de la oxidación de la DPCI por las ROS generadas en el proceso.

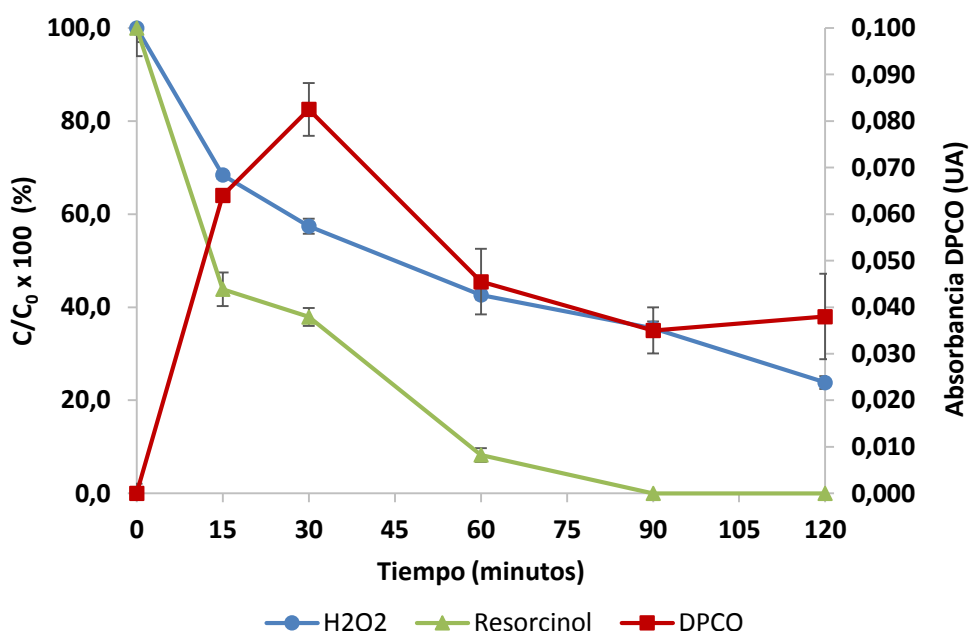


Figura 4. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de peróxido de hidrógeno durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H₂O₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 3.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

El aumento y posterior disminución de las ROS generadas durante la degradación de resorcinol se debe posiblemente a que, al iniciar la reacción foto-Fenton, la concentración de peróxido de hidrógeno es mayor, la cual a medida que avanza el proceso disminuye. Además la degradación paralela del resorcinol puede generar subproductos de degradación que acomplejan al hierro [54,55], haciendo que la producción de ROS sea menor, lo cual se evidencia después de 1 hora de fotocatalisis, donde el resorcinol se ha transformado casi completamente y se ha mineralizado cerca del 50 %, proporcionando una disponibilidad constante del hierro en solución y el peróxido de hidrógeno durante todo el proceso se encuentra en exceso.

La figura 5 muestra como la degradación del resorcinol mediante el proceso foto-Fenton llevado a cabo a pH 5.0, tiene similar tendencia al sistema fotocatalítico realizado a pH 3.0, diferenciándose en el tiempo en que se logra la máxima degradación de resorcinol y mineralización, que es mayor a pH 5.0. Este resultado se explica por la ralentización de la reacción foto-Fenton (Ec 1 y 2) debido principalmente por la disminución del hierro (II) soluble en el sistema [56,57], lo cual ocasiona que haya una menor producción de ROS, como se puede evidenciar en las absorbancias de la DPCO obtenida durante la degradación.

Así mismo, la degradación de resorcinol llevada a cabo a pH 6.0 demandó un mayor tiempo que el necesario a pH 5.0, como se puede ver comparando la figura 5 con la figura 6. La transformación total del resorcinol y la máxima mineralización se logró después de 4 y 6 horas de tratamiento, respectivamente.

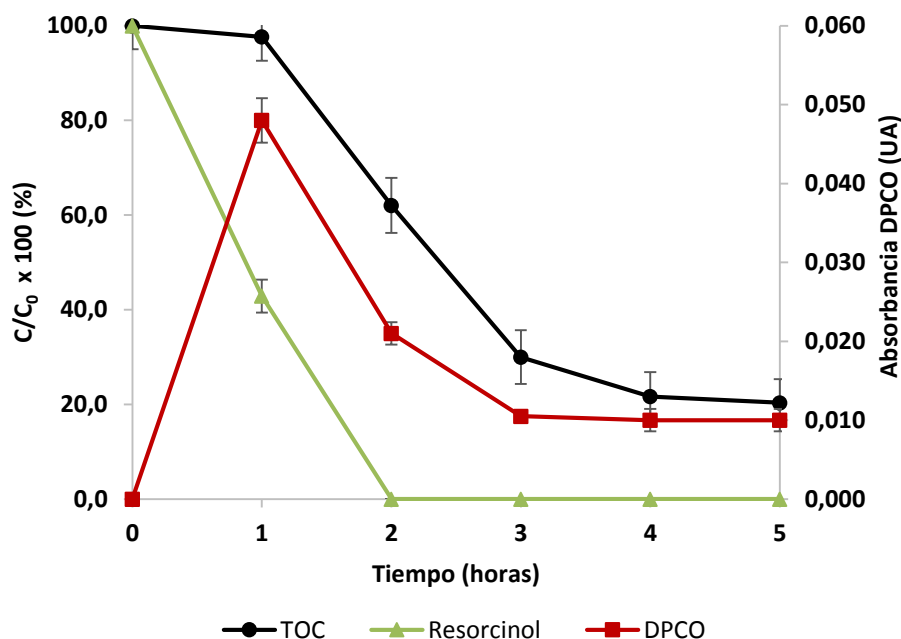


Figura 5. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de carbono orgánico total (TOC) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, Concentración inicial de H₂O₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 5.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Esto indica que el aumento del pH inicial en el proceso foto-Fenton afecta directamente la producción de especies reactivas de oxígeno, siguiendo un orden inversamente proporcional, a mayor pH inicial del sistema menor generación de ROS, por lo que se presenta una menor eficiencia en la degradación de materia orgánica. Lo anterior corrobora el efecto que tiene la concentración de iones hidroxilo, mostrando mayor interacción con el catalizador del proceso foto-Fenton, y disminuyendo las especies fotoactivas de hierro, principalmente $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [15,18].

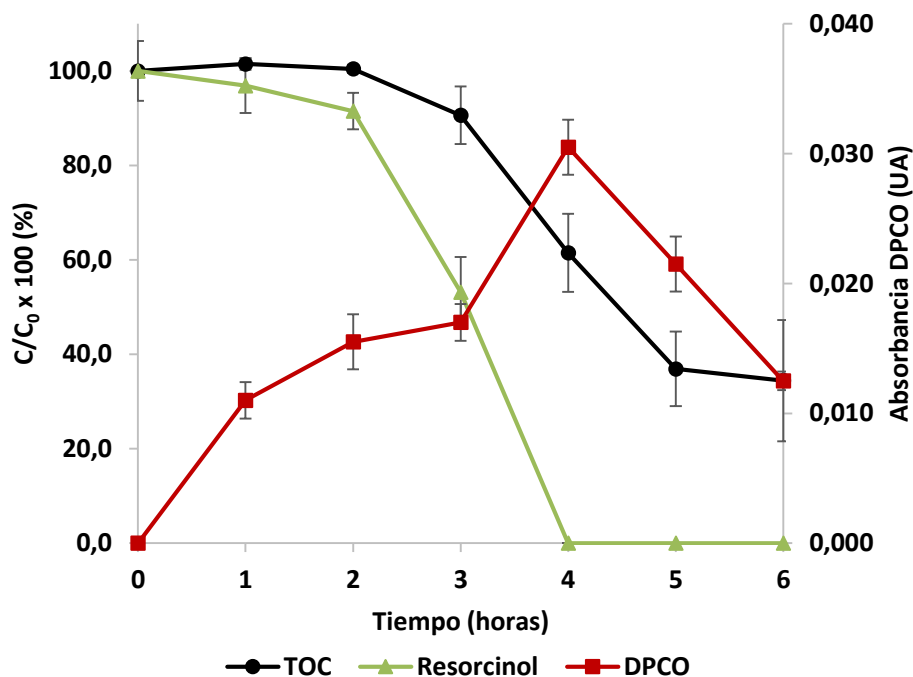


Figura 6. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de carbono orgánico total (TOC) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H₂O₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 6.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Realizando el seguimiento del pH durante las degradaciones del resorcinol utilizando el proceso foto-Fenton a las diferentes condiciones iniciales, se puede apreciar que este disminuye a medida que ocurre la degradación del resorcinol y su mineralización, esto se debe a la producción de especies intermediarias ácidas [58-62]. Posteriormente el pH aumenta ligeramente, como consecuencia de una mayor mineralización a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. En la figura 7 se observa que la mayor producción de ROS se presenta cuando el pH del medio es el menor de todo el proceso, confirmándose de esta forma la correlación existente entre el pH y la generación de las ROS.

Cuando se llevaron a cabo las degradaciones de resorcinol a un pH inicial de 3.0, la variación del pH no fue significativa, oscilando entre 2.8 y 3.1, ya que la cantidad de especies acidas generadas no eran suficientes y no eran ácidos fuertes (generalmente ácidos carboxílicos).

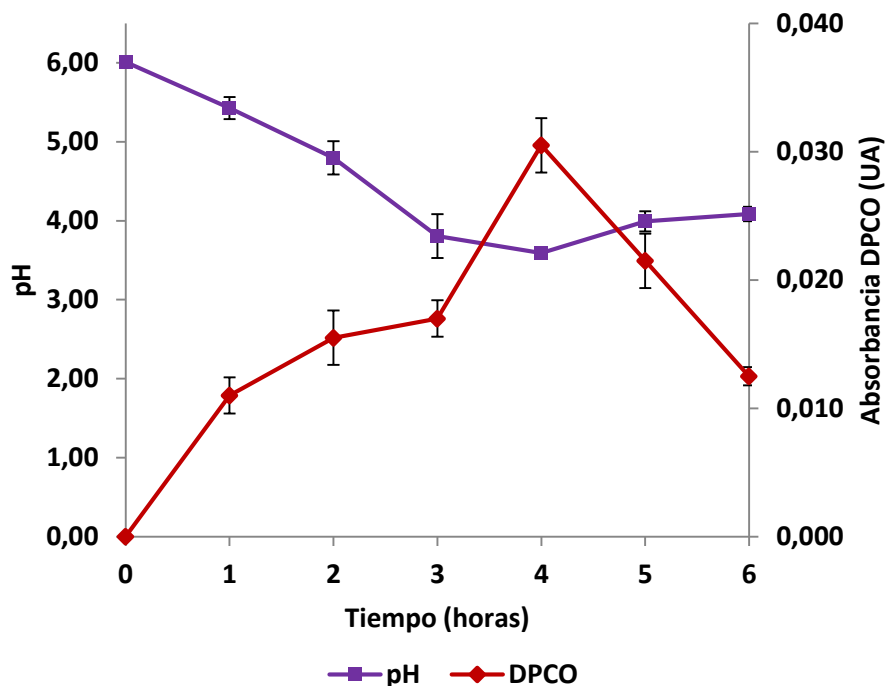


Figura 7. Variación del pH y generación de DPCO durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H_2O_2 = 40.0 mg/L, pH inicial = 6.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Los resultados obtenidos a pH 7.0 muestran la misma tendencia, salvo por los tiempos en los que ocurre la degradación del resorcinol, como se puede ver en la figura 8. Incluso después de 7 horas de fototratamiento, el resorcinol aún está presente.

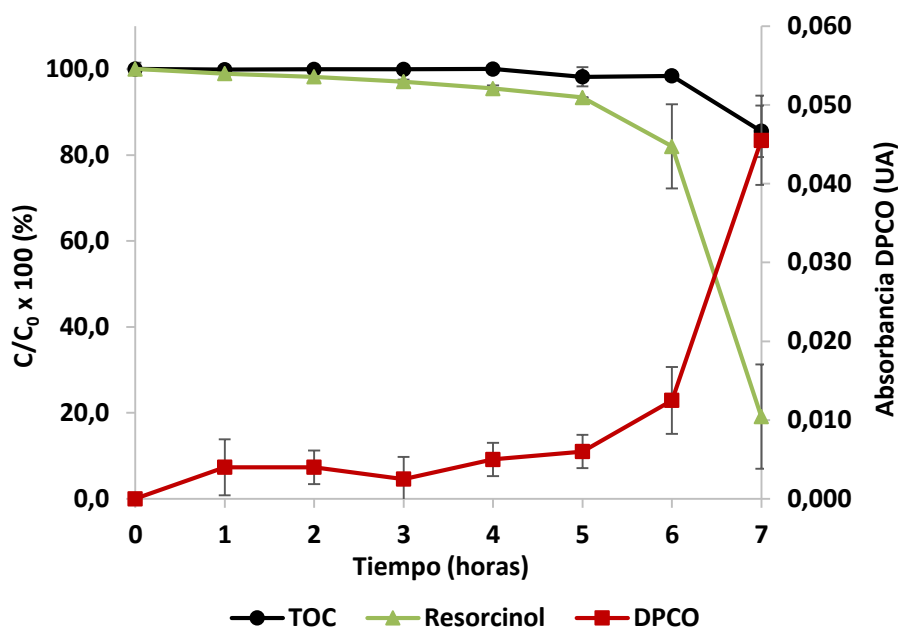


Figura 8. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de resorcinol y de carbono orgánico total (TOC) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H₂O₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 7.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

La figura 8 pone en evidencia el efecto significativo del pH inicial sobre el proceso foto-Fenton. Durante las primeras 5 horas no hay una degradación apreciable del resorcinol; así mismo, la generación de especies reactivas de oxígeno no muestra un incremento considerable. Solo después de este tiempo se logra un aumento notable en la absorbancia de la DPCO indicando una mayor cantidad de especies oxidantes. Este incremento se relaciona directamente con el consumo de peróxido de hidrógeno (figura 9 a), lo cual indica que la reacción de la Ec. 1 (pág. 9) se está llevando a cabo. De igual manera, el pH del medio disminuye a valores inferiores a 5.0 como se aprecia en la figura 9 (b), esto confirma que el proceso foto-Fenton a pH neutro presenta una etapa inicial lenta y posteriormente una etapa rápida. La primera etapa se caracteriza por una pequeña producción de ROS y la segunda por un aumento significativo de estas especies.

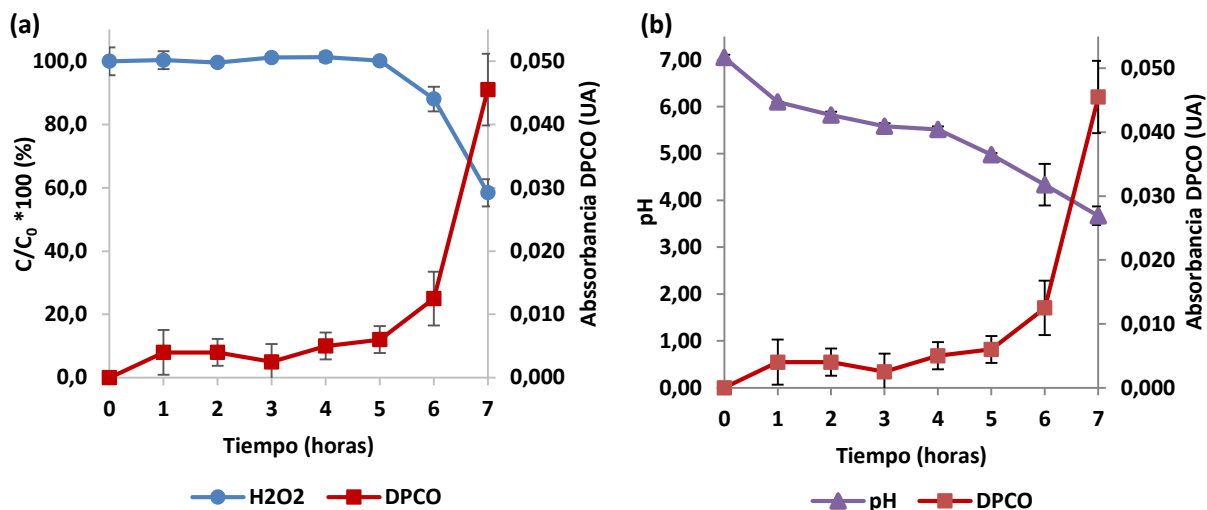


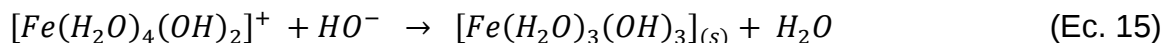
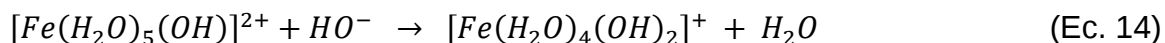
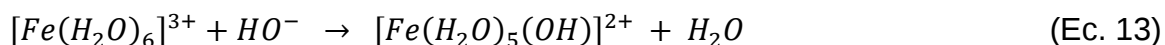
Figura 9. Comparación de la generación de DPCO con la variación porcentual de la concentración de peróxido de hidrógeno (a) y la variación del pH (b) durante el proceso foto-Fenton. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H₂O₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 7.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Tras analizar los resultados obtenidos con los sistemas a diferentes pHs, se puede confirmar que el proceso a pH 7.0 inicia con una degradación lenta del resorcinol ocasionada por la generación de bajas concentraciones de ROS. A medida que el proceso avanza, el pH disminuye como consecuencia de los subproductos de degradación [61], conllevado a que el proceso de degradación se acelere, y ocasionando una mayor producción de especies oxidantes. Bajo estas condiciones, el sistema foto-Fenton (Ec. 1 y 2) se ve favorecido por la mayor solubilidad del hierro, formándose en mayor cantidad las especies férricas fotoreducibles que activan el ciclo, produciendo cada vez más ROS para continuar con la oxidación del resorcinol.

Considerando los resultados obtenidos, se puede concluir que el parámetro que afecta significativamente la producción de ROS en el proceso foto-Fenton es la cantidad de hierro soluble (disponible) en el sistema, este a su vez depende directamente de la acidez del medio, que varía conforme avanza la degradación de materia orgánica natural.

5.2. Efecto del pH en la turbiedad de la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton

La figura 10 muestra la turbiedad de soluciones a 0.700 ppm de hierro y a diferentes valores de pH indicando que esta es mayor a medida que el pH del medio aumenta, probablemente debido a la precipitación de los respectivos hidróxidos (Ec. 12-15) [63,64]. A medida que la concentración de hierro aumenta, la cantidad de coloides formados a pH cercanos al neutro es mayor y, al transcurrir aproximadamente 1 hora, la sedimentación de estas especies se manifiesta por la formación de un precipitado marrón.



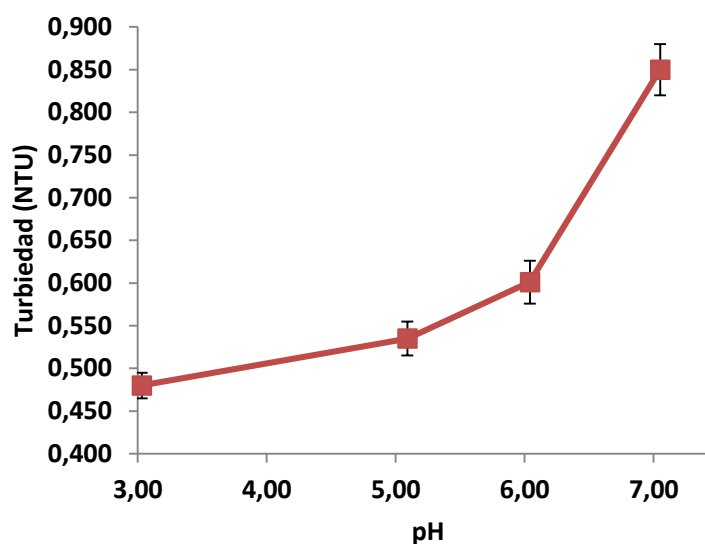


Figura 10. Turbiedad de soluciones de hierro preparadas a 0.700 mg/L a diferentes valores de pH del medio.

Este fenómeno influye principalmente en dos aspectos para la generación de ROS en el proceso foto-Fenton: primero, una mayor turbiedad a pH neutro indica que la cantidad de hierro soluble es menor, ocasionando que la reacción 1 se termine rápidamente, y segundo, una mayor turbiedad ocasiona dispersión de la radiación, lo cual hace que la eficiencia cuántica del sistema fotocatalítico disminuya. Este es un factor clave para que el ciclo foto-Fenton se active regenerando el Fe^{2+} (Ec. 2) [64,65].

Durante la degradación de resorcinol se monitoreó la turbiedad de la solución a diferentes tiempos de exposición, como se muestra en la figura 11. El proceso inicia a pH 7.0 con una turbiedad alta en contraste a la medida a pH 3.0, la turbiedad del sistema disminuye con el tiempo de exposición a la radiación del sistema, debido a que el pH del medio decrece. Esto confirma que el hierro en el proceso foto-Fenton a pH neutro inicia en forma coloidal y, a medida que ocurre la degradación del resorcinol, el hierro se solubiliza generando más producción de ROS, razón por la cual hay una mayor degradación al cabo de 5 horas de reacción.

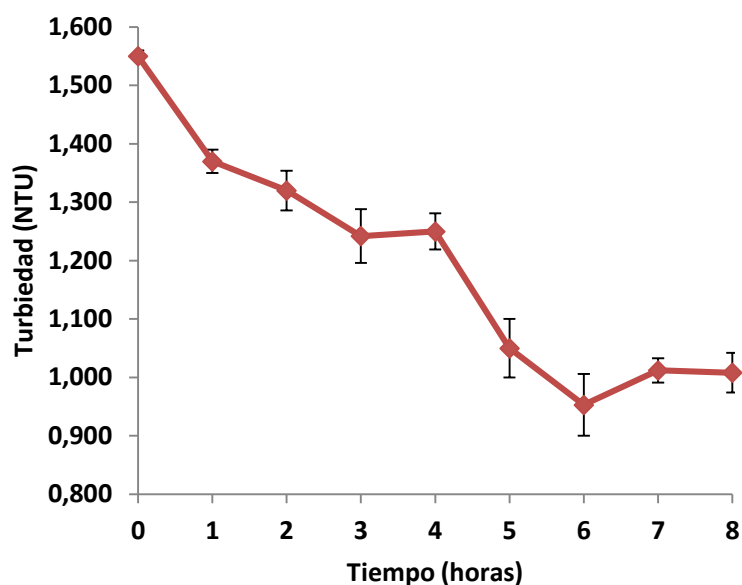


Figura 11. Evolución de la turbiedad en el proceso foto-Fenton durante la degradación de resorcinol a pH neutro. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H_2O_2 = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Comparando los valores de turbiedad de la figura 10 para un pH neutro con el valor inicial de la figura 11, se puede apreciar que la presencia de resorcinol en el sistema aumenta la turbiedad de la solución. Este efecto se da posiblemente por la complejación de tipo biresorcinol entre el Fe^{2+} y el anillo bencénico del resorcinol, ocasionando un cambio leve en el color de la solución, aumentando los valores de las lecturas de turbiedad [66]. Esto sugiere que la disminución en la turbiedad a media que avanza el proceso fotocatalítico, se debe a dos factores: 1) la transformación del resorcinol y 2) la solubilización del hierro, disminuyendo la cantidad de coloides en el proceso, como consecuencia del aumento de la acidez durante el proceso de degradación. Posteriormente, el ligero incremento en la turbiedad transcurridas 6 horas de reacción se presenta probablemente por la formación de complejos orgánicos de hierro, por ejemplo: Fe-oxalato y Fe-acetato [67-69].

Este efecto en la turbiedad indica que el proceso foto-Fenton a pH neutro inicia en un estado heterogéneo donde el hierro principalmente se encuentra sólido en forma coloidal y posteriormente el sistema se convierte en homogéneo tras la solubilización del hierro asociada con la disminución del pH producto de la transformación del resorcinol [70].

5.3. Identificación de ácidos carboxílicos en la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton

La figura 12 muestra un cromatograma de las especies ácidas identificadas tras la degradación del resorcinol mediante el proceso foto-Fenton, que incluye el ácido oxálico (pKa 1.27 y 4.27), maleico (pKa 1.84 y 6.07), succínico (pKa 4.21 y 5.63), fórmico (pKa 3.74) y acético (pKa 4.76). A la formación de estos ácidos orgánicos se les atribuye en gran medida la disminución del pH durante la degradación de resorcinol realizada en medio neutro. Estos ácidos carboxílicos favorecen la solubilización del Fe por la formación de complejos férricos o ferrosos [71,72] disminuyendo la turbiedad del sistema como se discutió anteriormente.

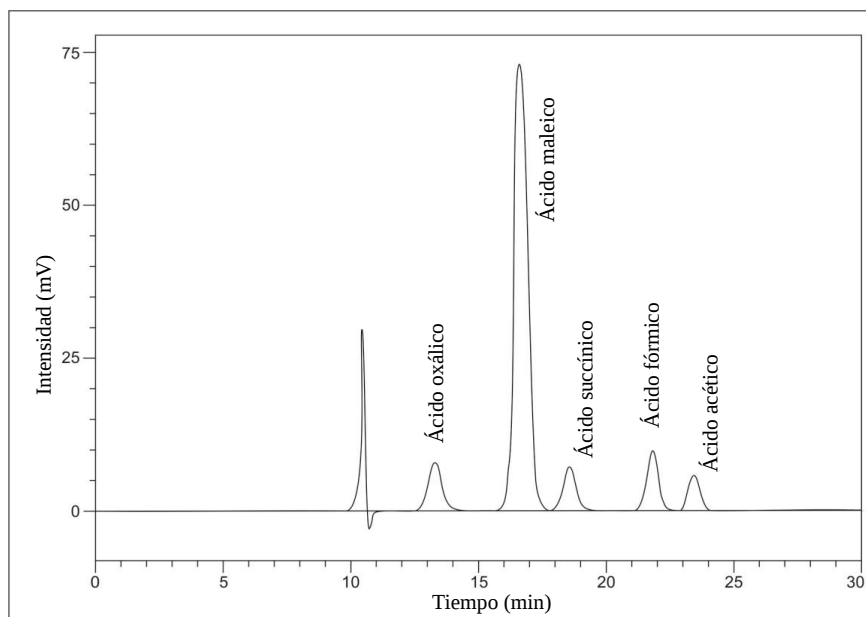


Figura 12. Cromatograma de los subproductos ácidos identificados durante la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton al cabo de 5 horas reacción. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H₂O₂ = 40.0 mg/L, pH inicial = 7.00 y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Para el sistema a pH inicial neutro el ácido carboxílico que alcanzó a formarse en una concentración superior a los demás, fue el ácido acético (ver figura 13). A este ácido se le atribuye el mayor aporte en la disminución del pH. Adicionalmente, su presencia en el proceso sugiere la formación predominante del complejo hierro-acetato, el cual es soluble en medio acuoso y presenta fotoactividad durante el proceso de degradación de resorcinol. Lo anterior favorece la fotoreducción del Fe, incrementando así la cantidad de ROS generadas durante el proceso fotocatalítico [68,73]. Por otro lado, en el sistema a pH inicial 3.0 solo se identificaron el ácido oxálico y succínico, este último se encontró en mayor cantidad con una concentración de 0.01 mM después de 2 horas de tratamiento, lo cual sugiere que en el proceso fotocatalítico los mecanismos de degradación para el resorcinol son dependientes del pH inicial, posiblemente porque los procesos iniciales son diferentes. A pH 3.0 el sistema foto-Fenton es homogéneo donde las especies de hierro formadas y subproductos de degradación son favorecidas por la acidez, mientras que a pH inicial 7.0, el proceso es principalmente heterogéneo generando subproductos diferentes, entre ellos ácidos carboxílicos con mayor pK_a .

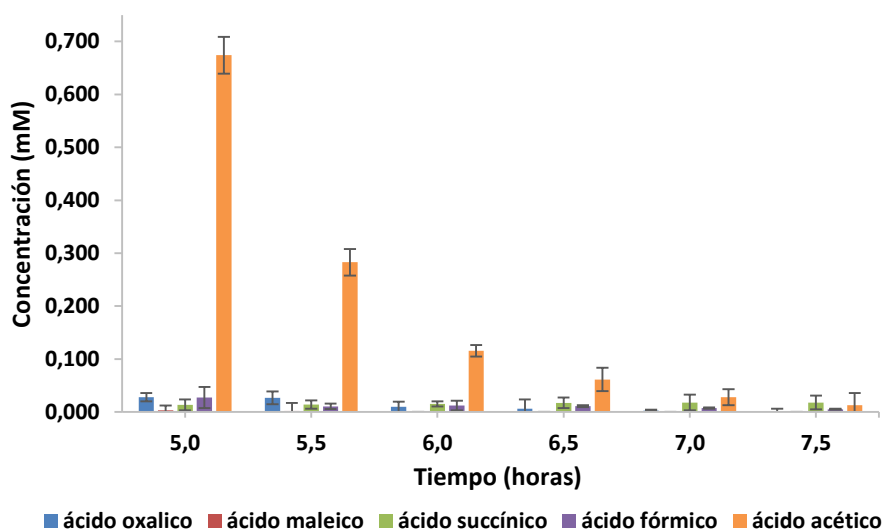


Figura 13. Variación de la concentración de los ácidos carboxílicos identificados durante la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton a pH inicial 7.00. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H_2O_2 = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

5.4. Identificación de las especies reactivas de oxígeno ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $^1\text{O}_2$) en la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton a pH 3.0 y 7.0

La figura 14 muestra la evolución de las especies reactivas de oxígeno identificadas indirectamente durante la degradación de resorcinol a pH 3.0. Para esto se utilizó como agentes captadores selectivos la L-Histidina para el $^1\text{O}_2$ (oxígeno singulete), superóxido dismutasa para $\text{O}_2^{\cdot-}$ (radical superóxido) y vitamina C para captar otras ROS, principalmente el radical hidroxilo. La absorbancia de la DPCO de las soluciones fototratadas en ausencia del captador y las resultantes con la adición de la L-Histidina y la superóxido dismutasa no muestran resultados significativamente diferentes, indicando que durante la degradación de resorcinol a pH 3.0 el aporte de las especies $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $^1\text{O}_2$ es mínima comparada con la generación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Por lo tanto, la oxidación del resorcinol se debe solo a la especie $\cdot\text{OH}$, ya que es la única ROS que se genera durante todo el proceso, lo cual se verificó utilizando la vitamina C como captador, dando como resultado la no oxidación de la 1,5-difenilcarbazida a DPCO.

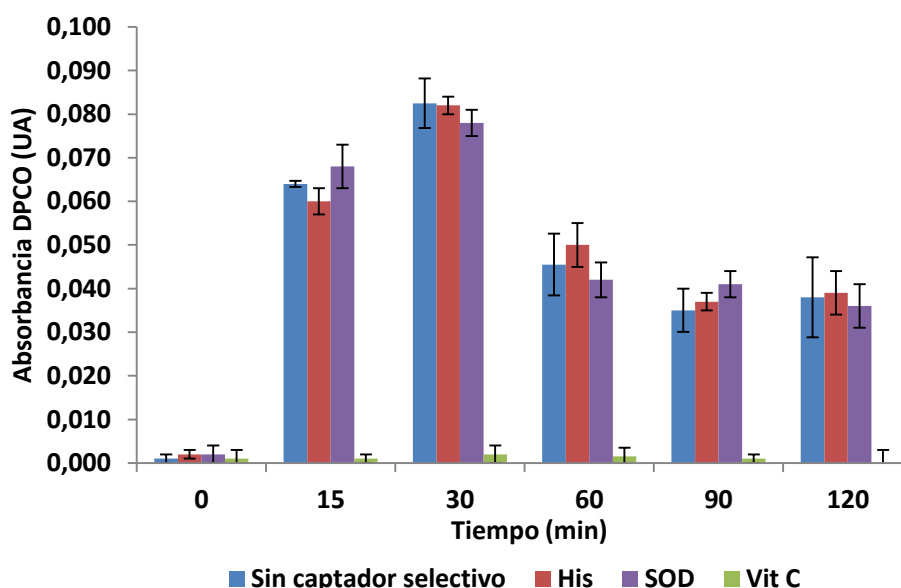


Figura 14. Identificación de especies reactivas de oxígeno en el proceso foto-Fenton durante la degradación de resorcinol a pH inicial 3.00. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H_2O_2 = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Lo anterior evidencia que en el proceso foto-Fenton a pH ácido priman las reacciones descritas por las ecuaciones 1 y 2, produciendo el radical hidroxilo, y no las reacciones alternas como la descrita por la ecuación 5.

En la figura 15 se puede ver que, al igual que a pH 3.0, las especies $O_2^{\cdot-}$ y 1O_2 no tienen un aporte significativo. Sin embargo, cuando se realiza la medición de la absorbancia de la DPCO utilizando la vitamina C como agente captador, se aprecia una absorbancia significativa al cabo de 6 horas de fotocátalisis y posterior aumento durante la hora siguiente, lo cual sugiere que, en esas condiciones, además del radical $\cdot OH$ se generan otras especies oxidantes diferentes al $O_2^{\cdot-}$ y 1O_2 , posiblemente radicales orgánicos producto de la transformación final del resorcinol.

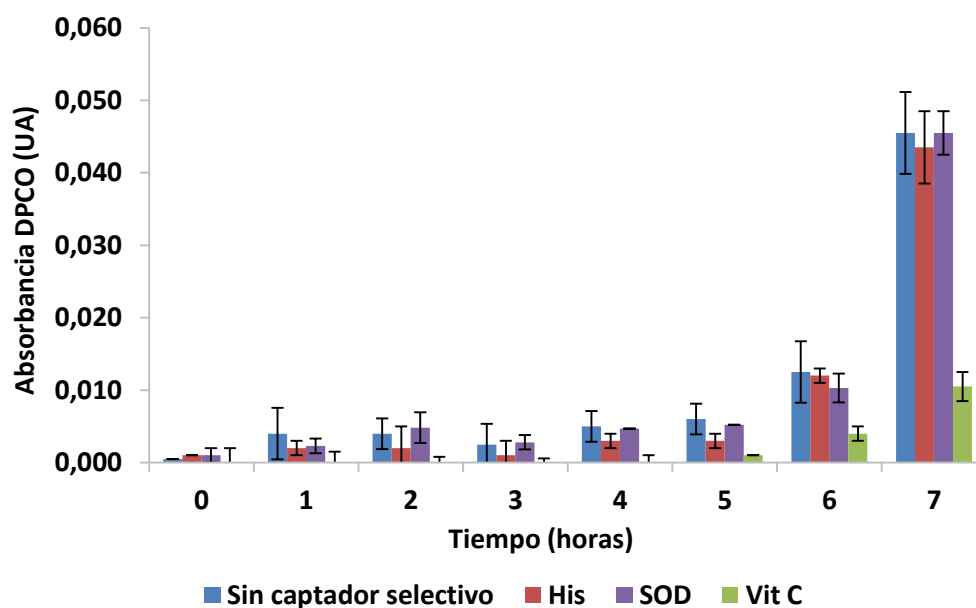


Figura 15. Identificación de especies reactivas de oxígeno en el proceso foto-Fenton durante la degradación de resorcinol a pH inicial 7.00. Concentración inicial de Fe = 0.700 mg/L, concentración inicial de H_2O_2 = 40.0 mg/L y concentración inicial de resorcinol = 15.0 mg/L.

Algunos autores han reportado la formación de radicales orgánicos como subproductos de degradación de la MON que son especies oxidantes que favorecen la degradación del resorcinol a pH 7.0 [74]. Los resultados indican que estas especies orgánicas se presentan principalmente cuando el proceso foto-Fenton inicia a pH cercano al neutro, lo que sugiere que la generación de especies oxidantes en el proceso foto-Fenton es diferente cuando se trabaja a pH cercano al neutro que cuando el pH del medio es 3.0. Lo anterior soporta lo discutido en la sección 5.2 donde se manifiesta que a pH inicial 7.0 el avance del proceso fotocatalítico se da en dos etapas, diferente al proceso iniciado a pH 3.0 en el cual se mantiene la fase homogénea.

5.5. Efecto de los iones inorgánicos (CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) en la generación de ROS durante el proceso foto-Fenton a pH neutro

La Figura 16 ilustra la evolución indirecta de las ROS durante la reacción foto-Fenton en presencia de iones nitrato (10.0 ppm), fosfato (0.500 ppm) y carbonato (200.0 ppm), concentraciones que corresponden a los niveles máximos permitidos en una fuente de agua natural, comparado con el sistema en ausencia de estos aniones. La presencia de estos iones en las degradaciones realizadas disminuye la absorbancia de la DPCO, sugiriendo un efecto inhibitorio de estos iones inorgánicos en la generación de las ROS.

Estos resultados son coherentes con los perfiles de degradación de resorcinol mostrados en la figura 17, donde se confirma que la presencia de estos iones disminuye la velocidad de degradación del resorcinol al igual que la mineralización (inferior al 15 %), siendo el ion carbonato el que mayor efecto inhibitorio muestra.

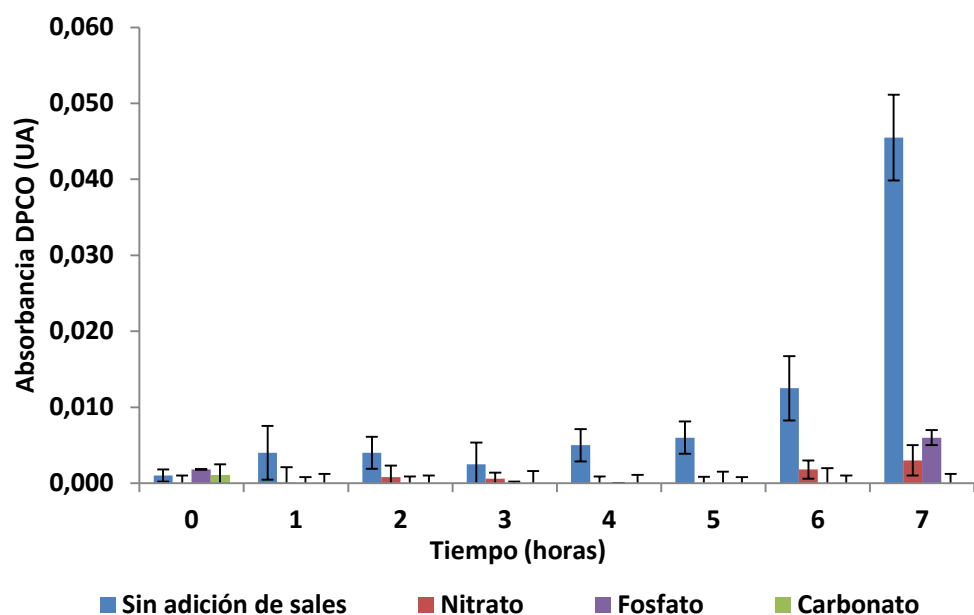


Figura 16. Variación de especies reactivas de oxígeno en el proceso foto-Fenton neutro durante la degradación de resorcinol en presencia de iones inorgánicos. Concentraciones iniciales: Fe = 0.700 mg/L, H₂O₂ = 40.0 mg/L, resorcinol = 15.0 mg/L, CO₃²⁻ = 200.0 mg/L, NO₃⁻ = 10.0 mg/L y PO₄³⁻ = 0.500 mg/L.

Este efecto negativo del ion carbonato se aprecia tanto en la figura 16 como en la figura 17, explicado por la capacidad amortiguadora de pH que tiene el sistema CO₃²⁻/HCO₃⁻ que impide que el pH disminuya, lo que conlleva a que el proceso fotocatalítico se conserve en fase heterogénea. Adicionalmente, los aniones bicarbonato (HCO₃⁻) y carbonato (CO₃²⁻) reaccionan con •OH (Ec. 16 y 17), produciendo radical anión carbonato (CO₃^{•-}), motivo por el cual han sido definidos como inhibidores de la reacción foto-Fenton [42,75].



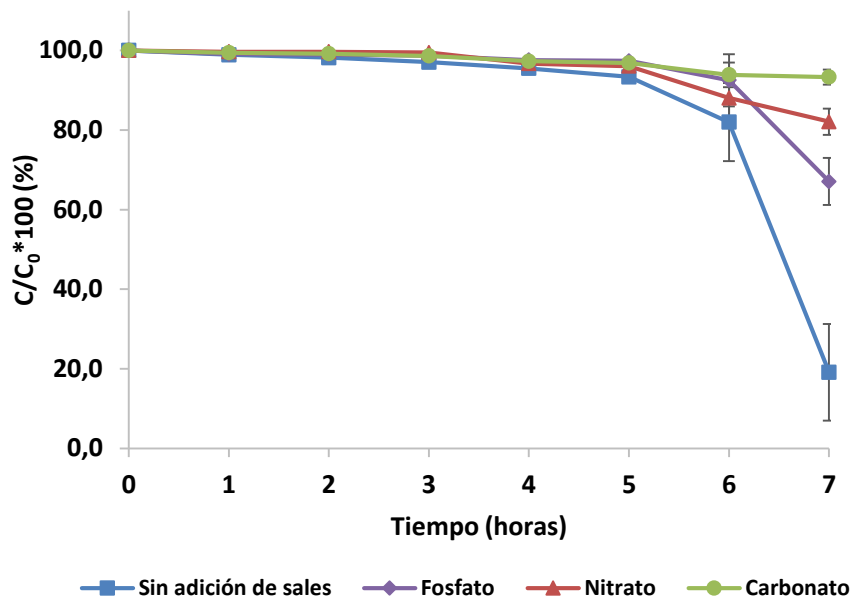


Figura 17. Degradación de resorcinol durante el proceso foto-Fenton neutro en presencia de iones inorgánicos. Concentraciones iniciales: Fe = 0.700 mg/L, H₂O₂ = 40.0 mg/L, resorcinol = 15.0 mg/L, CO₃²⁻ = 200.0 mg/L, NO₃⁻ = 10.0 mg/L y PO₄³⁻ = 0.500 mg/L.

Los iones fosfato pueden formar complejos que inhiben la capacidad del hierro para realizar los procesos de óxido-reducción planteados en el proceso foto-Fenton, disminuyendo el hierro libre por la presencia de la especie H₂PO₄⁻ (Ec. 18 y 19) [76,77], conllevando a la disminución de la cantidad de radicales hidroxilo disponibles para oxidar el resorcinol. Además, la inhibición observada en la figura 17 para el ion fosfato, también se le puede atribuir a la ligera regulación del pH por este ion, alcanzando un pH de 5.9 al finalizar el tratamiento.



La presencia de iones NO_3^- muestra una menor degradación de resorcinol, comparada con la obtenida en ausencia de estos. Este resultado se atribuye al efecto de apantallamiento de radiación UV-Vis que tiene el ion nitrato para la formación de NO_2^- (Ec. 20) [43,44], ocasionando un menor rendimiento cuántico de la reacción foto-Fenton, disminuyendo el proceso de fotólisis del contaminante. Además, la producción de iones NO_2^- en el sistema disminuye la cantidad de radicales hidroxilo generando una especie de menor potencial de oxidación (Ec. 21) [78,79].



Finalmente, la identificación de las especies reactivas de oxígeno realizadas durante las degradaciones en presencia de los iones inorgánicos a pH inicial 7.0, arrojaron resultados similares a los obtenidos en ausencia de agentes captadores selectivos, lo que confirma una vez más que la principal ROS presente en el sistema foto-Fenton durante la degradación de resorcinol es el radical $\cdot\text{OH}$.

6. CONCLUSIONES

La generación de especies reactivas de oxígeno durante el proceso foto-Fenton, se encuentra directamente relacionada con el pH del sistema fotocatalítico, presentándose en menor cantidad cuando se trabaja a pHs cercanos al neutro, debido a la poca disponibilidad de hierro en solución.

La degradación de resorcinol utilizando el proceso foto-Fenton se debe principalmente al radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$, independientemente del pH inicial del proceso, cuya concentración es mayor a pH ácido.

El proceso foto-Fenton iniciado a pH neutro presenta dos etapas: la primera es heterogénea por la presencia del hierro coloidal, con producción lenta de ROS, en contraste con la segunda etapa que es homogénea, y que se presenta cuando el pH es menor. Por lo anterior, la degradación inicial de resorcinol se atribuye al aporte del foto-Fenton heterogéneo (lento). Sin embargo, la contribución del foto-Fenton homogéneo aumenta progresivamente, siendo este el principal responsable de la degradación.

La principal especie oxidante durante el proceso foto-Fenton iniciado a pH 3.0 y 7.0 es el radical $\cdot\text{OH}$, sin embargo, en el sistema a pH inicial 7.0 se evidencia la presencia de otras especies radicalarias con menor poder oxidante, no identificadas cuando el pH inicial es 3.0.

La generación de subproductos ácidos, como consecuencia de la degradación del resorcinol mediante el proceso foto-Fenton, disminuye el pH del medio, favoreciéndose la producción de ROS y, por lo tanto, la degradación de resorcinol. Se detectaron los ácidos oxálico, maleico, succínico, fórmico y acético dentro del proceso de mineralización, encontrándose en mayor concentración el ácido acético cuando el proceso se inicia a pH 7.0, y ácido succínico cuando el sistema se inicia a pH 3.0.

La presencia de los iones inorgánicos carbonato, nitrato y fosfato inhibe la generación del radical hidroxilo durante el proceso fotocatalítico, siendo el ion carbonato el que presenta mayor efecto negativo.

7. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo para la degradación de resorcinol mediante el proceso foto-Fenton a pH cercanos al neutro y concentración baja del catalizador, se recomienda estudiar de manera sistemática la formación de especies orgánicas intermediarias durante el proceso fotocatalítico, con el fin de conocer plenamente su mecanismo.

Es necesario conocer el efecto que pueden tener otros iones inorgánicos comúnmente presentes en las matrices de agua de fuentes naturales, por ejemplo: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Cl^- . Para lo anterior, se recomienda realizar diversos ensayos donde se varíen los niveles de concentración de estos iones y pHs cercanos a 7.0.

En este trabajo se identificó que la principal limitante del proceso foto-Fenton a pH 7.0 es la baja disponibilidad de hierro soluble. Por lo tanto, se sugiere realizar estudios de posibles quelatos de hierro que permitan mayor disponibilidad del catalizador a pH cercano al neutro, favoreciendo un sistema homogéneo durante el proceso fotocatalítico.

8. REFERENCIAS

1. Magureanu M, Bogdan N, Parvulescu V., Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research* (2015). 81, 124-136.
2. Barndöck H, Cortijo L, Hermosilla D, Negro C, Blanco A., Removal of 1,4-dioxane from industrial wastewaters: Routes of decomposition under different operational conditions to determine the ozone oxidation capacity. *Journal of Hazardous Materials* (2014). 280, 340–347.
3. Kim S, Cho J, Kim I, Vanderford B, Snyder S., Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* (2007). 41, 1013–1021.
4. Audenaert W, Callewaert M, Nopens I, Cromphout J, Vanhoucke R, Dumoulin A, Dejana P, Van Hulle S., Full-scale modelling of an ozone reactor for drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal* (2010). 157, 551–557.
5. Wang G, Deng Y, Lin T.F., Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. *Science of the Total Environment* (2007). 387, 86–95.
6. Moncayo-Lasso A, Pulgarin C, Benítez 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, 4125-4132.
7. Rincon A, Pulgarin C., Fe^{3+} and TiO_2 solar-light-assisted inactivation of *E. coli* at field scale: Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water. *Catalysis Today* (2007). 122, 128-136.
8. Li Q, Page M, Marinas B, Shang S., Treatment of Coliphage MS2 with Palladium-Modified Nitrogen-Doped Titanium Oxide Photocatalyst Illuminated by Visible Light. *Environmental Science & Technology* (2008). 42, 6148-6153.
9. González L, Mazille F, Benítez N, Pulgarin C., Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2011). 217, 201-206.
10. McGuigana K, Conroya R, Moslerb H, Preezc M, Ubomba-Jaswac E, Ibañez P., Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. *Journal of Hazardous Materials* (2012). 235– 236, 29– 46.
11. Fisher M, Iriarte M, Nelson K., Solar water disinfection (SODIS) of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp., and MS2 coliphage: Effects of additives and alternative container materials. *Water Research* (2012). 46, 1745-1754.
12. Chong M, Jin B, Chow C, Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* (2010). 44, 2997-3027.
13. Moncayo-Lasso A, Torres-Palma R, Kiwi j, Benitez N, Pulgarin C., Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, *Applied Catalysis B: Environmental* (2008). 84, 577–583.
14. González L, Hoyos D, Benítez N, Pulgarin C., New Fe-immobilized natural bentonite plate used as photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation, *Chemosphere* (2011). 82, 1185–1189.

15. 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. ISBN 987-43-3809-1, 2001.
16. Mahamuni N, Adewuyi Y., Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry* (2010). 17, 990–1003.
17. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* (1999). 53, 51–59.
18. Malato S, Fernandez-Ibáñez P, Maldonado M.I., Blanco J, Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends., *Catalysis Today* (2009). 147, 1–59.
19. 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.
20. Moncayo Lasso, A. Tesis doctoral: Estudio de la viabilidad del uso de procesos Helio-fotocatalíticos en la desinfección y la eliminación de sustancias orgánicas para la obtención de agua potable, Universidad del Valle, Cali-Colombia (2008).
21. Perez-Moya M, Graells M, J. del Valle L, Centelles E, Mansilla H., Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring, *Catalysis Today* (2007). 124, 163–171.
22. Wen S. Ku, Li N. Wu., Fenton degradation of 4-chlorophenol contaminated water promoted by solar irradiation, *Solar Energy* (2010). 84, 59–65.
23. Abdessalem A, Bellakhal N, Oturan N, Dachraoui M, Oturan M., Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination* (2010). 250, 450–455
24. Huston P, Pignatello J.J., Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Research* (1999). 33, 1238–1246.
25. Lu M, Zhang Z, Qiao W, Wei X, Guan Y, Ma Q., Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation, *Bioresource Technology* (2010). 101, 2106–2113
26. Durán A, Monteagudo J.M, Carnicer A, Ruiz-Murillo M., Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant, *Desalination* (2011). 270, 124–129.
27. Yapinga Z, Jiangyong H, Hongbin C., Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst-FeOOH/resin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2010). 212, 94–100.
28. Gumy D, Fernandez-Ibanez P, Malato S, Pulgarin C, Enea O, Kiwi J., Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysis for the photo-Fenton degradation of orange II under solar irradiation. *Catalysis. Today* (2005). 101, 375–382.
29. Chihhao Fan, Lo Tsui, Ming-Chu Liao., Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment, *Chemosphere* (2011). 82, 229–236.

30. Vermilyea A, Voelker B., Photo-Fenton Reaction at Near Neutral pH, *Environmental Science & Technology* (2009). 43, 6927-6933.
31. Changha Lee, Jeyong Yoon., Determination of quantum yields for the photolysis of Fe(III)-hydroxo complexes in aqueous solution using a novel kinetic method, *Chemosphere* (2004). 57,1449–1458
32. Nichela D, Haddou M, Benoit-Marquié F, Maurette MT, Oliveros E, GarcíaEinschlag F., Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by Fenton-like and photo-Fenton techniques: A comparative study, *Applied Catalysis B: Environmental* (2010). 98, 171–179.
33. Vilar V, Capelo S, Silva T, Boaventura R., Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs, *Catalysis Today* (2011). 161, 228–234.
34. Klammerth N, Gernjak W, Malato S, Agüera A, Lendl B., Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway, *Water Research* (2009). 43, 44–449.
35. Trovo A, PupoNogueira R, Agüera A, Fernandez-Alba A, Malato S., Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process e Chemical and toxicological assessment, *Water Research* (2011). 45, 1394 -1402.
36. Calza P, Sakkas V.A, Villioti A, Massolino C, Boti V, Pelizzetti E, Albanis T., Multivariate experimental design for the photocatalytic degradation of Imipramine Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products, *Applied Catalysis B: Environmental* (2008). 84, 379–388.
37. Soler J, Garcia-Ripoll A, Hayek N, Miro P, Vicente R, Arques A, Amat A.M., Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides, *Water Research* (2009). 43, 4441–4450.
38. Gomathi Devi L, AnanthaRaju K.S, Girish Kumar S, EraiahRajashekhar K., Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2011). 42, 341–349.
39. Machulek A, Moraes J, Okano L, Silverio C, Quina F., Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process, *Photochemical & Photobiological* (2009). 8, 985-991.
40. Tercero L, Neamtu M, Frimmel F., The effect of nitrate, Fe(III) and bicarbonate on the degradation of bisphenol A by simulated solar UV-irradiation. *Water Research* (2007). 41, 4479 – 4487.
41. Gomathi L, Kumar S, Mohan K, Munikrishnappa C., Effect of various inorganic anions on the degradation of Congo Red, a diazo dye, by the photo-assisted Fenton process using zero-valent metallic iron as a catalyst. *Desalination and Water Treatment* (2009), 4, 294-305.
42. Augusto O, 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, 841–859.
43. Kirsch M, Korth H, Wensing A, Sustmann R, de Groota H., Product formation and kinetic simulations in the pH range 1–14 account for a free-radical mechanism of

- peroxynitrite decomposition. *Archives of Biochemistry and Biophysics* (2003). 418, 133–150.
44. Mack J, Bolton J., Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (1999). 128, 1–13.
 45. Rincón A, Pulgarin C., Solar Photolytic and Photocatalytic Disinfection of Water at Laboratory and Field Scale. Effect of the Chemical Composition of Water and Study of the Postirradiation Events, *Journal of Solar Energy Engineering* (2007). 129, 100–110.
 46. Oller I, Gernjak W, Maldonado M, Fernández P, Blanco J, Sánchez J, Malato S., Photocatalytic treatment of dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scale. *Environmental Chemistry Letters* (2005). 3, 118–121.
 47. Mattila H, Khorobrykh S, Havurinne V, Tyystjärvi E., Reactive oxygen species: Reactions and detection from photosynthetic tissues. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* (2015). 152, 176–214.
 48. Hong H, Krause H, Sohn S, Baik T, Park J, Shin S, Park C, Song D., In situ measurement of superoxide and hydroxyl radicals by frequency mixing detection technique. *Analytical Biochemistry* (2014). 447, 141–145.
 49. Price M, Reiners J, Santiago A, Kessel D., Monitoring Singlet Oxygen and Hydroxyl Radical Formation with Fluorescent Probes During Photodynamic Therapy. *Photochem Photobiol* (2009). 85, 1177–1181.
 50. Gomes A, Fernandes E, Lima J., Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. *J. Biochem. Biophys. Methods* (2005). 65, 45–80.
 51. Baba Y, Yatagai T, Harada T, Kawase Y., Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. *Chemical Engineering Journal* (2015). 277, 229–241.
 52. Guo Y, Cheng C, Wang J, Wang Z, Jin X, Li K, Kanga P, Gao J., Detection of reactive oxygen species (ROS) generated by TiO₂(R), TiO₂(R/A) and TiO₂(A) under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials* (2011). 192, 786–793.
 53. Wang J, Guo Y, Liu B, Jin X, Liu L, Xu R, Kong Y, Wang B., Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes. *Ultrasonics Sonochemistry* (2011). 18, 177–183.
 54. Vilgé-Ritter A, Rose J, Masion A, Bottero J.Y, Lainé J.M., Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-salts and natural organic matter, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1999). 147, 297–308.
 55. Karlsson T, Persson P., Coordination chemistry and hydrolysis of Fe(III) in a peat humic acid studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* (2010). 74, 30–40.
 56. 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.
 57. García-Casal M, Layrisse M., The effect of change in pH on the solubility of iron bis-glycinate chelate and other iron compounds. *Arch Latinoam Nutr* (2001). 51, 35–36.

58. Sobczynski A, Duczmal L., Photocatalytic destruction of catechol on illuminated titania. *React. Kinet. Catal. Lett* (2004). 82, 213-218
59. Grabowska E, Reszczynska J, Zaleska A., Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research* (2012). 46, 5453-5471.
60. Sobczynski A, Duczmal L, Zmudzinski J., Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2004). 213, 225–230.
61. Hu C, Wang Y, Tang H., Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* (2000). 41, 1205-1209.
62. Zhifeng G, Ruixin M, Guojun L., Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. *Chemical Engineering Journal* (2006). 119, 55–59.
63. Katsoyiannis I, Ruettimann T, Hug S., pH Dependence of Fenton Reagent Generation and As(III) Oxidation and Removal by Corrosion of Zero Valent Iron in Aerated Water. *Environ. Sci. Technol* (2008). 42, 7424–7430.
64. Pignatello J, Oliveros E, MacKay A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol* (2006). 36, 1–84.
65. Chong M, Jin B, Chow C, Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* (2010). 44, 2997-3027.
66. Villota N, Camarero L, Lomasa J, Perez j., The role of iron species in the turbidity of oxidized phenol solutions in a photo-Fenton system. *Environmental Technology* (2015), 36, 1855-63.
67. Rose J, Vilge A, Olivie-Lauquet G, Masion A, Frechou C, Bottero J., Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1998). 136, 11-19.
68. Hermosilla D, Cortijo M, Huang C., The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal* (2009). 155, 637-646.
69. Huang W, Brigante M, Wu F, Hanna K, Mailhot G., Effect of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid on Fenton and photo-Fenton processes using goethite as an iron source: Optimization of parameters for bisphenol A degradation. *Environmental Science and Pollution Research* (2013). 20, 39-50.
70. Barona J, Morales D, González-Bahamón L, Pulgarín C, Benitez N., Shift from heterogeneous to homogeneous catalysis during resorcinol degradation using the solar photo-Fenton process initiated at circumneutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental* (2015). 165, 620–627.
71. De Luca A, Dantas R, Esplugas S., Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Research* (2014). 61, 232-242.
72. Abrahamson H, Rezvani A, Brushmiller J., Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta* (1994). 226 (1-2), 117-127.
73. Garcia J, Perez L, Oller I, Maldonado M, Torrades F, Peral J., Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2008). 195, 205–214.

74. Henderson M, Deskins N, Zehr R, Dupuis M., Generation of organic radicals during photocatalytic reactions on TiO₂. *Journal of Catalysis* (2011) 279, 205–212.
75. Canonica S, Kohn T, Mac M, Real F, Wirz J, Gunten V., Photosensitizer to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environment science technology* (2006). 39, 9182–9188.
76. Orbeci C., The Influence of the Inorganic Species on Oxidative Degradation of 4-chlorophenol by Photo-Fenton Type Process. *Rev. Chim.* (2008). 59, Nr. 9
77. Zelmanov G, Semiat R., Phenol oxidation kinetics in water solution using iron(3)-oxide-based nano-catalysts, *Water Research* (2008). 42, 3848– 3856.
78. Augusto O, Bonini M.G, Amanso, Linares E, Santos C.C, De menezes S.L., nitrogen dioxide and carbonate radical anion: two emerging radicals in biology. *Free Radical Biology & Medicine* (2002). 32, 841–859.
79. Mack J, Bolton J.R., Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (1999). 128, 1–13.