

Determinación de algunos ácidos orgánicos producidos en la degradación del resorcinol mediante el proceso foto Fenton a pH inicial cercano al neutro y concentración del catalizador baja

Diana C. Quijano*, Diego F. Morales, Luis N. Benítez.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Calle 13 #100-00, Cali, Valle del Cauca, 760032, Colombia.

*diana.quijano@correounivalle.edu.co

RESUMEN: Dentro de las nuevas metodologías utilizadas para la purificación de aguas se encuentra el proceso foto-Fenton, una técnica eficiente y de bajo costo, que hoy en día se busca realizar en condiciones de neutralidad para hacer su uso más práctico y menos costoso. Los resultados muestran que el proceso foto Fenton iniciados a pH neutro y con bajas concentraciones de hierro es efectivo en la degradación de resorcinol en medio acuoso alcanzando hasta el 80 % de su mineralización en 2 horas de exposición a la luz. En este trabajo se hizo un seguimiento a la formación y cuantificación de los productos de degradación del resorcinol bajo el proceso foto Fenton a condiciones iniciales de neutralidad, identificando y cuantificando simultáneamente por HPLC cinco ácidos orgánicos: oxálico, maleico, succínico, fórmico y acético, con límites de detección entre 0,1 y 0,2 mg/L y un tiempo de análisis menor a 25 minutos. Los resultados muestran que el ácido que se produce en mayor cantidad es el acético y que el mecanismo de generación de los ácidos depende del pH.

PALABRAS CLAVES: foto-Fenton, degradación de resorcinol, ácidos carboxílicos por HPLC, fotocatalisis, procesos avanzados de oxidación (PAOs).

INTRODUCCIÓN

El agua como recurso indispensable para la vida, atraviesa hoy en día por dos grandes problemáticas: escasez y contaminación. La primera problemática ha impulsado la explotación de sistemas acuáticos, tales como lagos, ríos, lagunas, entre otros, aguas que, por sus características fisicoquímicas, no pueden ser utilizadas sin un tratamiento de potabilización previo, debido a que contienen entre 0,5 y 30 mg/L de materia orgánica,¹ mientras que la segunda ha motivado la búsqueda de nuevos métodos de purificación. Ambas problemáticas requieren de un proceso de purificación adicional, de bajo costo y fácil acceso.

Dentro de las nuevas metodologías para garantizar la calidad del agua apta para el consumo humano, se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), y en ellos el proceso foto-Fenton, el cual es capaz de degradar eficientemente la materia orgánica natural (MON) generando, en presencia de radiación,

especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que contribuyen a la mineralización de la misma.² Aunque este proceso muestra mayor eficiencia de degradación de MON a pH ácido, se está investigando su utilidad iniciando el proceso a pH neutro para simular las condiciones a las que se encuentra el agua en una fuente natural, contrarrestando así las desventajas del proceso foto-Fenton a pH ácido, como son la acidificación previa y neutralización posterior del sistema. A pesar de que el mecanismo de degradación de MON mediante el proceso foto Fenton a pH inicial ácido ha sido ampliamente estudiado,^{3,4} no se tiene conocimiento del mecanismo a pH inicial neutro. Por lo que, en este trabajo se busca identificar y cuantificar especies ácidas de cadena corta, las cuales son los principales productos de degradación de MON y de esta forma plantear un mecanismo de la degradación mediante un proceso foto Fenton a pH inicial neutro.

MATERIALES Y MÉTODO

Estándares y reactivos analíticos. Se prepararon soluciones patrón de los ácidos oxálico (JT Baker), maleico (Merck), succínico (Merck), fórmico (Merck) y acético (Merck) para la calibración del instrumento analítico, como fase móvil en el proceso cromatográfico se utilizó una solución de ácido sulfúrico (Fisher Scientific) grado analítico. En la degradación de resorcinol (Acros Organics 98%) se utilizó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) como catalizador y peróxido de hidrógeno (Riedel de Haën al 30%). La reacción foto-Fenton se detuvo adicionando sulfito de sodio anhidro (Panreac) y la evolución del peróxido de hidrogeno durante el proceso se midió con cintas merkoquant (Merck).

Instrumentación y condiciones cromatográficas.

Los ácidos se identificaron y cuantificaron en un equipo de cromatografía líquida HPLC Shimadzu LC-2010 AHT con una columna Aminex HPX-87H Organic Acids 300 x 7,8mm (Biorad 423214) y detector UV a $\lambda = 210 \text{ nm}$.

Procedimiento fotocatalítico

Los procesos fotocatalíticos fueron realizados en un mini-colector parabólico compuesto (reactor mCPC) de 100 mL diseñado en el laboratorio, como se puede apreciar en la figura 1, 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. Las soluciones fueron continuamente recirculadas a través del mCPC con ayuda de bombas de laboratorio a flujo de 0,5 L/min.

Se adicionaron en un matraz de 1 L, 700 μL de una solución de 1000 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 5 mL de una solución de 3000 mg/L de resorcinol, para obtener concentraciones de Fe^{2+} y de resorcinol de 0,7 y 15 mg/L, respectivamente y se completó al volumen con agua destilada. Posteriormente la solución se vertió a los reactores y se ajustó el pH a 7,0 con una solución de 0,05 M de NaOH, finalmente se adicionó 1,3 mL de H_2O_2 al 30% para obtener una concentración de 40 mg/L en la muestra para así, iniciar el proceso de degradación, en un equipo Suntest XLS+ ATLAS con lámpara de xenón y filtros para simular una radiación solar entre 300 y 800 nm y una potencia de 500 W/m^2 . Una vez iniciado el proceso se tomaron muestras en un rango de tiempo entre 5,0 y 7,5 horas de irradiación, con intervalos de muestreo de 30 minutos. Al finalizar el experimento, se detuvo la reacción Fenton

adicionando 35 μL de una solución de 1,2 M de Na_2SO_3 a cada muestra, para consumir el H_2O_2 remanente.

En los experimentos realizados con aguas de una fuente natural, se recolectó una muestra de agua proveniente del río Claro tomada en la planta de potabilización del condominio Haciendas el Potrerito, después de un sistema de filtración lenta en arena. A esta muestra de agua se le midió pH, TOC, Fe (II) y se sometió al proceso foto-Fenton durante 7,5 horas bajo las condiciones descritas anteriormente.



Figura 1. Reactor mCPC

Validación del método analítico

Se evaluó la linealidad, precisión, exactitud y sensibilidad del método analítico para cuantificar los ácidos por HPLC, como lo describen Quattrocchi et. al.⁵ y Miller and Miller ⁶. Se prepararon soluciones patrón de 1000 ppm en agua para cada ácido a partir de la cual se construyeron las curvas en los rangos de concentración necesarios (tabla 1).

Tabla 1. Rango de concentración de los ácidos.

ÁCIDO	RANGO (ppm)
Oxálico	0,5-3,0
Maleico	0,5-3,0
Succínico	5-30
Fórmico	5-30
Acético	5-30

Se determinó la correlación entre la concentración de los ácidos (eje x) y la respuesta en áreas del pico (eje y). La precisión del método se evaluó por la repetitividad y reproducibilidad. Para determinar la repetitividad se prepararon 5 soluciones de concentración conocida para cada ácido en 5 matraces de 25 mL a partir de soluciones patrón de 1000 mg/L y se cuantificaron en el cromatógrafo líquido, como si fueran muestras, determinándose el coeficiente de variación (CV) de los resultados; para la reproducibilidad se realizó el mismo

procedimiento de la repetividad, pero realizado en 3 días diferentes y variando el analista. Cada solución se inyectó al cromatógrafo por duplicado.

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) para cada ácido se obtuvieron midiendo la concentración que corresponda a una señal igual a 3 veces la relación señal/ruido (S/R), obtenida a partir de un blanco de reactivos, para el LD y de 10 veces la S/R para LC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Condiciones del cromatógrafo HPLC

Las condiciones cromatográficas utilizadas en la separación por HPLC de los ácidos alifáticos se resumen en la Tabla 2.

Se decide trabajar con el detector a una longitud de onda de 210 nm en la cual se obtiene una buena sensibilidad para todos los ácidos estudiados (figura 2).

El método se considera sencillo, de bajo costo y de fácil aplicación para el análisis de ácidos alifáticos de cadena corta comparado con el método desarrollado por Rivas. H. R, el cual utiliza una solución al 0,5 % de fosfato de amonio di básico a pH 2.5 para separar y cuantificar los ácidos fórmico y acético en mucílago de café, mientras que en este trabajo se logran separar y cuantificar además el oxálico, succínico y maleico.⁷

Tabla 2. Resumen de las condiciones cromatográficas para el análisis de ácidos alifáticos.

Columna	Aminex HPX-87H Organic Acids 300 x 7,8mm (Biorad 423214)
Flujo	0,4 mL/min.
Volumen de Inyección	20 µL
Eluente	H ₂ SO ₄ 0,020 M; pH:1,3
Modo	Isocrático
Temperatura de la columna	60 °C
Tiempo de corrida	25 min

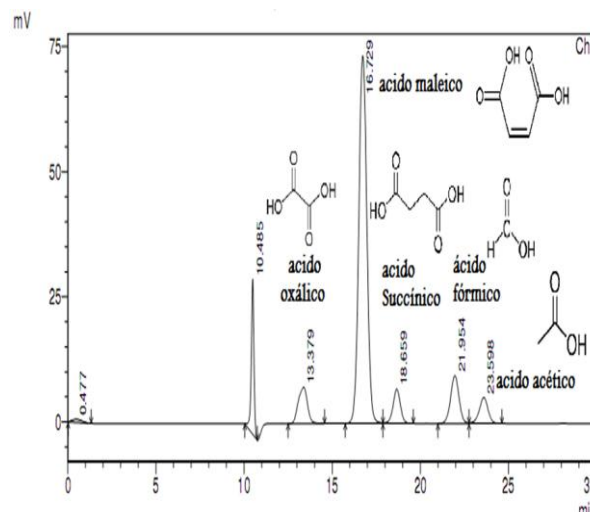


Figura 2. Cromatograma de ácidos identificados en muestra de agua preparada con la mezcla de los ácidos a partir de estándares.

La columna empleada es recomendada para identificar y separar azúcares en procesos de fermentación, sin embargo, los resultados mostraron que es óptima para separar ácidos orgánicos. En efecto, Mar R. Separó y determinó en 17 minutos 6 ácidos orgánicos encontrados en caldo de fermentación de ácido láctico, con un flujo de 0,6 mL/min, usando como fase móvil H₂SO₄ 5 mM y la columna a 55 °C, los ácidos fueron detectados mediante detector de índice de refracción en un rango de 150 y 519 mg/L.⁸ Al comparar el método desarrollado en este trabajo con el de Mar R,⁹ se demuestra que el detector el Uv-visible proporciona mayor sensibilidad y por lo tanto menores límites de detección en el análisis de ácidos carboxílicos.

La fase estacionaria de la columna corresponde a un copolímero entrecruzado formado por estireno y divinilbenceno (EDVB). La parte aromática del copolímero es sulfonada con ácido sulfúrico, su grupo funcional es el ácido sulfónico (-SO₃H) que es altamente ionizable, convirtiéndolo en un intercambiador catiónico fuerte.¹⁰

La retención y separación de los analitos se da por el proceso de intercambio catiónico, en donde ocurre una reacción química en la que los cationes móviles hidratados del copolímero son intercambiados por los cationes presentes en la fase móvil cuya concentración dependerá del pKa del analito. Por lo tanto, el orden de elución de los ácidos está relacionado con los pKa de cada ácido, como se observa en la tabla 3. A medida que aumenta el pKa aumenta el tiempo de retención. Sin embargo, se observa que intervienen otros fenómenos en el orden de elución por encima del pKa, el ácido succínico, al tener dos grupos carboxilos

presenta una mayor disociación, pero su mayor peso molecular disminuye la interacción con la fase estacionaria y por lo tanto eluye antes que el ácido fórmico.

Tabla 3. Ácidos a identificar, pKa y tiempos de retención.

Acido	pKa	Tiempo de retención (min)
Ácido oxálico	1,23-4,19	13,38
Ácido maleico	1,84-6,07	16,73
Ácido succínico	4,21-5,64	18,66
Ácido fórmico	3,75	21,95
Ácido acético	4,80	23,60

Validación del método

En la tabla 4 se muestran las ecuaciones de las curvas de respuesta del equipo en unidades de área (y) Vs concentración en ppm de los ácidos (x), obtenidas para evaluar parámetros como linealidad y sensibilidad. Se inició evaluando la linealidad, es decir la proporcionalidad entre los valores de la concentración de los ácidos y la respuesta en áreas del pico cromatográfico.

Por medio del test estadístico indicador del método lineal (t-Student), con un 95% de confianza se determina t_r (t real o t calculado) y se comparó con el t_{crit} (t crítico o t tabulado), para $n-2$ grados de libertad, ($t_{crit}=2,57$), siendo n el número de estándares medidos (7), se prueba si existe entonces una correlación significativa: La hipótesis nula H_0 es que no existe correlación entre X e Y. Si el valor observado de t_r es mayor que t_{cri} , se rechaza la hipótesis nula H_0 , siendo la correlación lineal significativa con la probabilidad calculada. En la curva de evaluación de la linealidad, se encontró un t_r para cada ácido, siendo éstos 89,5 para el ácido oxálico, 105,7 para el ácido maleico, 142,6 para el ácido succínico, 114,1 para el ácido fórmico y 23,7 para el ácido acético confirmando que en el rango de concentraciones evaluadas se tiene una respuesta lineal del método debido a que t_r es mayor que el t_{crit} .

Tabla 4. Ecuaciones de las gráficas área del pico vs concentración (ppm) para la determinación de la linealidad y sensibilidad.

Curva para cada ácido	Linealidad	LD y LC
Acético	$Y=6050,6X + 14891$ $R^2= 0,9911$	$b=6814,4$ $S_R= 399,0$ $LD= 0,2$ mg/L; $LC=0,6$ mg/L
Fórmico	$Y=10238X + 1490,3$ $R^2= 0,9993$	$b=10414,8$ $S_R= 494,6$ $LD= 0,1$ mg/L; $LC=0,5$ mg/L
Succínico	$Y=5722,7X - 525,3$ $R^2= 0,9998$	$b=6104,4$ $S_R= 440,0$ $LD= 0,2$ mg/L; $LC=0,7$ mg/L
Oxálico	$Y=76686X - 3026,1$ $R^2= 0,9994$	$b=80910,9$ $S_R= 2947,9$ $LD= 0,1$ mg/L; $LC=0,4$ mg/L
Maleico	$Y=718913X - 9890$ $R^2= 0,9996$	$b=569215,3$ $S_R= 32115,0$ $LD= 0,2$ mg/L; $LC=0,5$ mg/L

LD: Límite de Detección, LC: Límite de cuantificación, b: pendiente, S_R : desviación estándar.

Los límites de detección y de cuantificación encontrados para este método indican una alta sensibilidad, permitiendo cuantificar concentraciones de hasta 0,5 ppm, mientras que los límites de detección obtenidos por Rivas, H, R para los ácidos fórmico y acético son mayores a 50 ppm.

En la evaluación de la repetitividad y la reproducibilidad, en ambos casos se obtuvo un % RSD para cada ácido menor al 2% como se resume en la tabla 5. De acuerdo con Quattrocchi, la USP ha establecido una RSD aceptable para un método analítico máximo del 2.7 % con un nivel de aceptación del 95%,¹² por lo tanto se acepta que el método propuesto es repetitivo y reproducible.

Tabla 5. Repetitividad y reproducibilidad de los ácidos.

ÁCIDO	Reproducibilidad (RSDR %)	Repetitividad (RSDr %)
Oxálico	1,67	1,44
Maleico	1,70	1,69
Succínico	1,72	1,27
Fórmico	1,88	1,48
Acético	0,76	0,65

La exactitud se evaluó midiendo el porcentaje de recuperación media de muestras dopadas. Para corroborar que no existe diferencia significativa entre el porcentaje de recuperación obtenido y 100%, se realizó la prueba de significación t de Student. En la Tabla 6 se muestran los valores calculados de t, los cuales son menores que t crítico (2.31) para n-1=8

grados de libertad, por lo tanto, se confirma que los porcentajes de recuperación obtenidos no difieren significativamente de 100% con un 95% de confianza.

Los porcentajes de recuperación de todos los ácidos oscilaron entre el: 98,7% y 101,1%. En conclusión, el método analítico es exacto para todos los ácidos analizados.

Tabla 6. Porcentajes de recuperación media.

Ácidos ->	Oxálico (0,5-1,5-3,0) mg/L		Maleico (0,5-1,5-3,0) mg/L		Succínico (5,0-15-30) mg/L		Fórmico (5,0-15-30) mg/L		Acético (5,0-15-30) mg/L	
	Concentraci ón (mg/L)	Recupe ración (%)	Concen tración(mg/L)	Recup eració n(%)	Concen tración(mg/L)	Recup eració n(%)	Concen tración (mg/L)	Recup eració n(%)	Concen tración (mg/L)	Recup eració n(%)
Nivel bajo	0,48	98,5	0,48	98,1	4,88	97,0	5,00	99,3	4,86	96,5
	0,49	99,5	0,47	96,4	4,97	98,8	4,88	97,0	4,98	98,9
	0,50	101,4	0,51	103,3	4,97	98,7	5,01	99,6	4,92	97,7
Nivel medio	1,50	100,3	1,58	105,4	15,89	105,0	15,49	102,3	14,68	97,0
	1,52	101,6	1,63	108,8	15,27	100,9	15,37	101,6	15,30	101,1
	1,53	101,9	1,61	107,2	15,96	105,5	15,41	101,8	14,97	98,9
Nivel alto	2,98	98,9	2,84	94,1	29,23	96,5	29,48	97,4	29,73	98,2
	2,98	98,9	2,93	97,2	28,99	95,7	29,81	98,4	29,96	98,9
	2,96	98,0	2,86	94,8	30,52	100,8	29,41	97,1	30,46	100,6
R (n=9)	99,9 ± 1,5		100,5 ± 5,6		99,9 ± 3,5		99,4 ± 2,1		98,7 ±1,5	
RSD	1,45		5,59		3,52		2,12		1,54	
t _{cal}	0,08		0,10		0,03		0,29		0,87	
t _{crit}	2,31									

Generación de ácidos orgánicos durante la degradación de resorcinol a diferentes pH's

La molécula del resorcinol ha sido escogida como modelo de MON por varios autores,^{14,15,16,17} debido a que pertenece a la familia de compuestos aromáticos dihidroxi sustituidos, los cuales se encuentran como productos finales de la degradación oxidativa de la MON. El resorcinol es un subproducto importante en la fabricación de neumáticos, colorantes diazoicos, industrias textiles y productos farmacéuticos. Debido a la complejidad estructural que presentan estos productos de degradación su remoción por tratamientos no químicos convencionales es difícil e incompleta, razón por la que son vertidos a las aguas,¹⁸ por lo que es probable que la concentración de este subproducto sea alta en fuentes de agua natural.¹⁹ Un estudio realizado por Kahru y colaboradores clasificó al resorcinol como muy tóxico después de llevar a cabo una serie de microbiotests.²⁰

La foto degradación del resorcinol se da mediante el ataque electrofílico al anillo aromático, por parte del radical hidroxilo sobre los átomos de carbono con mayor densidad electrónica, como las posiciones orto y para del anillo bencénico, generando un enlace C-O que provoca la apertura del anillo y la posterior formación de ácidos alifáticos.²¹ La generación de estos ácidos se evidencia con la disminución en el pH de la solución durante el proceso foto catalítico, como se muestra en la figura 3.

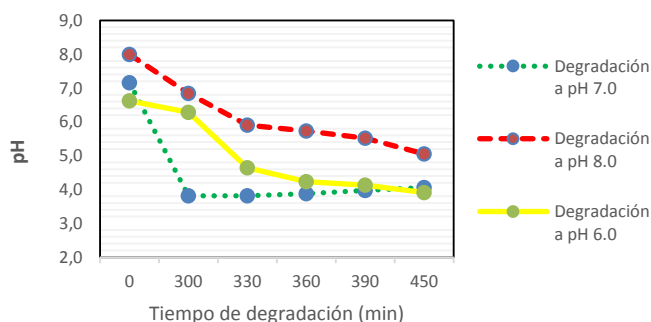


Figura 3. Variación del pH durante el proceso de degradación.

Se realizó un seguimiento a las especies ácidas generadas durante la degradación de resorcinol iniciando a pH 6, 7 y 8.

La identificación y cuantificación de los ácidos, bajo las condiciones encontradas en este trabajo de investigación, fue posible después de los 300 minutos de irradiación cuando se inició a pH 7 y 8.

En la figura 4, se muestra una comparación entre las concentraciones de los ácidos acético y oxálico, cuando la degradación de resorcinol inicia a pH 7 y 8. Se evidencia una disminución en la velocidad de degradación del resorcinol a pH 8 comparada con la velocidad de degradación a pH 7, en donde, después de los 300 minutos de irradiación, inicia la disminución en la concentración de las especies ácidas hasta su completa mineralización a CO_2 .^{13,20} Esta disminución en la velocidad de reacción se debe a la inactivación del catalizador (Fe) por la formación y precipitación de especies de hidróxido de hierro dificultando el proceso fotocatalítico por la dispersión de la radiación que generan estas especies precipitadas.

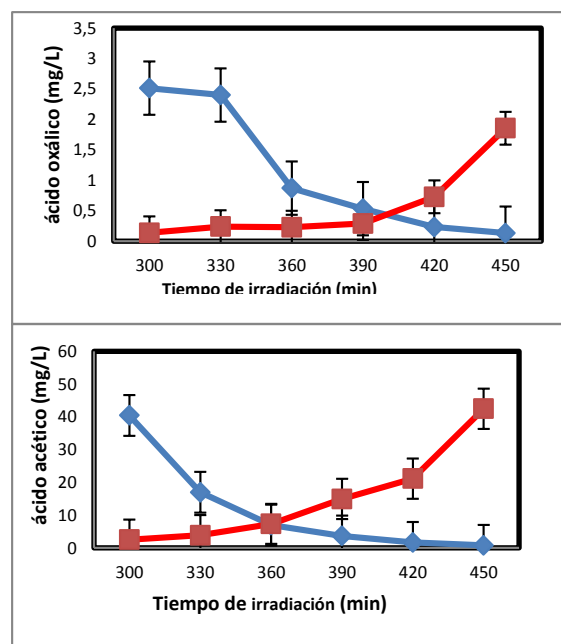


Figura 4. Comparación entre las concentraciones de los ácidos acético y oxálico a pH 7 (azul) y pH 8 (rojo)

Esta disminución en la velocidad de degradación a pH inicial 8, está relacionada con la concentración elevada de ácido oxálico (Tabla 7) el cual genera complejos de Fe(III) altamente estables, capaces de bloquear el ciclo redox del hierro en estos sistemas.^{21,22,23}

En la figura 5 se observa que hay una formación y degradación más rápida del ácido maleico a pH 7 que a pH 8, sugiriendo que hay mayor cantidad de radical hidroxilo a pH 7 lo que favorece su rápida formación y mineralización, debido a su estructura resonante que le confiere mayor densidad electrónica y por lo tanto se convierte en una molécula de mayor preferencia para oxidarse con el radical hidroxilo, haciendo más rápida su mineralización, comparado con los demás ácidos estudiados.

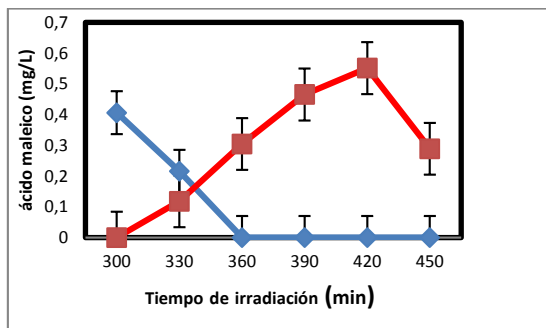


Figura 5. Variación de la concentración para el ácido maleico a pH 7 (azul) y a pH 8 (Rojo).

La figura 6 muestra las concentraciones de los ácidos succínico y fórmico para los cuales sólo hay formación del succínico a pH 7 y del fórmico a pH 8. Se puede afirmar que no hay formación de estos ácidos debido a que el mecanismo de degradación iniciando a pH 7 y 8 no generan compuestos intermediarios que puedan ser degradados a los respectivos ácidos.

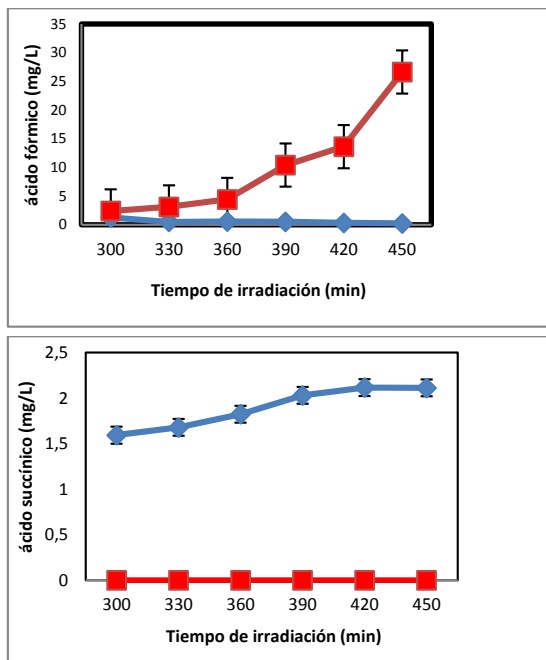


Figura 6. Comparación entre las concentraciones de los ácidos succínico y fórmico a pH 7 (azul) y a pH 8 (rojo).

Cuando el proceso de degradación se inicia a pH 6, hay una rápida formación y degradación de los ácidos, como se observa en la figura 7.

Cuando se inicia la degradación del resorcinol éste es degradado a compuestos intermediarios, luego estos intermediarios son oxidados a compuestos menos complejos como los ácidos alifáticos, generando un aumento en la concentración de los mismos, posteriormente, se inicia el ataque por parte del radical

hidroxilo a éstos ácidos hasta llegar a CO_2 , lo que se evidencia con la disminución en la concentración de éstas especies ácidas.

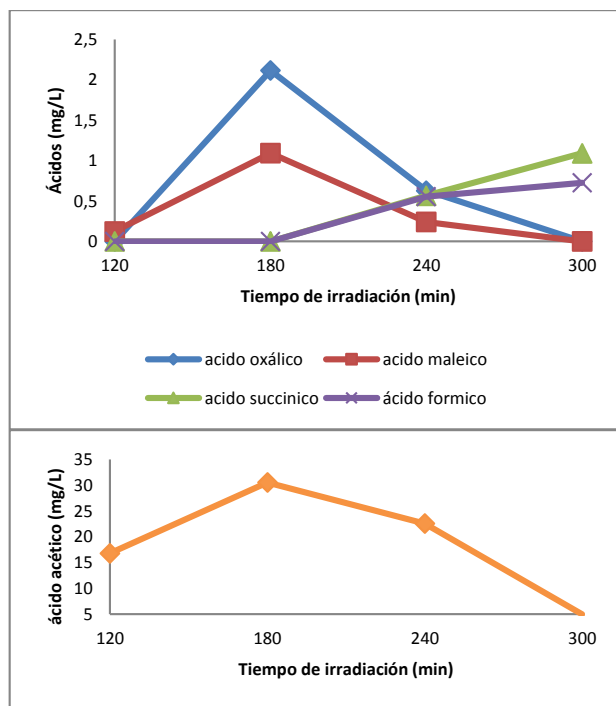


Figura 7. Variación de la concentración de los ácidos a pH 6.

De forma general se presenta una mayor producción de los ácidos de menor peso molecular fórmico y acético, explicando que a medida que avanza la degradación del resorcinol este es degradado finalmente a estos compuestos antes de ser convertido en sustancias de menor peso molecular como CO y CO_2 , lo que explica la disminución del pH a medida que se da la degradación del resorcinol y la acumulación de los ácidos.

En las degradaciones iniciadas a pH 6, 7 y 8 hay formación de ácido acético después de 300 minutos de irradiación, indicando que el resorcinol sufre degradación hasta llegar a esta molécula más estable.

La tabla 7 resume las mayores concentraciones obtenidas para los ácidos cuando la degradación se inicia a pH 6, 7 y 8.

Tabla 7. Concentraciones máximas de los ácidos en cada degradación a pH 6, 7 y 8

	oxálico mg/L	maleico mg/L	succínico mg/L	fórmico mg/L	acético mg/L
pH 6	2,1	1,1	1,1	0,7	30,6
pH 7	2,5	0,4	2,1	1,3	40,4
pH 8	1,9	0,5	0	26,6	42,5

Generación de especies ácidas en una muestra de agua de fuente natural

Se estudió la degradación de MON de una muestra de agua del río Claro sin adición de Fe y a pH de 6.14. No se encontró señal para ninguno de los cinco ácidos estudiados, debido a la poca cantidad de MON y a la diferente MON presente en el agua de fuente natural, no se realizó un monitoreo del TOC presente en la muestra durante el proceso de foto degradación.

La tabla 8 resume las propiedades iniciales del agua de río Claro

Tabla 8. Características iniciales del agua de fuente natural

pH	6.14
TOC	0.9 mg/L
Fe total	1.2 mg/L

CONCLUSIONES

El método desarrollado en este trabajo de investigación es adecuado para la determinación en aguas de 5 ácidos alifáticos (oxálico, maleico, succínico, fórmico y acético) en una misma corrida de 25 minutos con bajos límites de detección en un rango lineal 0,5 ppm a 3,0 ppm para los ácidos oxálico y maleico y de 5 ppm a 30 ppm para los ácidos acético, fórmico y succínico. Además, es un método preciso con un RSD para la repetitividad de 1,44%, 1,69%, 1,27%, 1,48%, 0,65% y un RSD para la reproducibilidad de 1,67%, 1,70%, 1,72%, 1,88% y 0,96% para los ácidos oxálico, maleico, succínico, fórmico y acético, respectivamente.

La degradación del resorcinol a diferente pH ocurre de forma diferente debido a que concentración de los ácidos es diferente es dependiente del pH en el cual se inicia la degradación.

La formación de los ácidos estudiados se evidencia en la degradación a pH 6 en donde se observa un aumento en la concentración de los ácidos hasta que alcanza un máximo con el tiempo de irradiación. A pH 8 se evidencia el aumento de esa concentración mientras que a pH 7 se muestra la disminución, lo que indica que a pH más alto la velocidad de degradación disminuye debido a la inactivación del Fe (II), por la generación de hidróxido de hierro, convirtiéndolo en una especie interferente en la generación del radical hidroxilo y en la acción de la radiación para lograr la degradación.

Bajo condiciones iniciales del agua de fuente natural, no se detectaron ácidos en dichas muestras con las condiciones cromatográficas establecidas en el método validado, debido a la baja MON. Además, la complejidad de la MON puede conllevar a la generación de otros compuestos no analizados en este trabajo. Sin embargo, se recomienda evaluar la generación de estas especies en otras fuentes de agua que posean un TOC de mayor concentración y realizar un seguimiento de éste parámetro después de que ocurre la degradación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Carteu. D.; Pichat. P. Degradation of an ether-alcohol (3-ethoxypropan-1-ol) by photo-Fenton-generated $\bullet$ OH radicals: products analysis and formation pathways; relevance to atmospheric water-phase chemistry. Res Chem Intermed. 2010, 36, 141-153.
- (2) Litter, M. Solar Safe Water: Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares. 2005, Argentina, 67-68.
- (3) Méndez, A. F.; Esplugas, J. G; Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. Water research. 2010, 44, 589-595.
- (4) Carra, R. I. Estudio de la degradación de paracetamol mediante foto Fenton a pH natural. Tesis maestría, Universidad de Almería, septiembre de 2011.
- (5) Quattrocchi, O.A.; Andrizzi, S.A and Laba, R.F. Introducción a la HPLC. Aplicación y práctica. Argentina. 1992, p301-328.
- (6) Miller, J.N and Miller, J.C. Estadística y quimiometría para química analítica. Ed 4. Pearson Education: 2002, España, pp 127-130.

- (7) Rivas, H. R. Determinación y cuantificación de los ácidos carboxílicos del mucílago de *coffea arabica* a diferentes pH durante la etapa de fermentación. Tesis pregrado, Universidad Centroamericana, septiembre de 2006.
- (8) Ma, R.; Ouyang, J.; Li, X.; Lian, Z and Cai, C. Simultaneous determination of organic acids and saccharides in lactic acid fermentation broth from biomass using high performance liquid chromatography. *Se Pu.* 2012, 30(1), 62-6.
- (9) Ma R, O.J Op. cit, 62-6.
- (10) Bozzi, A.; Yuranova, T.; Lais, P and Kiwi, J. Degradation of industrial waste waters on Fe/C fabrics. Optimization of the solution parameters during reactor operation. *Water Research.* 2005, 39, 1441-1450.
- (11) Rivas. H. R Op. 2006
- (12) Quattrocchi, O.A. Op. cit, 317.
- (13) Vermilyea, A. W and Voelker, B. M. Photo-Fenton reaction at near neutral pH. *Environmental Science and Technology.* 2009, 43, 6927-6933.
- (14) Tyagi, R.D.; Tran, F.T and Chowdhury, A.K.M.M. Biodegradation of petroleum refinery wastewater in a modified rotating biological contactor with polyurethane foam attached to the disks. *Water Res.* 1993, 27, 91-99.
- (15) Weber B.; Chavez A.; Morales J.; Eichenauer S.; Stadlbauer E and Almanza R. Wet air oxidation of resorcinol as a model treatment for refractory organics in wastewaters from the wood processing industry. *Journal of Environmental Management.* 2015, 161, 137-143.
- (16) Veeresh, G.S.; Kumar, P and Mehrota, I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. *Water Res.* 2005, 39, 154-170.
- (17) Zhao, F.; Li, X and Graham, N. Treatment of a model HA compound (resorcinol) by potassium manganite. *Sep. Purif. Technol.* 2012, 91, 52-58.
- (18) Mansilla H. D.; Lizama C.; Gutarra A and Rodríguez J. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil, en Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Blesa M.A. editor, Editorial CYTED, La Plata, Argentina, 2001, 285-294.
- (19) Alatorre, F.A and Moeller, G. "influencia de las características hidráulicas y geometrías de biofiltros empacados sobre la eliminación de un colorante azo". XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. 2006.
- (20) Kahru, A.; Pollumaa, L.; Reiman, R.; Ratsep, A.; Liiders, M and Maloveryan, A. The toxicity and biodegradability of eight main phenolic compounds characteristic to the oil-shale industry wastewaters: a test battery approach. *Environ. Toxicol.* 2000, 15, 431-442.
- (21) Cañizares, P., García, J., Lobato, J. and Rodrigo, M. Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 956-962.
- (22) Qing, L., Hong, L., Fang-bai, L., Feng, Z., Cheng-shuai, L. Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems. *Chemical Engineering Journal.* 2011, 168, 1209-1216.
- (23) Santos, J., García, L., Casas, J., Oller, I., Sánchez, J. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process; *Applied Catalysis B: Environmental.* 2011, 104, 316-323

