

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,  
para la obtención del Grado Académico de Doctora en Tecnología Química.

**PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACION QUIMICA Y BIOLOGICA  
COMBINADOS, APLICADOS A LA DEGRADACION DEL COLORANTE  
AURAMINA O Y A LA REDUCCION DE LA CONTAMINACION ACUATICA**

**por**

**MARIA SOL HERRERO**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de  
la Universidad Nacional del Litoral y el Consejo Nacional de Investigaciones  
Científicas y Técnicas.

Director de Tesis: Dr. MIGUEL ANGEL ISLA

Co-Director de Tesis: Dr. ORLANDO MARIO ALFANO

Miembros del Jurado de Tesis: Dr. MIGUEL A. BLESA

Dra. SANDRA CASUSCELLI

Dra. ANDREA L. QUIBERONI

**2013**

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Miguel Isla y al Dr. Orlando Alfano por su guía, estímulo y aporte de sus invaluable conocimientos y experiencias.

Al Tec. Antonio Negro por sus aportes en las tareas de laboratorio y su alegre compañía.

A la Lic. María Julia Martínez por su ayuda en las determinaciones de TOC.

A Nancy por su excelente disposición y compañía en las tareas de laboratorio en la FICH.

Al Dr. Pablo Kler por su invaluable ayuda en la resolución numérica de los modelos.

Al Grupo de Fotorreactores, en especial a Cristina, Lucila y Claudio, por compartir su oficina, tiempo y conocimientos conmigo. Y a Alejandra y Belén por su compañía y amistad.

A mi familia, por su apoyo incondicional.

A la Universidad Nacional del Litoral y al CONICET por el aporte económico.

A Josefina y Juan Pablo

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la degradación del colorante Auramina O combinando un tratamiento biológico con un tratamiento fotoquímico.

Auramina O es un colorante básico, empleado generalmente para teñir telas como la lana, seda, nailon y acrílicos. Los colorantes básicos generalmente aportan una alta capacidad de tinción, intenso tono y baja resistencia a la luz. Auramina O también es utilizada en laboratorios debido a su característica fluorescente. Es un compuesto considerado como carcinógeno probable en humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (The International Agency for Research on Cancer) incluye a la auramina O entre las sustancias químicas para las cuales existe evidencia suficiente sobre su carcinogenicidad en animales. La Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA de sus siglas en inglés) incluye a auramina O en el Grupo B2: evidencia inadecuada en humanos, suficiente evidencia en animales. Es considerado también tóxico para los organismos acuáticos y puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

En primer lugar es fundamental determinar el orden en el que serán aplicados los procesos de acuerdo a las características de los contaminantes y el efluente a tratar. En función de ello, se realizaron ensayos biológicos exploratorios utilizando microorganismos liofilizados y microorganismos testigos, con una solución de auramina O en agua. De estos ensayos se obtuvo que auramina O no es degradada biológicamente pero tampoco es tóxica para los microorganismos seleccionados.

Estos resultados permiten seleccionar en una primera etapa la siguiente secuencia de tratamientos:

- 1) Tratamiento biológico: encargado de degradar la porción biodegradable de la carga orgánica del efluente.
- 2) Tratamiento químico: encargado de degradar auramina O y cualquier contaminante resistente al tratamiento biológico.

Para conocer en detalle los efectos y características de cada proceso, éstos fueron aplicados en forma individual sobre el contaminante seleccionado disuelto en agua. Con posterioridad se estudió la combinación de los tratamientos biológico y fotoquímico aplicados a un efluente industrial real, que contiene auramina O.

El proceso biológico seleccionado emplea microorganismos liofilizados utilizados comúnmente en el tratamiento de aguas residuales municipales y efluentes industriales. El reactor escogido para realizar los ensayos es un reactor tanque; cuenta con un agitador de paleta y una bomba aireadora con difusores que permiten asegurar una mezcla completa del medio y la concentración de oxígeno disuelto deseado. Debido a que el tratamiento biológico es el que se aplicaría en primer lugar al efluente, se realizaron ensayos biológicos y se modeló la velocidad de reacción utilizando el efluente industrial. Como resultado se estableció que, de la carga orgánica que contiene el efluente una parte es biodegradable; otra porción, que incluye a auramina O es no biodegradable.

El tratamiento químico será el encargado de degradar y la parte recalcitrante de la carga orgánica del efluente, incluyendo auramina O

Como tratamiento químico se seleccionaron los procesos de Fenton y foto-Fenton. Se ha utilizado un dispositivo que opera en forma discontinua y que consta

básicamente de un tanque con recirculación y el reactor fotoquímico. El reactor es de caras planas paralelas y sección transversal circular, es irradiado en ambas caras por medio de lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores parabólicos.

Se realizaron ensayos fotoquímicos para el contaminante en agua, modelando la velocidad de reacción para el contaminante seleccionado, a partir de un mecanismo de reacción propuesto.

Con estos resultados y los obtenidos de los ensayos biológicos, se procedió a estudiar la combinación de ambos tratamientos aplicados al efluente industrial.

Con la secuencia de tratamientos seleccionada se logra degradar auramina O completamente y bajar considerablemente la carga orgánica del efluente.

## AGRADECIMIENTOS

## RESUMEN

## INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>9</b>
1.1	COLORANTES .....	11
1.1.1	<i>Clasificación .....</i>	<i>13</i>
1.1.2	<i>Problemática causada por la utilización de colorantes en la industria .....</i>	<i>16</i>
<b>2</b>	<b>AURAMINA O .....</b>	<b>21</b>
2.1	LA AURAMINA O COMO CONTAMINANTE MODELO .....	21
2.2	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS .....	22
2.3	DEGRADACIÓN DE LA AURAMINA O .....	27
2.4	MÉTODOS DE ANÁLISIS .....	28
<b>3</b>	<b>TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE LA AURAMINA O .....</b>	<b>31</b>
3.1	INTRODUCCIÓN.....	31
3.2	ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	36
3.2.1	<i>Ensayos de toxicidad.....</i>	<i>36</i>
3.2.2	<i>Ensayos de tratabilidad biológica para Auramina O en un medio sintético.....</i>	<i>37</i>
3.2.2.1	Dispositivo experimental.....	37
3.2.2.2	Metodología.....	38
3.2.2.3	Técnicas analíticas empleadas.....	41
3.2.2.4	Resultados.....	43
3.2.3	<i>Ensayos de tratabilidad biológica para Auramina O en un efluente industrial real .....</i>	<i>45</i>
3.2.3.1	Características del efluente industrial.....	45
3.2.3.2	Dispositivo experimental.....	46
3.2.3.3	Metodología.....	46
3.2.3.4	Técnicas analíticas empleadas.....	48
3.2.3.5	Resultados.....	48
3.3	MODELADO DEL TRATAMIENTO BIOLÓGICO Y OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS.....	50
3.4	CONCLUSIONES.....	53
<b>4</b>	<b>PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON APLICADOS A LA DEGRADACIÓN DE AURAMINA O .....</b>	<b>54</b>
4.1	INTRODUCCIÓN.....	54
4.2	ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	59
4.2.1	<i>Dispositivo experimental .....</i>	<i>59</i>
4.2.2	<i>Diseño experimental .....</i>	<i>61</i>
4.2.3	<i>Técnicas analíticas empleadas.....</i>	<i>63</i>
4.2.4	<i>Metodología .....</i>	<i>64</i>
4.2.5	<i>Ensayos “Blanco” .....</i>	<i>66</i>
4.2.5.1	Fotólisis de Auramina O .....	66
4.2.5.2	Efecto del peróxido de hidrógeno sobre la concentración de Auramina O.....	67
4.2.6	<i>Resultados .....</i>	<i>68</i>
4.2.6.1	Efecto de la radiación.....	68
4.2.6.2	Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno .....	69
4.2.6.3	Efecto de la concentración inicial de hierro .....	74

4.2.6.4	Evolución de la concentración de Carbono Orgánico Total.....	76
4.2.6.5	Evolución del espectro de absorbancia.....	78
4.3	MODELO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE FENTON Y FOTO-FENTON.....	81
4.4	BALANCE DE MATERIA EN EL SISTEMA.....	87
4.5	VELOCIDAD VOLUMÉTRICA DE ABSORCIÓN DE FOTONES.....	90
4.5.1	<i>Dispositivo experimental</i> .....	92
4.5.2	<i>Cálculo del flujo de radiación en la pared interior del fotorreactor</i> .....	93
4.6	RESOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO CINÉTICO.....	101
4.7	COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES.....	103
4.8	CONCLUSIONES.....	108
<b>5</b>	<b>APLICACIÓN A UN CASO REAL: PROCESOS BIOLÓGICOS Y AVANZADOS DE OXIDACIÓN</b>	
	<b>COMBINADOS PARA EL TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL QUE CONTIENE AURAMINA O</b>	
	<b>109</b>	
5.1	INTRODUCCIÓN.....	109
5.2	METODOLOGÍA.....	111
5.3	RESULTADOS.....	113
5.4	CONCLUSIONES.....	115
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>120</b>

## 1 INTRODUCCIÓN

Los últimos años de la historia del hombre se caracterizaron por un importante desarrollo económico e industrial que generaron una progresiva presión sobre los recursos naturales; ya sean utilizados como materia prima o como sumideros de los residuos derivados de los procesos productivos. En particular, el deterioro de los principales cursos de agua se hizo evidente, aumentando la preocupación de la población y los gobiernos por su conservación. Esta preocupación se refleja en una legislación más exigente y, como consecuencia, en demanda de tecnologías destinadas a mitigar los impactos producidos.

Es así que se aplican procesos físicos, químicos y biológicos a la descontaminación de aguas; sin embargo, cada uno de ellos presenta limitaciones en cuanto a su aplicabilidad, eficiencia y costo. Es por ello que un tratamiento eficiente del agua puede requerir la combinación de diferentes procesos, de forma tal de aprovechar sus ventajas individuales y lograr así un agua tratada con las características requeridas y en las condiciones económicas más convenientes (Scott y Ollis, 1995).

Los procesos físicos más aplicados son filtración, adsorción y coagulación-floculación. Estos procesos consisten básicamente en concentrar y eliminar los contaminantes de la fase líquida en otra, sin un cambio en su estructura molecular. Esto implica que el problema sigue existiendo pero se encuentra en otro estado, como podrían ser los barros residuales, lo que requiere un nuevo tratamiento o disposición final de estos residuos (como por ejemplo la incineración).

Brevemente, los tratamientos biológicos consisten en fomentar la reproducción de microorganismos en flóculos o películas que se alimenten de la materia orgánica presente en el efluente. Se pueden dividir en dos grandes grupos: los tratamientos aerobios y los anaerobios; los cuales se clasifican según el tipo de microorganismos que se emplean en cada uno. Los más utilizados son los aerobios y entre ellos el sistema de barros activados (Metcalf y Eddy, 1995).

Los tratamientos biológicos son, en la actualidad, los más económicos y compatibles con el ambiente; sin embargo la eficiencia de los mismos y su aplicabilidad dependen mucho de las características del efluente a tratar. Para poder emplear un proceso biológico en el tratamiento de un efluente, el mismo debe contener una carga orgánica considerable, la cual debe ser biodegradable, y no debe poseer ningún compuesto tóxico para los microorganismos. En general, estos tratamientos logran la completa mineralización de los contaminantes, a menos que se traten de moléculas complejas y estables, en cuyo caso se deberá complementar el tratamiento biológico con otro proceso (Scott y Ollis, 1995).

Por último, los tratamientos químicos de oxidación son utilizados para mineralizar aquellas moléculas más estables y complejas. Entre estos procesos se encuentran tratamientos con ozono, electrólisis y los Procesos Avanzados de Oxidación. Los tratamientos químicos se caracterizan en general por ser procesos costosos por su alto consumo de reactivos químicos y/o energía, característica que los hace poco atractivos al momento de aplicarlos a efluentes industriales. Sin embargo entre los Procesos Avanzados de Oxidación (procesos que se basan en la generación de especies altamente reactivas) existen opciones de bajo costo y consumo de energía, y

de fácil aplicación, como pueden ser los procesos de Fenton y foto-Fenton (Scott y Ollis, 1995).

Actualmente para sortear las limitaciones, tanto económicas como de aplicabilidad, de cada uno de los tratamientos se está trabajando en la combinación de procesos.

En el presente trabajo de tesis se estudia la combinación de un tratamiento biológico y Procesos Avanzados de Oxidación, particularmente los procesos de Fenton y foto-Fenton, para la degradación del colorante Auramina O.

En primer lugar se analizaron los procesos individuales para el contaminante disuelto en agua. Con la información obtenida se procedió a combinar los procesos y analizar el comportamiento de los mismos en un efluente industrial real.

## **1.1 Colorantes**

Se considera colorante a una sustancia coloreada que es capaz de teñir o colorear a otras sustancias. Los colorantes se fijan a otras sustancias y las dotan de color de manera estable ante factores físicos y químicos, como ser la luz, los lavados, etc. Son utilizados en una amplia variedad de procesos productivos y para teñir una gran cantidad de sustancias; su principal aplicación es en la industria textil pero se utilizan también en alimentos, papel, plásticos, maderas, cosméticos, medicamentos, etc.

El color en los compuestos orgánicos está asociado a la presencia de enlaces múltiples; los grupos responsables de darles color a los compuestos son conocidos

como cromóforos. Los enlaces dobles presentes en los cromóforos contribuyen a la absorción selectiva de la sección visible de la luz (Kirk y Othmer, 1978). Algunos de los cromóforos más comunes son:

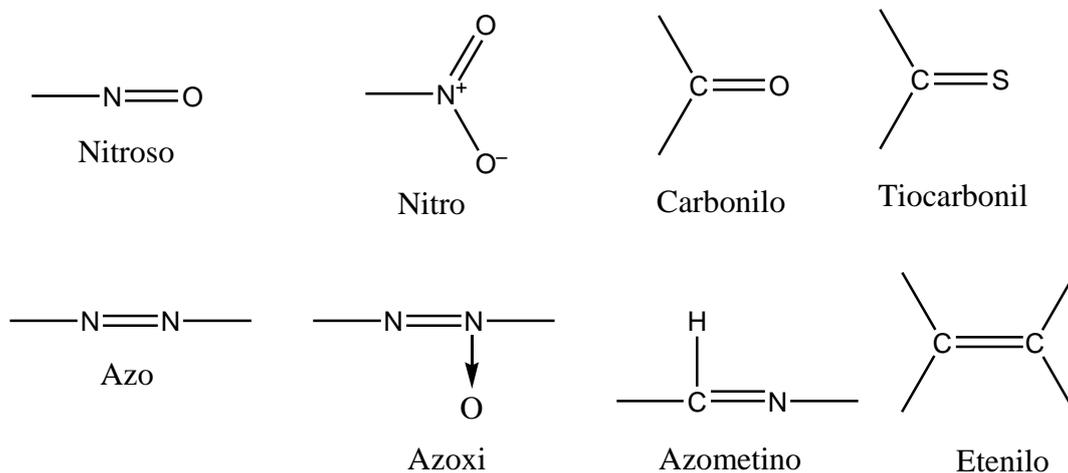


Figura 1.1-1: Cromóforos más comunes (Kirk y Othmer, 1978)

Otros grupos que cumplen una función auxiliar intensificando o modificando el color son los auxocromos. A mayor grado de conjugación en la molécula mayor profundidad en el color; la banda dominante de absorción en la sección visible del espectro sufre un corrimiento batocrómico, es decir hacia mayores longitudes de onda (Kirk y Othmer, 1978). Algunos de los auxocromos más comunes son:

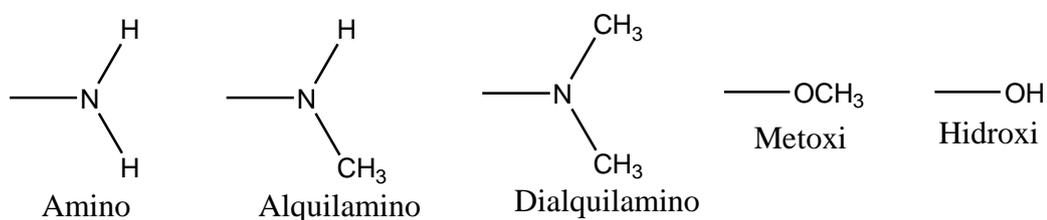


Figura 1.1 1: Auxocromos más comunes (Kirk-Othmer, 1978)

### 1.1.1 Clasificación

Los colorantes pueden ser clasificados de acuerdo a su estructura química, utilizada generalmente por los químicos encargados de la fabricación; o por sus usos o métodos de aplicación, clasificación empleada generalmente por los usuarios de los colorantes. Muy a menudo ambas clasificaciones se utilizan conjuntamente (Kirk y Othmer, 1978).

#### Clasificación química

El sistema más apropiado para la clasificación de los colorantes es por su estructura química, la cual tiene sus ventajas. En primer lugar, identifica a los colorantes como parte de un grupo con propiedades características, por ejemplo colorantes azoicos (fuertes y rentables) y colorantes de la antraquinona (débiles y costosos). Segundo, existe un número manejable de grupos químicos (alrededor de 12). Finalmente es la clasificación más utilizada tanto por los químicos como por los tecnólogos.

Dentro de esta clasificación encontramos las siguientes categorías:

- *Colorantes Azoicos*: son el grupo más importante, donde se encuentran más del 50% de todos los colorantes comerciales. Estos colorantes son los que contienen al menos un grupo azo.
- *Colorantes de la Antraquinona*: es el segundo grupo en importancia, pero su utilización está decayendo debido a su baja relación costo-efectividad.
- *Colorantes de la Benzodifuranona*: son colorantes de la antraquinona mejorados.

- *Colorantes carbonilos policíclicos aromáticos*: son colorantes que contienen uno o más grupos carbonilos ligados por un sistema de quinonas. Generalmente tienden a ser moléculas grandes generadas a partir de unidades menores, típicamente antraquinonas.
- *Colorantes Indigoides*: también contienen grupos carbonilos y representan una de las clases de colorantes más antiguas.
- *Colorantes polimetilos y relacionados*: actualmente su uso comercial se limita a la síntesis de colorantes para la fotografía al haluro de plata.
- *Colorantes Estirilos*: estos colorantes son moléculas sin carga que contienen un grupo estiril. Solían ser un grupo considerablemente importante de colorantes amarillos para diversos sustratos.
- *Colorantes di y triaril carbonio y relacionados*: son colorantes fuertes pero generalmente son deficientes en cuanto a su brillo y su relación costo-efectividad.
- *Colorantes del azufre*: a diferencia de la mayoría de los colorantes, no es fácil definir un cromóforo para este grupo. Son utilizados para teñir fibras celulósicas y son insolubles en agua.

### **Clasificación de acuerdo a su uso o método de aplicación**

Es el principal sistema de clasificación utilizado por el Colour Index (C.I.). El Colour Index International es una base de datos de referencia mantenida por la Society of Dyers and Colourists y la American Association of Textile Chemist and Colorists. Las sustancias colorantes se listan en esta base de datos mediante un código compuesto

de un nombre genérico y un número de constitución. El índice sirve como fuente de información para empresarios y consumidores. La clasificación de acuerdo al uso se muestra a continuación:

- *Colorantes reactivos*: estos Colorantes forman un enlace covalente con la fibra, generalmente algodón, aunque son menormente utilizados con lana y nailon. Son colorantes que poseen una gran capacidad de tinción y métodos relativamente simples de aplicación.
- *Colorantes directos*: son colorantes aniónicos, solubles en agua. Su principal uso es en la tintura de fibras de algodón, celulosa, papel, y en menor medida nailon.
- *Colorantes a la tina*: son insolubles en agua y generalmente utilizados con fibras celulósicas.
- *Colorantes del azufre*: estos colorantes son aplicados a fibras de algodón desde un baño con sulfito de sodio como agente reductor. Numéricamente es un grupo reducido. Sin embargo, su bajo precio y buena capacidad de tinción convierten a éste en un grupo importante económicamente hablando.
- *Colorantes dispersables*: son colorantes no iónicos, insolubles en agua. Se aplican a fibras hidrofóbicas a partir de una dispersión del colorante en agua. Son utilizados mayormente en poliésteres y en menor medida en nailon, celulosa, acetato de celulosa y fibras acrílicas.
- *Colorantes básicos*: son colorantes catiónicos solubles en agua. Son utilizados en papel, Dralón (fibra acrílica), náilonos modificados y poliésteres modificados. Su uso

original fue para seda, lana y algodón. Algunos colorantes de este grupo poseen actividad biológica y son utilizados en medicina como antisépticos.

- *Colorantes al solvente*: son colorantes insolubles en agua desprovistos de grupos polares solubilizantes como ser ácido sulfónico o ácido carboxílico. Son utilizados para colorear plásticos, gasolina, aceites o ceras.
- *Colorantes ácidos*: son colorantes aniónicos solubles en agua. Se aplican a nailon, lana, seda, y acrílicos modificados. También son utilizados en menor medida en papel, cuero, alimentos y cosméticos.

### **1.1.2 Problemática causada por la utilización de colorantes en la industria**

Los efluentes coloreados provienen tanto de su industria manufacturera, como de aquellas que los utilizan en sus procesos productivos. La cantidad exacta de colorantes producidos en el mundo no es conocida pero se estima que es mayor a 10,000 toneladas por año; tampoco existe información certera sobre la cantidad de colorantes que son descargados al ambiente (Forgacs y colab., 2004). Se estima que entre un uno y un dos por ciento de los colorantes producidos son descargados directamente a los efluentes líquidos (Pearce y colab., 2003; Forgacs y colab., 2004); y entre un diez y un veinte por ciento es subsecuentemente perdido debido a ineficiencias durante los procesos de coloración (Forgacs y colab., 2004; Chen y colab., 2006). Es importante recalcar que alrededor de  $10^6$  toneladas y más de 10,000 diferentes pigmentos y colorantes sintéticos son utilizados anualmente en todo el mundo (Robinson y colab., 2001; Rodríguez y colab. 2002).

Dentro de las industrias que utilizan colorantes una se destaca en cuanto al volumen y el poder contaminante de sus efluentes: la industria textil.

La industria textil es una de las mayores consumidoras de agua, generando un importante volumen de efluentes. En general los efluentes de industrias textiles se caracterizan por poseer sólidos suspendidos, alta temperatura, pH variable, una alta Demanda Química de Oxígeno y una alta coloración. El proceso productivo consiste en varias etapas, cada una de las cuales aporta efluentes que contienen una amplia variedad de compuestos contaminantes, entre los cuales se encuentran detergentes y jabones, grasas y aceites, altas concentraciones de sales, solventes, agentes reductores y oxidantes, etc.

Por lo dicho anteriormente (volumen y variedad de contaminantes), estos efluentes son un desafío a superar al momento de seleccionar los tratamientos que deben aplicarse, para alcanzar las condiciones de vuelco exigidas por la legislación y mejorar la calidad de los mismos.

Otro tipo de efluente de interés es el generado en laboratorios dedicados a la investigación o el diagnóstico de enfermedades, que utilizan tintas biológicas como ser Hematoxylin, Eosin Y, y Auramina O. Aunque el volumen de soluciones utilizado en esta actividad es despreciable comparado con la industrial, la alta concentración de colorantes y la presencia de aditivos nocivos resultan en un efluente altamente tóxico, de baja transparencia a la luz y un alto contenido de carbono orgánico (Sioia y colab., 2006).

Los colorantes por su alto poder de tinción presentan un gran problema porque, incluso en pequeñas cantidades (concentraciones menores a 1 ppm son visibles; Banat y colab., 1996; Pandey y colab., 2007) colorean los cursos de agua en los cuales se descargan y generan un problema estético (Azbar y colab., 2004). La percepción de la gente sobre la calidad del agua está altamente influenciada por la coloración de la misma; un color antinatural es asociado con contaminación.

Los colorantes afectan directa e indirectamente a los organismos acuáticos. Los efectos directos se relacionan con la toxicidad propia de los colorantes. Los efectos indirectos surgen como consecuencia de la absorción de la radiación solar que entra en el agua y por la disminución del oxígeno disuelto debido a la carga orgánica que aportan.

Habitualmente los colorantes presentes en efluentes industriales tienen una alta persistencia, debido a que los fabricantes buscan utilizar siempre aquellos más estables y son diseñados especialmente para ser química y fotocatalíticamente estables. La mayoría de éstos son poco biodegradables o no biodegradables y generalmente son resistentes a los tratamientos utilizados habitualmente por las industrias (Mall y colab., 2007).

La posible naturaleza tóxica y cancerígena de los colorantes y sus intermediarios ha generado un especial interés en los mismos. Esto es debido a que muchos colorantes son fabricados con conocidos agentes cancerígenos como ser la bencidina y otros compuestos aromáticos (Robinson y colab., 2001).

Algunos colorantes y sus intermediarios han sido identificados como altamente cancerígenos (Malik y Saha, 2003; Sioia y colab., 2006). Generalmente los efectos a corto plazo son ampliamente conocidos y pueden prevenirse controlando las condiciones de trabajo. Sin embargo son los efectos crónicos los que generan mayor preocupación, debido a que son observables solamente a largo plazo, luego de muchos años de exposición.

La mayor incidencia de tumores benignos y malignos, especialmente en las vejigas de trabajadores expuestos a ciertos colorantes y sus intermediarios se registró en países productores de colorantes en el período 1930-1960. Los compuestos identificados como principales causantes del problema fueron: 2-naftilamina [91-59-8], 4-aminobifenil [92-67-1], bencidina [92-87-5], fucsina o C.I. Basic Violet 14 [632-99-5] y Auramina O C.I. Solvent Yellow 2 [2465-27-2]. Como resultado, se impusieron regulaciones estrictas referidas al manejo de compuestos cancerígenos en la mayoría de los países industrializados. En los Estados Unidos se prohibió la utilización de los compuestos mencionados anteriormente por todas las industrias (Kirk y Othmer, 1978).

Ha sido demostrado que azo- y nitro- compuestos son reducidos en sedimentos y en los intestinos de seres vivos, resultando en la regeneración de las aminas “madres”, las cuales son altamente tóxicas. Colorantes basados en antraquinonas son los más resistentes a la degradación debido a sus estructuras aromáticas fusionadas y permanecen coloreados por largos períodos de tiempo. Los colorantes básicos se caracterizan por un alto brillo y por lo tanto una mayor intensidad de color, haciéndolos más difíciles de decolorar; mientras que los colorantes con metales

pesados, como ser cromo, pueden llevar a la liberación de los mismos en los cursos de agua. Ha sido demostrado que algunos colorantes dispersos tienen tendencia a bioacumularse (Banat y colab., 1996).

## 2 AURAMINA O

### 2.1 La Auramina O como contaminante modelo

Para la selección del compuesto modelo se consideraron los tipos de industrias de la región (Santa Fe y zona de influencia) y los posibles contaminantes que se generan como consecuencia de su actividad. Se redujo el abanico de opciones a los colorantes, que como se expresó anteriormente, es un grupo de compuestos que presentan ciertas características de interés.

El compuesto modelo seleccionado es el colorante básico Auramina O. Los colorantes básicos son bases orgánicas coloreadas, que se caracterizan por la presencia de grupos amino libres o sub-sustituídos en su estructura molecular; también suelen estar combinadas con un ácido incoloro como sulfúrico o clorhídrico. Los colorantes básicos poseen carga eléctrica positiva y son utilizados para teñir telas aniónicas como ser lana, seda, nailon y acrílicos. Los colorantes básicos generalmente aportan una alta capacidad de tinción, intenso tono y baja resistencia a la luz.

Auramina O también es utilizada en laboratorios debido a su característica fluorescente. En laboratorios se emplea como: (i) un colorante “ácido rápido” para bacterias, de manera similar al colorante de Ziehl-Neelsen; (ii) una versión fluorescente del reactivo de Schiff; o (iii) junto con Rodamina B, como colorante Auramina-Rodamina de Truant para la detección del bacilo de la Tuberculosis. También es utilizada como un agente antiséptico.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> <http://chemicalland21.com/>

Es un compuesto considerado como carcinógeno probable en humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (The International Agency for Research on Cancer) incluye a la auramina O entre los químicos para los cuales existe evidencia suficiente sobre su carcinogenicidad en animales debido a su biotransformación en especies reactivas, tanto en ratas como en humanos (Martelli y colab., 1998; Mall y colab., 2007). La Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA de sus siglas en inglés) incluye a auramina O en el Grupo B2: evidencia inadecuada en humanos, suficiente evidencia en animales<sup>2</sup>. Es considerado también tóxico para los organismos acuáticos y puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático<sup>3</sup>.

## 2.2 Características químicas

Auramina O puede identificarse también con los nombres C. I. Basic Yellow 2, C. I. 41000, auramina hidrociorada o clorhidrato de auramina, y Amarillo Canario entre otros; su número CAS (Chemical Abstracts Service) es 2465-27-2. Auramina O es un colorante fluorescente, muy soluble en agua y soluble en etanol. Su fórmula química es  $C_{17}H_{21}N_3HCl$  y su estructura se muestra en la Figura 2.2-1.

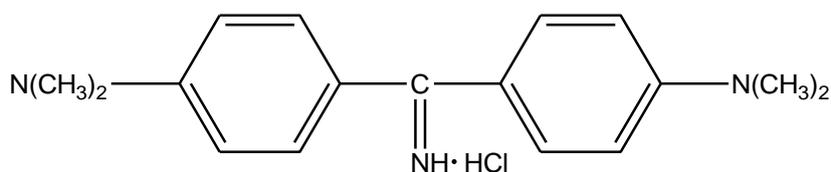


Figura 2.2-1: Estructura química de la Auramina O

<sup>2</sup> Ficha de Datos de Seguridad Sysmex América, Inc.

<sup>3</sup> Ficha de Datos de Seguridad Merck.

Para todos los ensayos el colorante auramina O utilizado, fue suministrado por la misma industria que nos facilitó el efluente industrial. Auramina O fue empleada exactamente como la recibimos y sin mayor purificación, debido a que el efluente a tratar posteriormente contiene este colorante.

En la Figura 2.2-2 se muestra el coeficiente de extinción molar para diferentes longitudes de onda para auramina O en agua y en la Figura 2.2-3 el espectro de emisión de fluorescencia para auramina en glicerol.

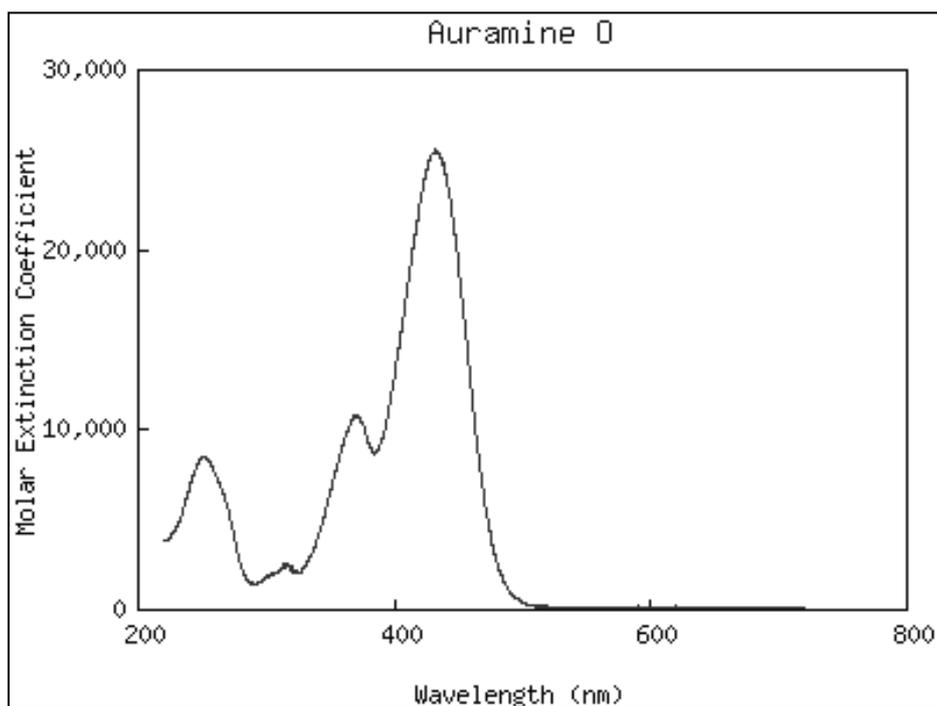


Figura 2.2-2: Espectro de Absorbancia de Auramina O en agua.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> <http://omlc.org.edu/spectra/PhotochemCAD/html/auramineO.html>

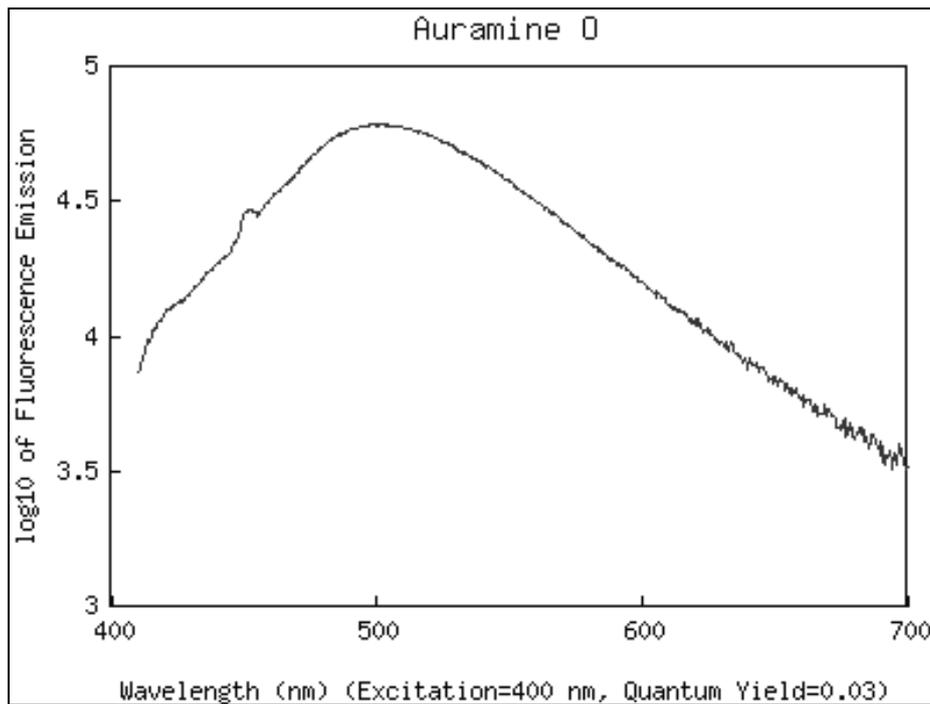


Figura 2.2-3: Espectro de Emisión de Fluorescencias de Auramina O<sup>4</sup>

Para corroborar la información encontrada se realizó un espectro de absorbancia para una muestra de 25 ppm de auramina O en agua como se muestra en la Figura 2.2-4. La curva obtenida coincide con la información encontrada.

Experimentalmente se determinó que auramina O tiene dos picos en el espectro, uno a 432 nm y el otro a 370 nm; también se calculó el coeficiente de absortividad molar, resultando en  $22,514 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 432 nm (siendo el valor de bibliografía encontrado  $25,300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $431.25 \text{ nm}^4$ ).

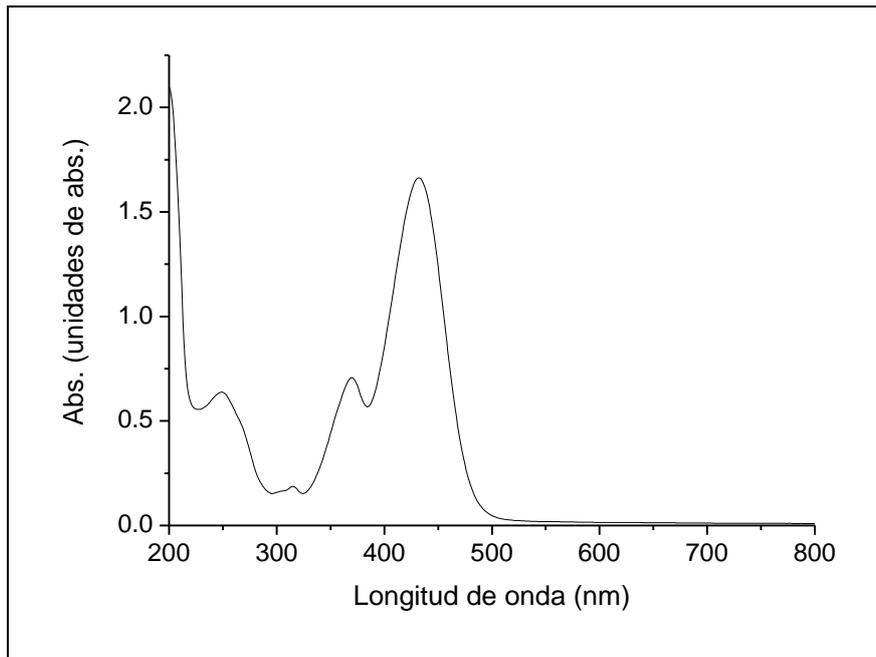


Figura 2.2-4: Espectro de absorbancia para una muestra de 25 ppm de Auramina O en agua. pH 6

De las Fichas de Seguridad de Panreac Química (PQ) y Merck (M) y la Ficha de Información de Producto de Sigma-Aldrich (SA) (disponibles en internet), se obtuvo información sobre características químicas y toxicidad de la auramina O:

- Tiene dos picos en el espectro de absorbancia: 432 nm y 370 nm, en agua (SA)
- Solubilidad:
  - En agua: 10 g/L a 10 °C (PQ); 10 g/L a 20 °C (M); 10 mg/ml (SA)
  - En etanol: 1 mg/ml (SA)
- pH: 6 a 2,5 g/L (PQ); 6-7 a 10 g/L (M)
- Punto de fusión: 250 °C (PQ); 265 °C (M)
- Toxicidad Aguda:

- DDL oral rata: 1500 mg/kg (PQ)
  - DL<sub>50</sub> oral ratón: 480 mg/kg (PQ); 1000 mg/kg (M)
  - Toxicidad subaguda a crónica: cancerígeno en ensayos sobre animales (PQ); la sospecha sobre su efecto cancerígeno precisa de mayor aclaración, mutagenicidad *Salmonella typhimurium*: positiva (M)
- Informaciones ecológicas (M):
    - Biodegradabilidad: Moderadamente (parcialmente) eliminable (decremento de Carbono Orgánico Disuelto 20-70%).
    - Comportamiento en compartimentos ecológicos: Potencial de bioacumulación 288.
    - Tóxico para organismos acuáticos. Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.
    - Toxicidad para los peces: *P. reticulata* LC<sub>50</sub>: 1-10 mg/L/96 h.
    - Otras observaciones: ¡No incorporar a suelos ni acuíferos!

La bioacumulación es el resultado neto de la absorción, transformación y eliminación de una sustancia por un organismo a través de todas las vías de exposición (es decir, aire, agua, sedimentos/suelos y alimentación). El potencial de bioacumulación se determina a través de Factor de Bioconcentración (BFC) cuando el

material se acumula a partir de su fase acuática, para un BFC mayor a 100 y menor a 500 se considera bioacumulación Moderada<sup>5</sup>.

### 2.3 Degradación de la Auramina O

Se realizó un análisis de la bibliografía específica, donde se encontraron dos trabajos antiguos que estudian procesos básicos: la fotólisis (Voyksner y Pack, 1989) y la hidrólisis (Holmes y Darling, 1924) de auramina O. El trabajo de Voyksner y Pack estudia la degradación de la auramina en muestras textiles, como consecuencia de una exposición prolongada a la luz; proceso complejo que es afectado no sólo por la radiación sino también por la temperatura y la humedad de la muestra.

En cuanto a la degradación de auramina O existen algunos trabajos específicos: (i) Fotodegradación de diferentes tintas, entre las cuales se encuentra la auramina, mediante complejos de Fe(III) y radiación UV, centrando el análisis en la cinética de fotodegradación (Deng Nansheng y colab., 1996), y (ii) continuación del trabajo anterior en el cual se estudia la radiación solar como una posible fuente de radiación (Deng Nansheng y colab., 1997). Algunos trabajos más recientes que estudian la degradación de la Auramina O son: (i) Oxidación fotocatalítica de auramina O en presencia de óxidos semiconductores (Poulios y colab., 2000); analiza el tratamiento, mediante la utilización de ZnO y TiO<sub>2</sub> como fotocatalizadores, de efluentes de laboratorio. Este tipo de efluentes se caracterizan por su pequeño volumen y alta concentración de tinta, y (ii) Oxidación de auramina en fase líquida inducida por

---

<sup>5</sup> Manual sobre Contaminación Química – Parte 1. Evaluación del Problema y Medidas de Respuesta. Edición de 1999. Organización Marítima Internacional

plasma (Gai Ke y Dong Yanjie, 2005); en este trabajo se estudia la electrólisis de la auramina O y se presenta un posible camino de reacción, esta técnica permite una rápida degradación de la tinta. Se encontró también un trabajo en el cual se estudia la adsorción de auramina O, como método de remoción del contaminante de efluentes líquidos; se estudiaron cenizas de bagazo de caña de azúcar, Carbón Activado grado comercial y grado laboratorio como posibles sustratos (Mall y colab., 2007).

## **2.4 Métodos de análisis**

De acuerdo a la información encontrada y las características químicas del compuesto se desarrollaron dos métodos específicos para medir la concentración de auramina en solución:

- (1) Utilizando espectrofotometría UV-Vis y midiendo la absorbancia de la muestra a 432 nm, longitud de onda de máxima absorbancia del compuesto (Polius, 2000; Sioi y colab., 2006; Sahel y colab., 2007; Arslan-Alaton, 2008). Para esta técnica se realizó una curva de calibrado para concentraciones de 0 a 40 ppm de auramina O en agua (pH de la solución 6), verificándose una linealidad, como se muestra en la Figura 2.4-1. El espectrofotómetro utilizado es CARY UV-Vis 100 BIO con celdas de cuarzo de 1 cm de paso.

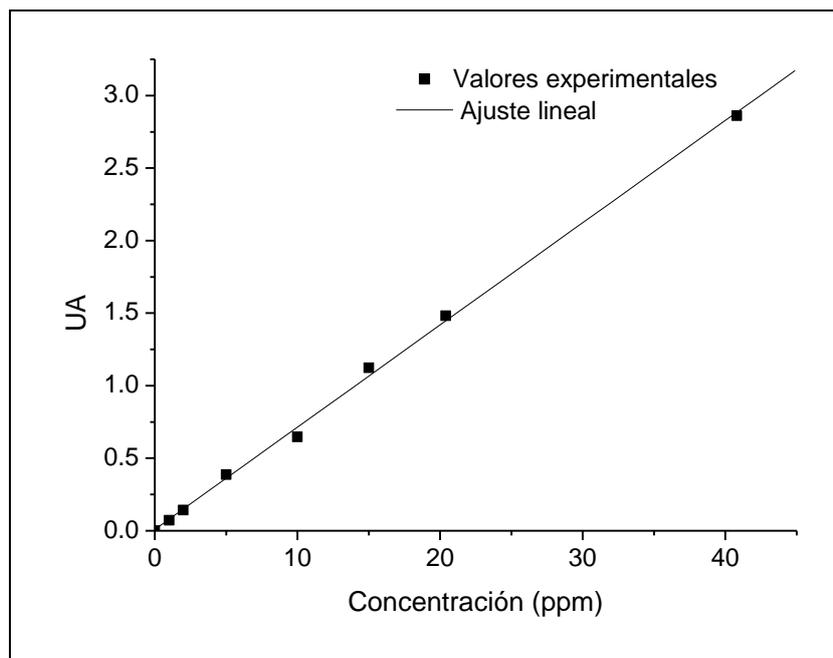


Figura 2.4-1: Variación de la absorbancia en función de la concentración de Auramina O. pH 6

(2) Utilizando la técnica de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) según lo descrito en diferentes trabajos para varios colorantes (Voyksner y Pack, 1989; Chen y colab., 2006a; Chen y colab., 2006b; Chen, 2007). Se empleó un Cromatógrafo Waters Modelo 1525, con una columna analítica de fase reversa de 18 carbonos LC-18 Supelcosil de Supelco y un Detector de Absorbancia Dual Waters 2487; la fase móvil fue de 90% Metanol y 10% de Acetato de Amonio en agua 0.1 M; el caudal fue de 1 ml/min y la columna se mantuvo a una temperatura de 30 °C en un Horno Waters modelo 5CH. Se realizó una curva de calibrado para concentraciones de 0 a 40 ppm de auramina O en agua, verificándose una linealidad, como se muestra en la Figura 2.4-2.

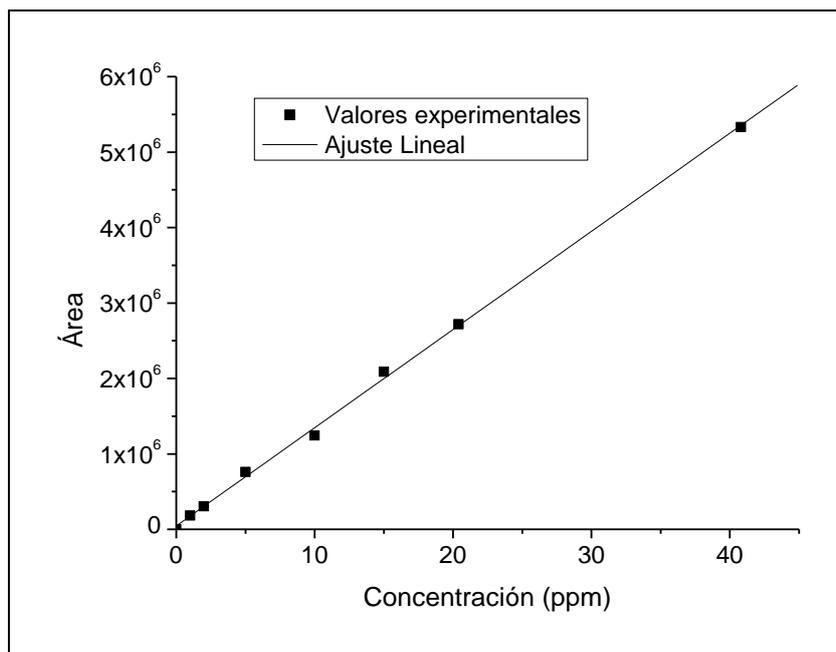


Figura 2.4-2: Variación del área medida mediante HPLC en función de la concentración de Auramina O. pH 6

Ambos métodos fueron utilizados en paralelo cuando se realizaron los ensayos experimentales.

### **3 TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE LA AURAMINA O**

#### **3.1 Introducción**

El tratamiento biológico de efluentes consiste en provocar el desarrollo de microorganismos que se reúnen en flóculos o películas que, por acción física o fisicoquímica, retienen la contaminación orgánica y se alimentan de ella (Metcalf y Eddy, 1995).

Los microorganismos que participan deben tener una fuente de carbono y energía para la reproducción y el mantenimiento celular; las fuentes de carbono pueden ser tanto orgánicas como inorgánicas y la energía puede ser proporcionada por el sol o por una reacción orgánica de reducción (Metcalf y Eddy, 1995).

El crecimiento de las células está condicionado por diferentes factores, que deben controlarse a la hora de implementar un tratamiento. Las condiciones ambientales pueden controlarse mediante la regulación del pH, de la temperatura, adición de nutrientes o elementos traza, adición o exclusión de oxígeno (Metcalf y Eddy, 1995). En la Figura 3.1-1 se muestra la curva típica de crecimiento bacteriano, en la cual se pueden identificar cuatro fases: 1) Fase “lag” o de retardo; 2) Fase de crecimiento exponencial o logarítmico; 3) Fase estacionaria; y 4) Fase de muerte celular.

Los sistemas pueden ser clasificados de acuerdo a diferentes criterios, el más utilizado se basa en la dependencia de los microorganismos con el oxígeno. De esta manera se tienen los procesos aerobios, donde participan microorganismos aerobios y facultativos (estos últimos son capaces de sobrevivir con o sin oxígeno libre); los

procesos anaerobios, donde participan microorganismos anaerobios y facultativos; y los procesos facultativos, que son aquellos en los cuales participan los tres tipos de microorganismos.

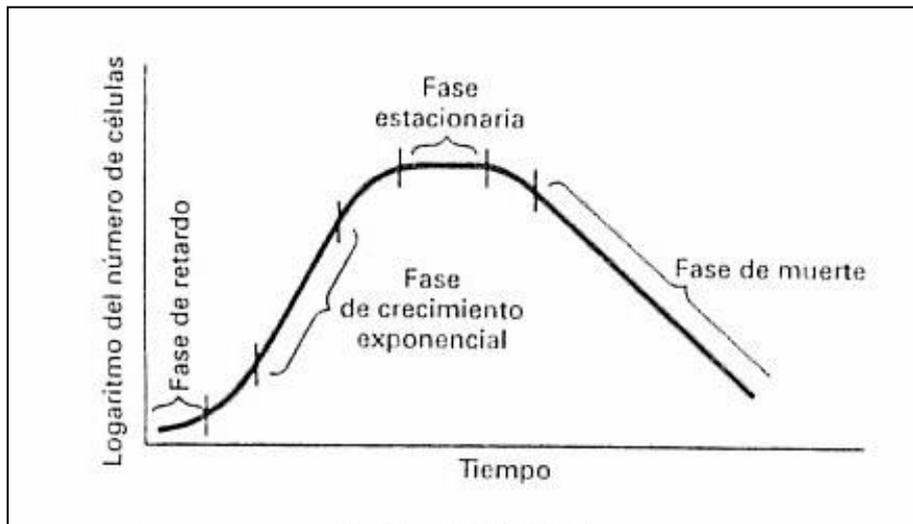


Figura 3.1-1: Curva típica de crecimiento bacteriano (Metcalf y Eddy, 1995)

También pueden clasificarse de acuerdo al estado de la biomasa, donde se encuentran los procesos de “*biomasa inmovilizada*”, siendo aquellos en los cuales los microorganismos se desarrollan en forma de película sobre un material soporte; o de “*biomasa suspendida*”, donde los microorganismos se encuentran libres dentro del efluente, en forma de flóculos.

A continuación se realiza una breve descripción de los tratamientos más utilizados:

*Barros Activados*: es un proceso aerobio de biomasa suspendida. Este sistema consta de un reactor en el cual se disponen el efluente a tratar y la biomasa formando el “líquido mezcla”, y es aireado mediante difusores o sistemas mecánicos. Una vez que

el agua residual ha sido tratada, la biomasa se separa del líquido mediante un sedimentador. Parte de los sólidos (que consisten principalmente en biomasa) son recirculados al reactor para aumentar la velocidad específica de degradación y el resto es eliminado. Un punto importante a tener en cuenta es que los microorganismos deben formar un flóculo adecuado, ya que de ello depende que la etapa de separación funcione eficientemente.

*Filtro percolador:* este proceso aerobio consiste en un lecho formado por un medio sumamente permeable al que se adhieren los microorganismos y a través del cual se filtra el efluente. El medio filtrante más utilizado es piedra, pero se han desarrollado medios sintéticos de materiales plásticos que optimizan la relación volumen-superficie de contacto. El lecho es generalmente circular y el efluente se distribuye por encima mediante un distribuidor giratorio; y posee un sistema de desagüe inferior que recolecta el líquido tratado y los sólidos biológicos que se hayan separado, también permite la circulación del aire.

*Lagunas aireadas:* en este proceso el agua residual se deposita en piletas realizadas en la tierra y son aireadas mecánicamente, por lo que el proceso es básicamente el mismo que el de barros activados pero sin recirculación. También existen lagunas aireadas en las cuales el oxígeno es proporcionado por una aireación superficial natural y por la fotosíntesis de las algas que se desarrollan en la misma. Si en la laguna sedimentan los sólidos suspendidos y se acumula en el fondo una capa de fango anaerobio el proceso se transformaría en facultativo.

En los tratamientos anaerobios la degradación de la materia orgánica se realiza en ausencia de oxígeno. Entre los posibles sistemas de tratamiento anaeróbicos se

encuentran: Digestor Convencional, Reactor anaeróbico de Contacto, Lagunas anaeróbicas, Filtro Anaeróbico, Lecho Expandido o Fluidizado, Reactor U.A.S.B. (Upflow Annaerobic Sludge Blanquet) (Metcalf y Eddy, 1995).

Los procesos biológicos son ampliamente utilizados para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil, sin embargo su eficiencia es limitada. Generalmente se logra sólo la decoloración del efluente, lo que implica la destrucción de los dobles enlaces y no la ruptura de los anillos en moléculas más simples. Algunos de los compuestos auxiliares que se utilizan en el proceso pueden ser completamente degradados; sin embargo, no se logra una destrucción completa de los colorantes debido a que los mismos son intencionalmente diseñados para resistir diferentes tipos de degradación (biológica, química o fotolítica) (Arslan-Alaton y colab., 2008).

Actualmente para sortear esta dificultad se aplican combinaciones de procesos biológicos aeróbicos y anaeróbicos. A pesar de que algunas tintas resultan resistentes a la biodegradación de microorganismos aerobios o incluso son tóxicos para ellos, pueden ser parcialmente degradadas por microorganismos anaeróbicos como son algunos colorantes azo (Robinson y colab., 2001; Pearse y colab., 2003; Pandey y colab., 2007). El tratamiento anaerobio muchas veces no logra una completa mineralización de los compuestos orgánicos pero permite un posterior “tratamiento de pulido” mediante procesos biológicos aeróbicos. Esta combinación de tratamientos biológicos fue estudiada por diferentes autores para colorantes azo como el Naranja II, Negro Remazol, Naranja Ácido 10, Rojo Básico, Rojo Ácido 18, Rojo Ácido 14 (Rajaguru y colab., 2000; Shaw y colab., 2002; Ong y colab., 2005).

Para la decoloración de efluentes se utilizan, generalmente, consorcios de microorganismos y no cepas puras. Esto es debido a que se eliminan los costos asociados a la purificación de las colonias y una especie aislada no es capaz de obtener los mismos resultados que un grupo de microorganismos, que muchas veces trabajan de forma secuencial y se complementan entre ellos. Un ejemplo de esto lo presenta Knackmuss (Knackmuss, 1996; Robinson y colab., 2001; Pearce y colab., 2003; Pandey y colab., 2007) que utiliza dos especies para degradar sulfonato de naftaleno. *Sphingomonas* cepa BN6 degrada naphthaleno-2-sulphonato, un grupo de colorantes azo, en iones salicilato equivalentes; estos iones no pueden ser mayormente degradados y son tóxicos para la cepa BN6, por lo tanto el naphthalene-2-sulphonate sólo puede ser completamente degradado si se utiliza un organismo complementario que sea capaz de descomponer al ion salicilato.

El empleo de tratamientos biológicos para la descontaminación de efluentes coloreados se estudia desde hace varias décadas. En el trabajo presentado por Azmi y colaboradores, se citan trabajos que se remontan a 1981 en los cuales se analiza la utilización del proceso de barros activados para la degradación de colorantes como el Violeta de Metileno, Violeta Cristal, Rojo Congo, Naranja II, entre otros. Estos trabajos se focalizaron en diversos factores que deben ser tenidos en cuenta al momento de aplicar un tratamiento biológico: toxicidad de los colorantes para los microorganismos, aclimatación de los microorganismos, efecto de la concentración de los colorantes sobre el crecimiento de la biota, toxicidad de los productos de degradación sobre los microorganismos.

Los tratamientos biológicos son, en la actualidad, los más económicos y compatibles con el ambiente; sin embargo la eficiencia de los mismos y su aplicabilidad dependen mucho de las características del efluente a tratar y de los colorantes presentes en el mismo.

Es por ello que en el presente trabajo se realizaron en primer lugar una serie de ensayos que permitieron determinar la viabilidad de la aplicación de procesos biológicos para degradar el colorante auramina O, ya sea como único contaminante (el cual sería el caso de efluentes de laboratorio) o formando parte de un efluente más complejo (como sería el caso de efluentes industriales).

## **3.2 Estudio experimental**

### **3.2.1 Ensayos de toxicidad**

Para determinar la viabilidad de un tratamiento biológico en primer lugar se realizaron ensayos in vitro con cepas de *Bacillus subtilis s.p.* sembrado en Agar-Agar. *Bacillus subtilis s.p.* es una bacteria testigo, ampliamente utilizada en estudios de laboratorio.

Se analizó el efecto antagónico de una solución de 50 ppm de auramina O en agua sobre los microorganismos antes mencionados. La solución de auramina O fue inyectada a través de dos incisiones realizadas en el medio de Agar-Agar.

Durante los ensayos pudo comprobarse que el crecimiento y reproducción de las cepas inoculadas no se vieron afectados por la presencia de la tinta. No se presentaron zonas de inhibición características alrededor de las colonias sembradas,

como puede observarse en la Figura 3.2-1. Por lo que puede concluirse que la tinta en una concentración de 50 ppm no es tóxica para el *Bacillus subtilis* creciendo sobre Agar-Agar.



Figura 3.2-1: Fotografía de una caja de Petri con un medio de Agar-Agar y Auramina O, sembrado con *Bacillus subtilis*

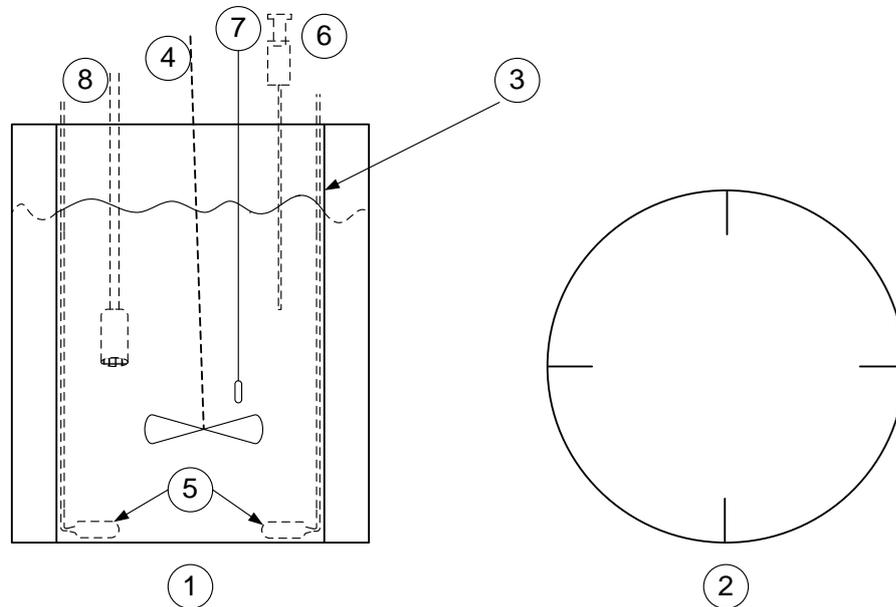
### 3.2.2 Ensayos de tratabilidad biológica para Auramina O en un medio sintético

#### 3.2.2.1 Dispositivo experimental

El dispositivo experimental utilizado consta de un reactor tanque (Figura 3.2-3) realizado en acrílico. Posee una tapa de acrílico, cuatro deflectores en sus paredes que permiten evitar cortocircuitos en la mezcla del medio, y su capacidad máxima es de 7 litros.

El equipo cuenta con un agitador de paleta y una bomba aireadora con difusores que permiten asegurar una mezcla completa del medio y una concentración

de oxígeno disuelto superior a los 5 ppm. El medio es termostatzado a 25 °C. Durante los ensayos el pH se mantuvo alrededor de 7.



(1) Biorreactor; (2) Tapa; (3) Deflectores; (4) Agitador mecánico; (5) Difusores; (6) Dispositivo de muestreo; (7) Termómetro; (8) Medidor de oxígeno disuelto y ph-metro

**Figura 3.2-2: Esquema del biorreactor.**

### 3.2.2.2 Metodología

Para la realización de estos ensayos se utilizó un medio sintético constituido por: agua; glucosa como fuente de carbono; sales minerales como fuente de Nitrógeno, Fósforo, Azufre, y otros nutrientes. El medio sintético contiene todos los nutrientes, necesarios para el desarrollo de los microorganismos, en exceso; de forma que no sean limitantes del crecimiento y reproducción celular. Del mismo modo, mediante la aireación del medio se asegura una concentración de oxígeno disuelto superior a 5 ppm, descartando de esta manera la posibilidad de que sea un reactivo limitante en la biorreacción.

Controlando las fuentes de carbono, nutrientes y oxígeno se logra aislar el efecto de la presencia de Auramina sobre los microorganismos.

La agitación se mantuvo en un punto tal que garantiza la homogeneidad del medio pero sin correr riesgos de caer en el llamado “floc shearing” (destrucción de la biomasa floculada por acción de los esfuerzos de corte).

Se empleó un consorcio de microorganismos liofilizados disponible en el mercado y recomendado para el tratamiento de efluentes municipales e industriales.

Para un correcto desarrollo de los ensayos en primer lugar se procedió a la hidratación y adaptación de los microorganismos liofilizados al medio conteniendo glucosa, mediante sucesivos repiques. Estos microorganismos aclimatados se emplearon para los ensayos definitivos.

Se utilizaron dos reactores funcionando en paralelo: uno con el medio sintético mencionado anteriormente al cual se le agregaron los microorganismos aclimatados (“reactor control”); y al restante se le adicionó auramina O al medio hasta lograr una concentración final de 50 ppm, y los microorganismos aclimatados.

Ambos reactores fueron operados a idénticas condiciones de agitación mecánica, aireación, temperatura y pH. La concentración inicial de biomasa fue la misma tanto para el reactor con tinta como para el reactor control. El pH del medio se ajustó utilizando hidróxido de sodio o ácido clorhídrico según lo necesario.

A lo largo de los ensayos se midieron los siguientes parámetros como indicadores del avance de la biorreacción:

- Concentración de biomasa (asimilada a la concentración de Sólidos Suspendidos Volátiles).
- Concentración de Sólidos Suspendidos Totales.
- Concentración de auramina O.
- Demanda Química de Oxígeno (DQO) Soluble, la cual es una medida del equivalente en oxígeno de la materia orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación de un oxidante químico fuerte. El valor de DQO se define como los miligramos de oxígeno consumidos por litro de muestra en las condiciones en que se desarrolla el ensayo. Para medir la DQO Soluble la muestra es filtrada antes de realizar la determinación.
- Concentración de glucosa.

La realización de los ensayos siguiendo la metodología descrita presenta las siguientes ventajas:

- ✓ La existencia de un reactor control y la igualdad de condiciones de operación permiten determinar el efecto de la auramina O sobre el crecimiento y reproducción de los microorganismos utilizados.
- ✓ Se puede comprobar la viabilidad de los microorganismos al utilizar un medio "ideal" para su desarrollo en el reactor control.
- ✓ Se determina el grado de biodegradabilidad del contaminante utilizado.

### 3.2.2.3 Técnicas analíticas empleadas

La concentración de microorganismos fue medida en términos de Sólidos Suspendedos Volátiles (SSV).

Se realizó un seguimiento en el tiempo de las concentraciones de Sólidos Suspendedos Totales (SST), Sólidos Suspendedos Volátiles (SSV) y DQO de acuerdo a las técnicas 2540-D, 2540-E y 5220-D respectivamente, de Standard Methods (APHA, 1995).

Los SST se definen como la porción de sólidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio, que posteriormente se seca a 103-105 °C hasta peso constante. Una muestra bien mezclada se pasa a través de un filtro estándar de fibra de vidrio, previamente pesado, y el residuo contenido se seca hasta peso constante; el incremento de peso del filtro representa el total de los sólidos suspendidos. Los filtros utilizados son de fibra de vidrio borosilicato sin resina, código AP4004705 de Millipore y fueron secados en estufa marca Tecnodalvo.

Los SSV se definen como la cantidad de materia capaz de volatilizarse por efecto de la calcinación a 550 °C. A esta temperatura la materia orgánica se oxida formando gas carbónico y agua pero debe tenerse en cuenta que ciertas sales minerales, como las sales de amonio, también se volatilizan. Los filtros utilizados son de fibra de vidrio borosilicato sin resina, código AP4004705 de Millipore y fueron calcinados en estufa marca Bioelec.

Los sólidos suspensivos se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$SST = \frac{b - a}{V} \quad SSV = \frac{b - c}{V}$$

donde:

SST: es la concentración de sólidos suspendidos totales.

SSV: es la concentración de sólidos suspendidos volátiles.

*a*: es la masa del filtro antes de la filtración.

*b*: es la masa del filtro y la muestra, luego del secado en estufa a 105 °C.

*c*: es la masa del filtro y la muestra, luego de la calcinación a 550 °C.

*V*: es el volumen de muestra filtrado.

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno. Para la determinación de la DQO se digiere la muestra con un fuerte agente oxidante, el dicromato de potasio y los compuestos orgánicos oxidables son oxidados. Esto resulta en un cambio del cromo en estado hexavalente al trivalente. Ambas especies son coloreadas y absorben en la región visible del espectro. El oxígeno consumido se mide en forma colorimétrica, contra estándares de DQO conocida, en un espectrofotómetro. El digestor utilizado fue construido a medida y mantiene las muestras a una temperatura de 150 °C (según lo especificado por la técnica) y para determinar la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Hach UV-Visible Modelo DR/2010.

La concentración de glucosa se estableció mediante un método enzimático colorimétrico para la determinación de glucosa en suero, plasma y otros líquidos; comercializado por la Sociedad de Bioquímicos de Santa Fe. La glucosa se determina por oxidación enzimática en presencia de glucosa oxidasa; y el peróxido de hidrógeno formado, en presencia de peroxidasa, oxida el cromógeno 4-aminofenazona/fenol a un compuesto de color rojo. Las muestras deben incubarse a 37 °C durante 15 minutos para luego medir la absorbancia a 505 nm. La estufa empleada es una estufa de cultivo marca Biolec y para determinar la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Hach UV-Visible Modelo DR/2010.

La concentración de auramina O se determinó mediante la absorbancia de la muestra filtrada a 432 nm en un espectrofotómetro CARY UV-Vis 100 BIO.

#### **3.2.2.4 Resultados**

La concentración de biomasa aclimatada inicial para ambos reactores fue de aproximadamente 450 mg/L.

Durante los ensayos pudo observarse que la evolución de la concentración de glucosa y DQO son similares tanto para el “reactor control” como para el que contiene auramina O, como puede verse en la Figura 3.2-3 y en la Figura 3.2-4; las curvas no presentan anomalías respecto de las formas típicas para este tipo de ensayos.

A lo largo de todo el ensayo en el reactor conteniendo auramina O no se observaron cambios en la concentración de la tinta, persistiendo el color amarillo

característico de la misma. Ello pone en evidencia la no-degradabilidad biológica de la tinta, al menos en los tiempos propios del ensayo.

La disminución de la DQO acompaña a la de la concentración de glucosa, de acuerdo a la demanda teórica de oxígeno de esta última (aprox. 1.1 mg O<sub>2</sub>/mg glucosa), pero agotada la glucosa el medio presenta una DQO de alrededor de 300 mg/L. Ello puede atribuirse: (i) a la presencia de los otros nutrientes incorporados, que aportan inicialmente una DQO de aproximadamente 0.48 mg O<sub>2</sub>/mg de nutrientes; y (ii) a la DQO de la propia auramina O de 1.656 mg O<sub>2</sub>/mg AU, determinada experimentalmente (Figura 3.2-3 y Figura 3.2-4).

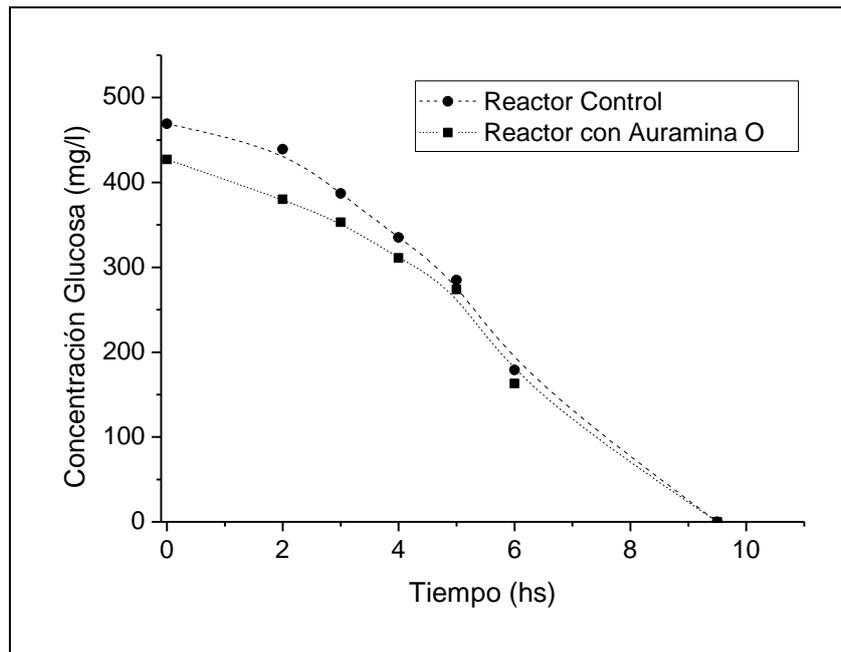


Figura 3.2-3: Evolución de la concentración de glucosa en función del tiempo.

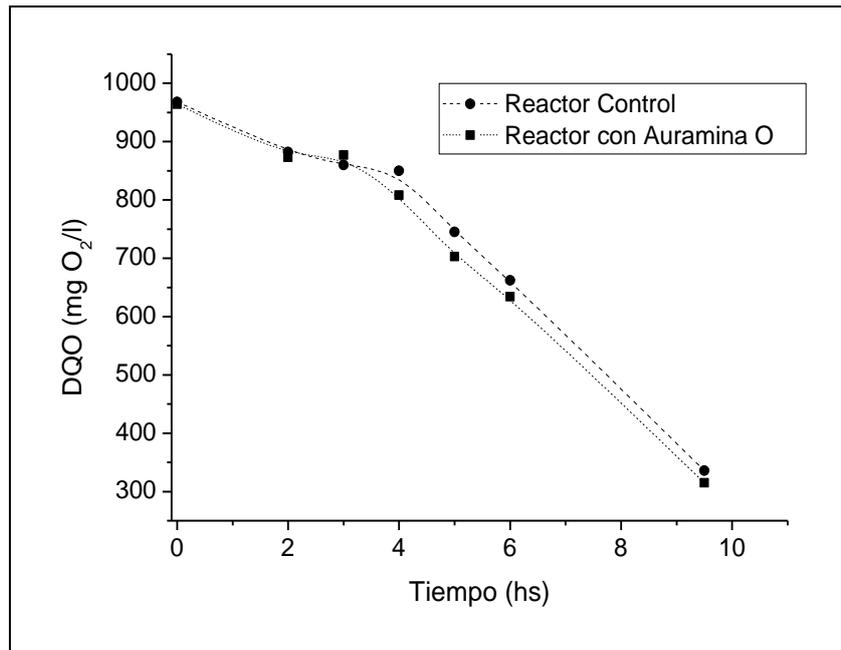


Figura 3.2-4: Evolución de la concentración de DQO en función del tiempo.

### 3.2.3 Ensayos de tratabilidad biológica para Auramina O en un efluente industrial real

#### 3.2.3.1 Características del efluente industrial

El efluente industrial utilizado corresponde a los desechos líquidos derivados de la fabricación de envases de pasta de celulosa. Estos efluentes se caracterizan por una alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) aportada mayormente por restos de pasta; éstos son fácilmente separables por sedimentación o centrifugación.

En este caso en particular el efluente contiene: restos de agentes encolantes, utilizados para ligar las fibras, que por lo general son derivados de ácido alquilcarbónico; transportadores del agente encolante, que son polímeros en solución acuosa y sirven para formar una emulsión con el agente encolante; agente de resistencia en húmedo, generalmente se utiliza resina poliamino-amida-epiclorhídrica;

y finalmente restos de tintas que son, en general, poco biodegradables o no biodegradables y en algunos casos tóxicos.

La DQO del efluente crudo con restos de pasta se encuentra entre los 800 – 1000 mg O<sub>2</sub>/L. Este valor disminuye significativamente cuando se separan los restos de pasta a un valor de entre 300 – 450 mg O<sub>2</sub>/L. Para los ensayos realizados se utilizó el efluente sin la pasta, la cual fue separada simplemente por sedimentación durante una hora.

Otra característica importante del efluente es la Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días (DBO<sub>5</sub>), que determina los requerimientos de oxígeno necesarios para descomponer biológicamente la materia orgánica carbonácea y nitrogenada. Mide indirectamente el contenido de materia orgánica biodegradable. Para el efluente utilizado el valor de la DBO<sub>5</sub> se encuentra alrededor de los 200 mg/L.

El efluente presenta una temperatura promedio de 38 °C y un pH neutro.

### **3.2.3.2 Dispositivo experimental**

Se utilizó el dispositivo experimental descrito anteriormente para los ensayos realizados con un medio sintético, (ver sección Ensayos de Biodegradabilidad para auramina O en un medio sintético).

### **3.2.3.3 Metodología**

Se empleó el mismo consorcio de microorganismos liofilizados utilizados en los ensayos con el efluente sintético.

Con el fin de obtener información experimental libre de efectos de procesos de adaptación al medio y/o de inhibición gradual encubierta, se hicieron varios repiques de los microorganismos en el efluente en forma previa a su inoculación en los ensayos definitivos. Se procedió de la siguiente manera:

- a) se realizó la aclimatación del liofilizado durante 24 horas en un litro del efluente, en condiciones aeróbicas;
- b) transcurridas estas 24 horas se dejó sedimentar, se descartó el sobrenadante y las bacterias fueron utilizadas para inocular nuevamente efluente fresco, manteniendo la agitación y aireación;
- c) se repitió la etapa (b)
- d) finalmente se utilizó la biomasa producida como inóculo de los ensayos “definitivos”.

En todos los casos se adicionaron sales nutrientes minerales en exceso.

Durante los ensayos definitivos se midieron los siguientes parámetros como indicadores del avance de la biorreacción:

- Concentración de biomasa (asimilada a la concentración de Sólidos Suspendidos Volátiles).
- Concentración de Sólidos Suspendidos Totales.
- Concentración de Auramina.
- DQO

### **3.2.3.4 Técnicas analíticas empleadas**

La concentración de microorganismos fue medida en términos de Sólidos Suspendedos Volátiles (SSV).

Se realizó un seguimiento en el tiempo de las concentraciones de Sólidos Suspendedos Totales (SST), Sólidos Suspendedos Volátiles (SSV) y DQO de acuerdo a las técnicas 2540-D, 2540-E y 5220-D respectivamente, de Standard Methods (APHA, 1995).

La concentración de glucosa se estableció mediante un método enzimático colorimétrico para la determinación de glucosa en suero, plasma y otros líquidos; comercializado por la Sociedad de Bioquímicos de Santa Fe.

La concentración de auramina O se determinó mediante la absorbancia de la muestra a 432 nm en espectrofotómetro.

### **3.2.3.5 Resultados**

Los resultados de un ensayo típico se muestran en la Figura 3.2-5. Las formas de las curvas de evolución de la DQO y sólidos son similares a las observadas en los ensayos anteriores. En ellas pueden observarse las diferentes etapas del crecimiento de la biota:

- ✓ La etapa de adaptación no se encuentra debido a que los microorganismos fueron adaptados al medio a través de los sucesivos repiques.

- ✓ La etapa de crecimiento exponencial se observa desde el tiempo cero hasta aproximadamente las 6 horas. En esta etapa se produce la mayor reproducción de los microorganismos que se corresponde con la mayor disminución de la DQO.
- ✓ La etapa estacionaria (o meseta) donde la reproducción celular no es significativa, y por lo tanto la disminución de DQO es mínima.

Transcurridas 10 horas de ensayo se verifica una DQO que podría caracterizarse como “no biodegradable” o difícilmente biodegradable, con un valor de 223 mg O<sub>2</sub>/L. Una medición de la DQO soluble realizada a las 24 hs de iniciado el ensayo permitió verificar que este valor es el mínimo que puede alcanzarse.

Esta DQO “remanente” puede atribuirse a la auramina O y a otros compuestos no biodegradables presentes en el efluente industrial y cuya eliminación deberá llevarse a cabo mediante un tratamiento químico.

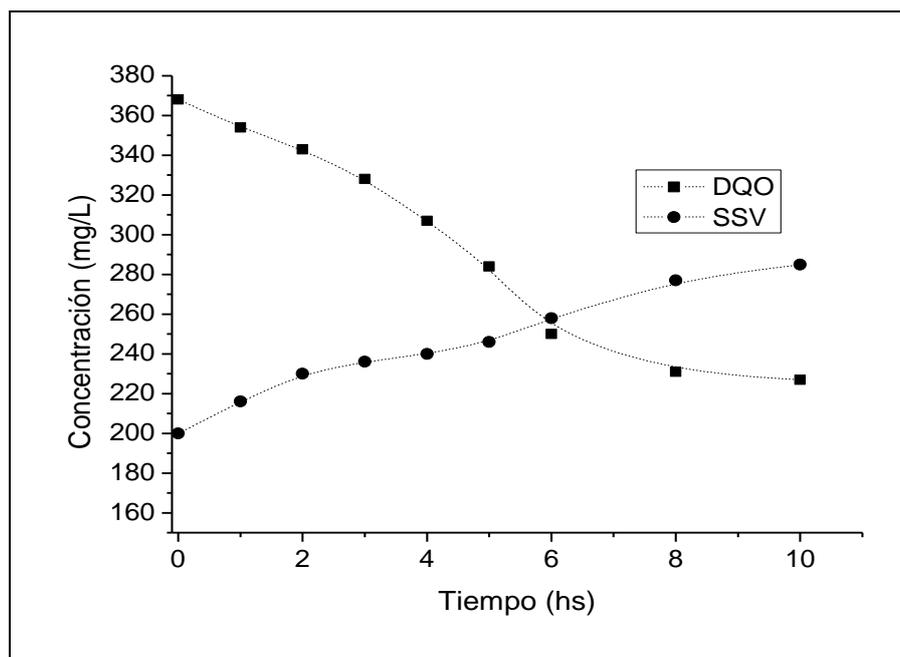


Figura 3.2-5: Evolución de la concentración de DQO y SSV en función del tiempo.

### 3.3 Modelado del tratamiento biológico y optimización de los parámetros

Los resultados experimentales obtenidos pudieron representarse con un modelo de tipo Monod, para las cinéticas de formación de biomasa y de degradación de la materia orgánica disuelta en el medio.

El modelo se describe a través de las ecuaciones 3.3.1 a 3.3.3:

$$r_x = \frac{dx}{dt} = \mu_{(DQO^*)}x \quad 3.3.1$$

$$r_{DQO^*} = \frac{dDQO^*}{dt} = -\frac{\mu_{(DQO^*)}}{Y}x \quad 3.3.2$$

$$\mu_{(DQO^*)} = \mu_{max} \frac{DQO^*}{DQO^* + K_{DQO^*}} \quad 3.3.3$$

donde  $x$  es la concentración de biomasa medida en términos de SSV;  $\mu$  es la constante de velocidad específica de formación de biomasa;  $Y$  el rendimiento biomasa/DQO;  $DQO^*$  es la DQO soluble "biodegradable", obtenida como la diferencia entre la DQO medida y la remanente al final del ensayo, esto es:

$$DQO^* = DQO - DQO_r$$

Los valores de  $\mu$  se obtuvieron a partir de la ecuación 3.3.1. El sistema de ecuaciones se resuelve utilizando el método numérico de Runge-Kutta y se obtuvieron los valores de  $\mu_{max}$  y de  $K_{(DQO^*)}$  que permiten un mejor ajuste, resultando:

$$\mu_{max} = 0.0737 \quad K_{(DQO^*)} = 56 \text{ mg/L.}$$

El valor del rendimiento, que resultó prácticamente constante, se obtuvo por cociente de las ecuaciones 3.3.1 y 3.3.2, resultando  $Y = 0.566$ . Este valor coincide con los obtenidos experimentalmente en los diferentes ensayos.

Los resultados experimentales y las concentraciones modeladas se muestran en las Figura 3.3-1 y Figura 3.3-2.

La Figura 3.3-3 muestra la dependencia de la velocidad específica de formación de biomasa con la DQO.

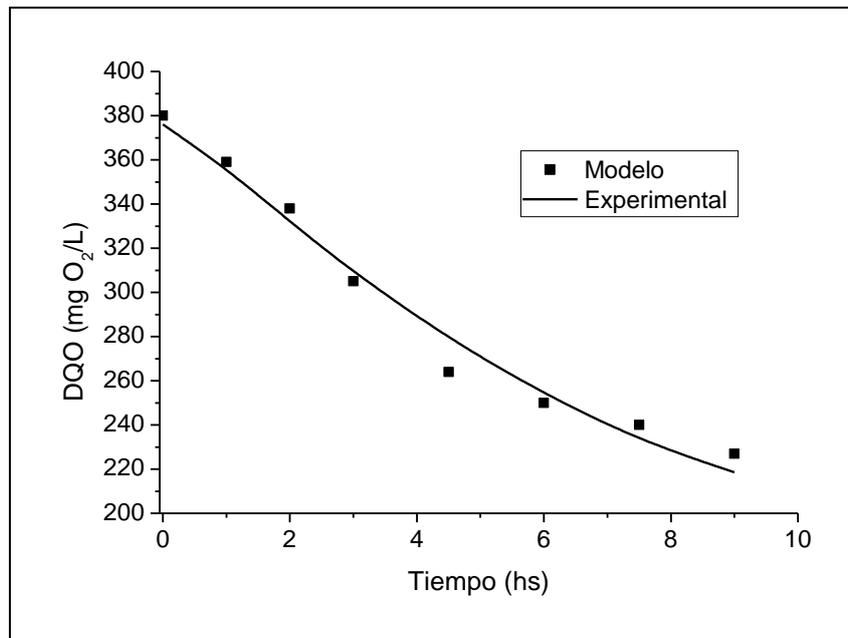


Figura 3.3-1: Evolución de la DQO para el efluente industrial.

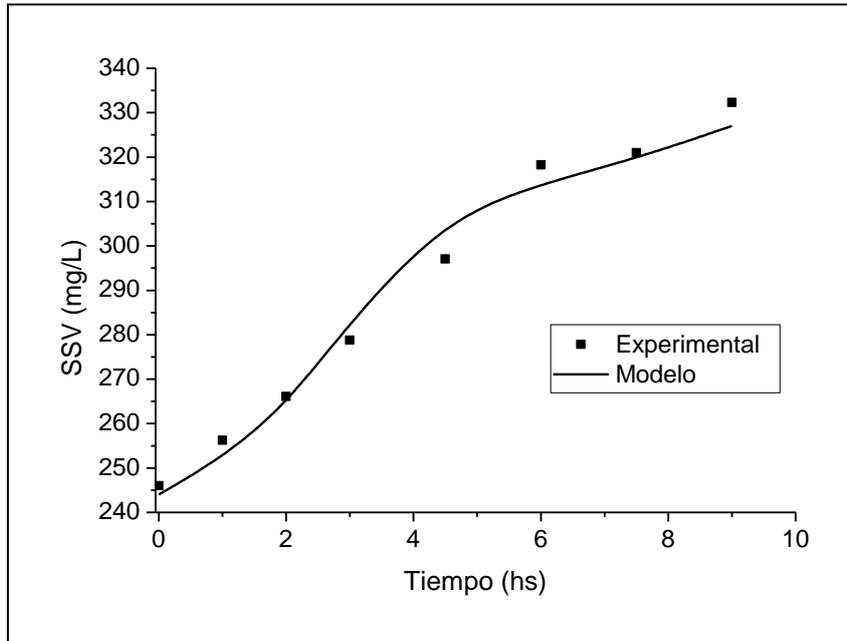


Figura 3.3-2: Evolución de la biomasa para el efluente industrial.

Como puede apreciarse de la Figura 3.3-3, el modelo propuesto con los parámetros estimados permite representar muy satisfactoriamente los valores experimentales.

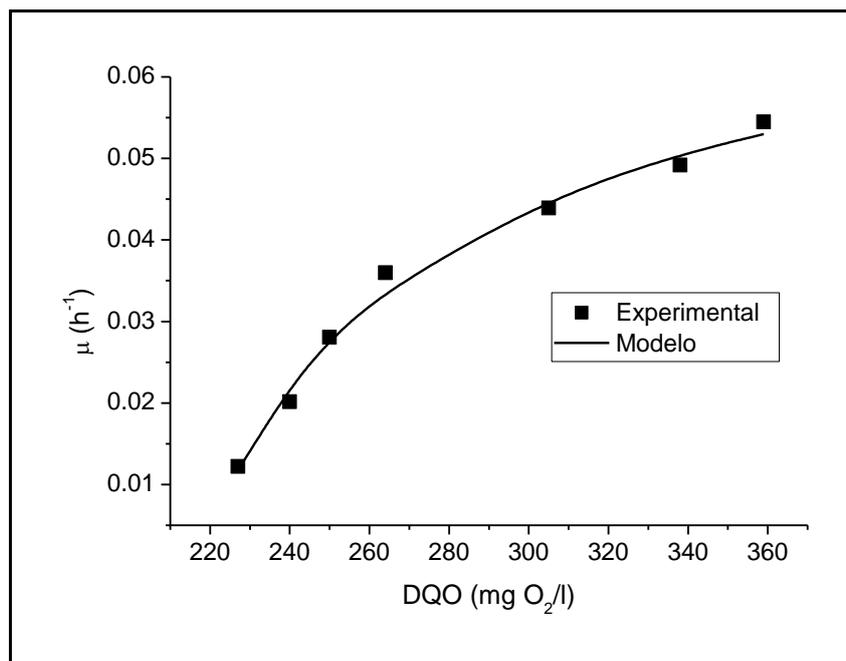


Figura 3.3-3: Dependencia de la constante de velocidad específica de formación de biomasa con la DQO.

### 3.4 Conclusiones

Mediante las diferentes experiencias planteadas en este capítulo se ha demostrado que la presencia de auramina O en una concentración de hasta 50 ppm no afecta la actividad biológica del microorganismo “testigo” *Bacillus subtilis*, ni de los que integran el consorcio bacteriano utilizado.

El hecho de que auramina O no es tóxica para los microorganismos presentes en el consorcio bacteriano implica que, es factible someter efluentes que la contengan a tratamientos biológicos para disminuir la carga orgánica. Sin embargo la concentración de auramina O durante los ensayos se mantuvo prácticamente constante por lo que puede concluirse que, a pesar de no ser tóxica para los microorganismos, no es biodegradable en los tiempos y condiciones estudiados.

Utilizando un consorcio de bacterias disponibles en el mercado se ha logrado disminuir en un 40% la carga orgánica del efluente de una industria de envases de cartón que utiliza auramina O en su proceso productivo. Al final de los ensayos se observa una DQO remanente que puede atribuirse a la presencia de la tinta (la cual no es biodegradable) y a otros compuestos presentes en el efluente. Por lo tanto el tratamiento biológico debe complementarse con otro tipo de tratamiento que permita eliminar por completo la auramina O y disminuir la concentración de DQO.

## **4 PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON APLICADOS A LA DEGRADACIÓN DE AURAMINA O**

### **4.1 Introducción**

Los colorantes son removidos de los efluentes líquidos comúnmente aplicando el método de adsorción, utilizando tanto soportes orgánicos como inorgánicos (Morais y colab., 1999; Mall y colab., 2006; Lata y colab., 2008). Sin embargo esta técnica presenta desventajas: como es un proceso no selectivo, otros compuestos del agua residual pueden ser adsorbidos y afectar la eficiencia del tratamiento; la adsorción remueve los colorantes del efluente a través de su concentración en diferentes soportes pero su estructura química permanece prácticamente sin cambios; cuando el soporte necesita ser regenerado, la disposición final de la solución concentrada presenta un nuevo problema que debe ser resuelto (Forgacs y colab., 2004). Otro proceso físico-químico utilizado es la coagulación, que presenta desventajas similares al proceso de adsorción.

En los últimos años, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) fueron propuestos como una alternativa para aumentar la biodegradabilidad de las aguas residuales, reducir la toxicidad de compuestos orgánicos contaminantes o degradar compuestos recalcitrantes. Gran parte de los Procesos Avanzados de Oxidación implican la generación in situ de radicales oxhidrilos ( $\text{OH}\bullet$ ), intermediarios muy reactivos con un alto potencial de oxidación, que reaccionan de forma no selectiva con diversos compuestos orgánicos. Estos procesos pueden lograr en muchos casos la completa mineralización de las sustancias orgánicas. Dentro de la gran variedad de posibles procesos se encuentran, entre otros:  $\text{O}_3+\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$ , reacciones Fenton y

Foto-Fenton; y UV+fotocatalizadores sólidos. Por lo dicho anteriormente los Procesos Avanzados de Oxidación son una técnica alternativa para la eliminación de colorantes y otros compuestos orgánicos (Tanaka y colab., 2000).

Diversos trabajos pueden mencionarse en los cuales se utilizan diferentes procesos de oxidación para la degradación de colorantes y compuestos asociados a éstos, entre los cuales se encuentran:

- Efectos del pre-tratamiento de aguas residuales derivadas del proceso de manufactura de colorantes azoicos en el proceso de fangos activados (Tong y Young, 1974);
- Degradación de colorantes industriales en solución utilizando ozono (Saunders y colab., 1983);
- Suministro, consumo, reutilización y disposición final de agua para la industria manufacturera de colorantes (Park y Shore, 1984);
- Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos coloreados en agua utilizando  $\text{TiO}_2$  soportado en arena (Matthews y colab., 1991);
- Degradación fotocatalítica de colorantes azoicos, (Hustert y Zepp, 1992);
- Destrucción fotocatalítica de colorantes orgánicos en solución acuosa utilizando  $\text{TiO}_2$  suspendido (Reeves y colab., 1992);
- Degradación de colorantes azoicos en agua empleando procesos avanzados de oxidación, utilizando como caso de estudio los colorantes rojo ácido 1 y amarillo ácido 23 (Shu y colab., 1994);

- Degradación de colorantes azoicos en agua utilizando los procesos de ozonización y UV/ozono (Shu y Huang, 1995);
- Reducción fotocatalítica de los colorantes azoicos “naphthol blue black” y “disperse blue 79” (Nasr y colab., 1997);
- Decoloración fotocatalítica de “Remazol Brilliant Blue” y “Uniblue A” mediante la reacción de Fenton (Herrera y colab., 1999);
- Estudio comparativo de procesos avanzados de oxidación homogéneos y heterogéneos para la degradación de colorantes reactivos (Arslan y Akmehmet Balcioglu, 1999).
- Degradación fotocatalítica de colorantes en efluentes utilizando ZnO como semiconductor (Chakrabarti y Dutta, 2004)
- Degradación fotocatalítica del colorante violeta de etilo en solución acuosa mediante TiO<sub>2</sub> suspendido (Chen y colab., 2006).
- Decoloración y degradación de soluciones y efluentes conteniendo colorantes en presencia de dióxido de titanio (Bizani y colab., 2006).

Estos tratamientos tienen la desventaja, que en general, se caracterizan por una alta demanda de energía y/o un gran consumo de reactivos químicos (Pérez y colab., 2002a). Sin embargo, las reacciones Fenton parecen ser una alternativa viable para aplicarlos a escala industrial.

La historia de las reacciones de Fenton se remontan a 1894, cuando Henry J. Fenton reportó que el peróxido de hidrógeno podía ser activado por sales de Fe(II)

para oxidar ácido tartárico (Pignatello y colab., 2006). Desde entonces estas reacciones han sido intensamente estudiadas debido a su importancia en procesos a nivel de química biológica, química de las aguas naturales y tratamiento de aguas contaminadas.

La reacción de Fenton se define como la generación catalítica de radicales oxhidrilos a partir de la reacción del ion ferroso y el peróxido de hidrógeno. Esta reacción puede ser iniciada también por la presencia de iones férricos ("Fenton like reactions" o reacciones relacionadas). Los radicales oxhidrilos generados oxidan la materia orgánica llegando, en algunos casos, a la mineralización total en CO<sub>2</sub> y agua.

La reacción de Fenton puede ser mejorada utilizando radiación (Foto-Fenton); esto es debido a que el ion férrico y sus complejos absorben en la zona UV/UV-VIS del espectro y producen un aumento en la concentración de radicales oxhidrilos. El aumento en la concentración de oxhidrilos equivale a un aumento en la velocidad de degradación del contaminante (Rossetti y colab., 2002; Pignatello y colab., 2006).

La reacción de Fenton y sus reacciones relacionadas son consideradas como una forma potencialmente conveniente y económica de generar especies oxidantes para el tratamiento de efluentes contaminantes. Comparado con otros reactivos, el peróxido de hidrógeno es económico, seguro y de fácil manejo, y no genera subsecuentes problemas ambientales debido a que se descompone en agua y oxígeno. El hierro es comparativamente económico, seguro y ambientalmente amigable (Pignatello y colab., 2006).

Diferentes trabajos muestran la conveniencia del empleo de los procesos Fenton para aumentar la biodegradabilidad y reducir la toxicidad de compuestos orgánicos que contaminan el agua. Entre ellos pueden citarse: (i) degradación de herbicidas mediante la reacción de foto-Fenton (Parra y colab., 2000a), (ii) pretratamiento del dicloroetiléter empleando los procesos de ozonización, Fenton y UV/agua oxigenada (Gurol y colab., 2001), (iii) degradación parcial de soluciones de fenol en agua, utilizando el sistema foto-Fenton (Al Momani y colab., 2001), (iv) oxidación parcial del 2,4,6-triclorofenol en agua, empleando también el reactivo de Fenton (Basu y Wei, 2001), (v) pretratamiento de aguas residuales de la industria textil con el proceso foto-Fenton (Rodríguez y colab., 2002; Pérez y colab., 2002a), (vi) uso del reactivo Fenton para aumentar la biodegradabilidad del ácido acético, ácido fórmico, 4-clorofenol, 2-4-diclorofenol y nitrobenzeno (Chamarro y colab. 2001), (vii) tratamiento de efluentes del blanqueo de celulosa con los métodos de Fenton y foto-Fenton (Pérez y colab., 2002b; Torrades y colab., 2003), y (viii) degradación de aminas (Casero y colab., 1997).

Si nos enfocamos en los colorantes y su degradación mediante los procesos de Fenton y Foto-Fenton podemos citar los trabajos realizados por: Kuo (1992), Dutta y colaboradores (2001), Pérez y colaboradores (2002a y 2002b), Alnuami y colaboradores (2007); Shen-Peng Sun y colaboradores (2009); en el trabajo de Slokar y Macjcen Le Marechal (1998), se realizó un review de diferentes trabajos en los cuales se logra un importante grado de decoloración de efluentes conteniendo diversos colorantes mediante el proceso de Fenton.

La utilización de Foto-Fenton a gran escala para el tratamiento de aguas contaminadas con dimetil anilinas fue probada por Oliveros y colab. (1997). Estos compuestos tóxicos se encuentran como intermediarios en la síntesis de químicos en las industrias farmacéutica, y de colorantes y pigmentos; su eliminación de los efluentes resulta difícil y costosa si se utilizan tratamientos convencionales. Las condiciones experimentales que se emplearon en el proceso a gran escala se seleccionaron en ensayos de laboratorio preliminares y se utilizó un sistema de reactores fotoquímicos tubulares.

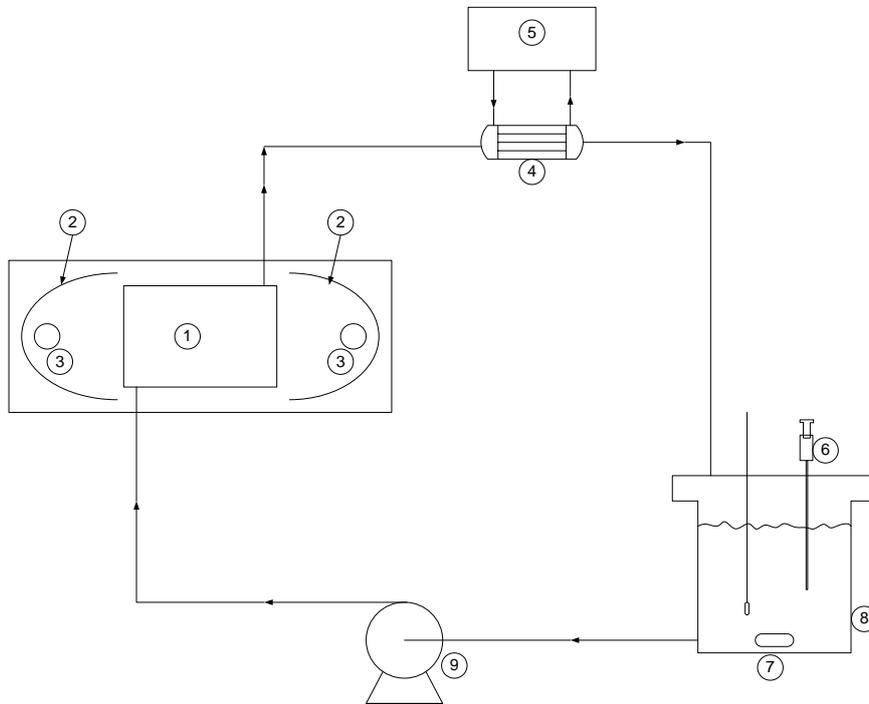
## **4.2 Estudio experimental**

### **4.2.1 Dispositivo experimental**

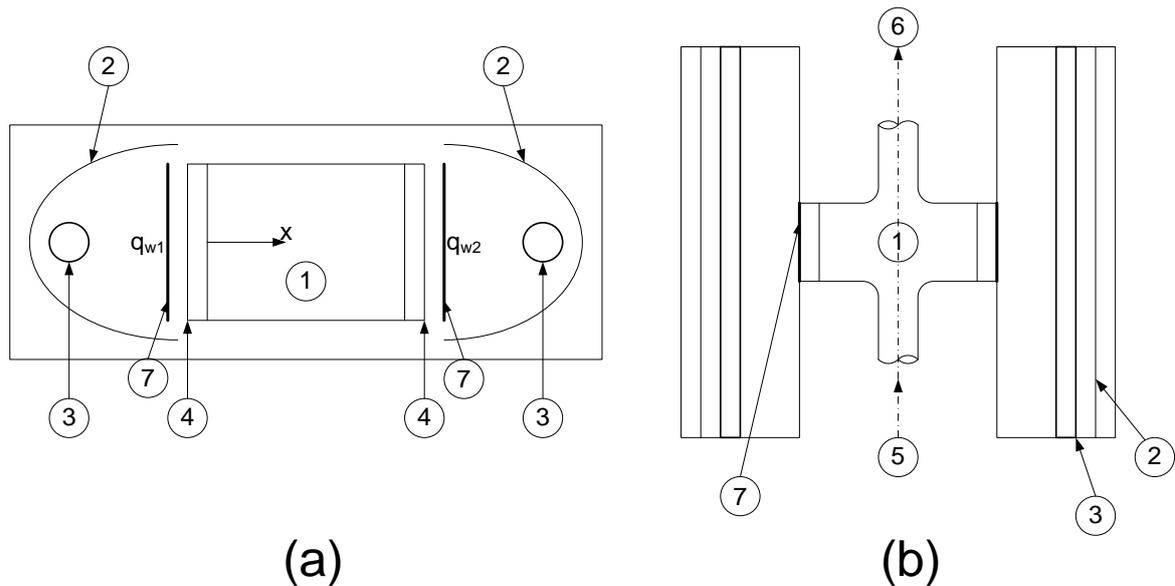
Para realizar los diferentes ensayos de este capítulo se ha utilizado un dispositivo que opera en forma discontinua y que consta de: un tanque con recirculación, un agitador magnético y un termómetro, una bomba centrífuga, un sistema de refrigeración para mantener constante la temperatura del sistema, y el reactor fotoquímico, como se muestra en la Figura 4.2-1.

El reactor es de caras planas paralelas y sección transversal circular, es irradiado en ambas caras por medio de lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores parabólicos contruidos con láminas de aluminio con tratamiento Alzac. Las lámparas empleadas son marca Philips modelo TLK 40W/09N. El reactor fue construido en vidrio Pyrex y las ventanas irradiadas son de cuarzo Suprasil. Dichas ventanas están provistas de tapas obturadoras de la radiación. En la Figura 4.2-2 se

muestra un esquema del dispositivo. El esquema del reactor puede verse en la Figura 4.2-2.



(1) Fotorreactor (2) Reflectores parabólicos (3) Lámparas (4) Intercambiador de calor (5) Baño termostático (6) Dispositivo de muestreo (7) Agitador magnético (8) Tanque de almacenamiento (9) Bomba  
**Figura 4.2-1: Esquema y diagrama de flujo del dispositivo experimental.**



(1) Reactor (2) Reflector parabólico (3) Lámpara (4) Ventana de cuarzo (5) Entrada de fluido al reactor (6) Salida de fluido del reactor (7) Placa obturadora

**Figura 4.2-2: Esquema del reactor fotoquímico (a) Vista Superior (b) Vista lateral**

En la Tabla 4.2-1 se detallan las principales características del dispositivo experimental.

Tabla 4.2-1: Características del dispositivo experimental.

<b>REACTOR</b>	<b>VALOR</b>	<b>UNIDADES</b>
Volumen de líquido total	3000	cm <sup>3</sup>
Volumen irradiado	69.94	cm <sup>3</sup>
Diámetro	4.40	cm
Longitud	4.60	cm
<b>LAMPARA PHILIPS TLK 40W/09N</b>		
Potencia nominal	40	W
Potencia emitida entre 315-400 nm	6.5	W
Diámetro nominal	38	mm
Longitud nominal	61	cm
<b>REFLECTOR</b>		
<b>Constante característica de la parábola</b>	2.75	cm
<b>Distancia entre el vértice de la parábola y el reactor</b>	6.00	cm
<b>Longitud</b>	50	cm

#### 4.2.2 Diseño experimental

Siguiendo la metodología del diseño experimental se puede analizar el efecto de las variables operativas del sistema que afectan a la velocidad de degradación de la auramina O, con un número mínimo de corridas experimentales, obteniendo

información estadísticamente significativa. Se seleccionaron 3 factores importantes: el nivel de la radiación, la relación molar inicial peróxido de hidrógeno/Auramina O (R), y la concentración inicial de hierro. Para cada uno de los factores se seleccionaron tres niveles de variación: -1, 0 y 1. La elección de los factores y niveles se basó en datos obtenidos de la bibliografía y en experiencias previas realizadas en el grupo de investigación.

<b><u>Factor A: Nivel de radiación</u></b>		
<b>-1</b> = Sin radiación	<b>0</b> = Radiación Media (con filtro)	<b>1</b> = Con Radiación
<b><u>Factor B: Relación molar peróxido de hidrógeno/auramina</u></b>		
<b>-1</b> = 51	<b>0</b> = 68	<b>1</b> = 85
<b><u>Factor C: Concentración inicial de hierro</u></b>		
<b>-1</b> = 3 ppm	<b>0</b> = 5 ppm	<b>1</b> = 10 ppm

Para el estudio de fenómenos que involucran tres factores con tres niveles ( $3^3$ ) existe una gran variedad de diseños experimentales, uno muy utilizado es el conocido como Taguchi L9 (Montgomery, 2005). En la Tabla 4.2-2 se muestran las corridas experimentales que deben realizarse según este diseño experimental. Estas corridas fueron complementadas con otras adicionales que permiten visualizar el efecto de los diferentes factores.

Tabla 4.2-2: Diseño experimental Taguchi L9

N° DE CORRIDA	FACTORES		
	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	-1	0	0
3	-1	1	1
4	0	-1	0
5	0	0	1
6	0	1	-1
7	1	-1	1
8	1	0	-1
9	1	1	0

### 4.2.3 Técnicas analíticas empleadas

La concentración de Auramina se midió mediante las dos técnicas descritas en la sección 2.3: medición utilizando la técnica de HPLC y medición a través de la absorbancia de la muestra en un espectrofotómetro a 432 nm. Ambas técnicas fueron aplicadas en paralelo.

La concentración del peróxido de hidrógeno se determinó mediante un método iodimétrico modificado (Allen y colab., 1952), que se basa en la siguiente reacción:



La concentración se determina a través de la absorbancia a 350 nm, longitud de onda de máxima absorbancia del ión triioduro, con un coeficiente de extinción de  $0.7573 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Para determinar la concentración del ión ferroso se utiliza un método espectrofotométrico donde el  $\text{Fe}^{2+}$  reacciona con la 1,10-fenantrolina para dar un complejo de color anaranjado rojizo; un mol del complejo equivale a un mol de  $\text{Fe}^{2+}$ . La concentración se determina a través de la absorbancia a 510 nm (APHA, 1995), con un coeficiente de extinción de  $1.11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; se utiliza un espectrofotómetro CARY UV-Vis 100 BIO con celdas de cuarzo de 1 cm de paso.

El Carbono Orgánico Total fue medido utilizando un analizador Shimadzu TOC-5000A, el cual determina Carbono Total (TC), Carbono Inorgánico (IC) y por diferencia determina el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC).

#### **4.2.4 Metodología**

En primer lugar, las lámparas (en el caso que correspondiera) y el baño termostático se encienden y se dejan estabilizar durante una hora antes de iniciar la corrida; corroborando siempre que las tapas obturadoras estén correctamente ubicadas.

Las soluciones de sulfato férrico fueron preparadas en el momento para evitar problemas de precipitado de las especies de hierro, ya que las especies precipitadas son menos eficientes que aquellas en solución (Pignatello y colab., 2006). En primer lugar se prepara la solución de sulfato férrico, acidificándola con ácido sulfúrico concentrado hasta lograr un pH de aproximadamente 2.8; a esta solución se le agrega la cantidad deseada de auramina O y se carga el dispositivo experimental, el volumen total de solución es de 2.5 L. La mezcla se recircula para asegurar su homogeneidad y

lograr la temperatura deseada. Luego se adiciona el volumen correspondiente de la solución de peróxido de hidrógeno y se deja homogeneizar por 1 minuto, se retiran las tapas obturadoras (cuando corresponde) y se toma la muestra cero. Durante los ensayos las muestras fueron tomadas a iguales intervalos de tiempo.

En cada punto de muestreo se toma un total de 25 ml de solución y se determinan los siguientes parámetros:

- Concentración de auramina O: se determina mediante el método de HPLC; a la muestra se le adiciona metanol para congelar la reacción y determinar la concentración exacta al tiempo de muestra (Chen y Pignatello, 1997; Carlos y colab., 2009).
- Medición del espectro de absorbancia: en este caso se realiza la determinación inmediatamente después de tomar la muestra, sin congelar la reacción. De esta medida se toma el valor de absorbancia a 432 nm para determinar la concentración de auramina O.
- Carbono Orgánico Total: debido a que la variación del TOC no es significativa en el tiempo de medición (este hecho fue verificado previamente en forma experimental), se determina directamente sin detener la reacción. El contenido de TOC de la muestra es una medida del grado de mineralización que se obtiene con la reacción. Midiendo solamente la concentración de auramina O uno podría estar dejando de lado la generación de intermediarios orgánicos generalmente tóxicos. En cambio, midiendo concentración de auramina y TOC uno sigue la degradación de la misma y la disminución de otros compuestos orgánicos presentes en la muestra.

- Concentración de peróxido de hidrógeno: a la muestra se le adiciona bifluoruro de amonio que forma un complejo con el ión férrico, de esta manera se “congela” la reacción y es posible realizar la determinación de forma correcta.
- Concentración de ión ferroso: en este caso también se adiciona a la muestra bifluoruro de amonio para acomplejar al ión férrico y luego determinar la concentración del ión ferroso utilizando la técnica de la fenantrolina.
- Concentración de hierro total: se agrega a la solución ácido ascórbico, de esta manera se reduce todo el Fe(III) a Fe(II) y puede medirse todo el hierro presente en la muestra. Se utiliza también la técnica de la fenantrolina.

#### **4.2.5 Ensayos “Blanco”**

Para un correcto entendimiento y modelado de los procesos de Fenton y foto-Fenton se estudió el efecto de la radiación y el peróxido de hidrógeno actuando independientemente sobre auramina O.

##### **4.2.5.1 Fotólisis de Auramina O**

La fotólisis de la auramina O se estudió utilizando el reactor descrito anteriormente. En el reactor se colocaron 2.5 L de una solución de 20 ppm de Auramina O en agua; la temperatura se mantuvo en  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  y las lámparas fueron encendidas una hora antes del inicio del ensayo para permitir su estabilización.

A lo largo del ensayo se determinó la concentración de auramina O cada una hora; para su medición se utilizó el método de la absorbancia. La concentración de auramina O permaneció constante luego de cuatro horas de ser irradiada la solución.

La fotólisis de auramina O no es significativa en las condiciones de ensayo y en los tiempos propios de las reacciones de Fenton y foto-Fenton, por lo que no será contemplada al momento de modelar los procesos.

#### **4.2.5.2 Efecto del peróxido de hidrógeno sobre la concentración de Auramina O**

Para determinar el efecto del peróxido de hidrógeno sobre auramina O se utilizó el reactor descrito anteriormente. En el reactor se colocaron 2.5 L de una solución de 20 ppm de auramina O y 5.626 mM de peróxido de hidrógeno en agua; la temperatura se mantuvo en  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . La concentración de peróxido de hidrógeno utilizada es la máxima propuesta en el diseño experimental.

A lo largo del ensayo se determinó la concentración del colorante cada una hora; para su medición se utilizó el método de la absorbancia. La concentración de auramina O permaneció constante luego de cuatro horas de reacción.

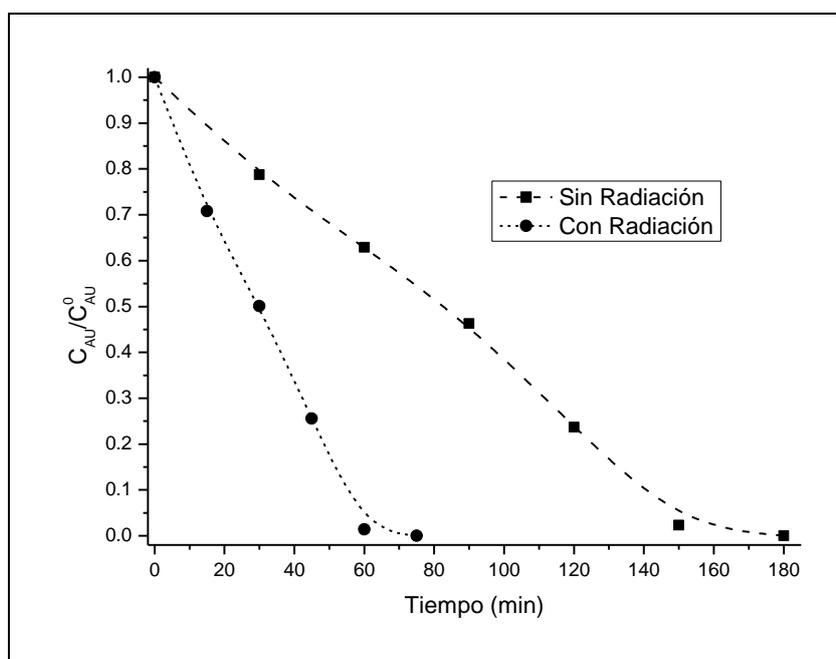
El efecto del peróxido de hidrógeno sobre la concentración de auramina O no es significativo en las condiciones de ensayo y en los tiempos propios de las reacciones de Fenton y foto-Fenton, por lo que no será contemplado al momento de modelar los procesos.

## 4.2.6 Resultados

### 4.2.6.1 Efecto de la radiación

La presencia de radiación conlleva un teórico aumento de la velocidad de degradación de la auramina O, según el mecanismo de reacción (reacción  $a$ ) y la expresión de la velocidad de degradación (ecuación 4.3.11) presentadas en la sección 4.3.

Este hecho fue verificado experimentalmente y puede observarse en la Figura 4.2-3, la cual corresponde a dos corridas con igual concentración inicial de hierro y relación peróxido de hidrógeno/Auramina (R). La Figura 4.2-4 corresponde a la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno de las corridas mostradas en la figura anterior.



**Figura 4.2-3: Concentración de Auramina O relativa a la concentración inicial en función del tiempo**  
 $C_{Fe}^0 = 10$  ppm  $R=51$   $pH=2.8$

Un aumento en la velocidad de degradación de la auramina significa un mayor consumo de peróxido de hidrógeno, sin embargo como el peróxido se encuentra en exceso, en una primera etapa la concentración se mantiene prácticamente constante.

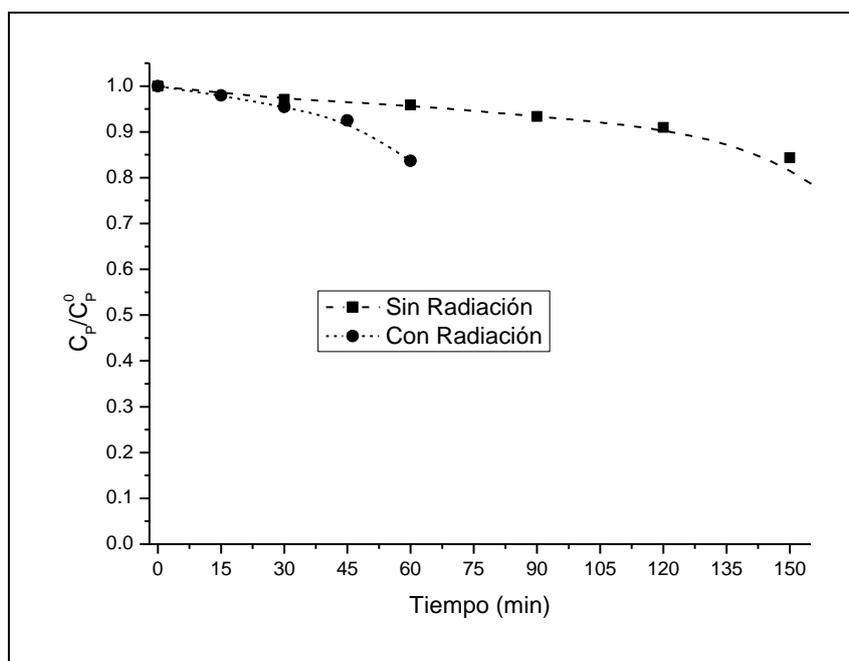


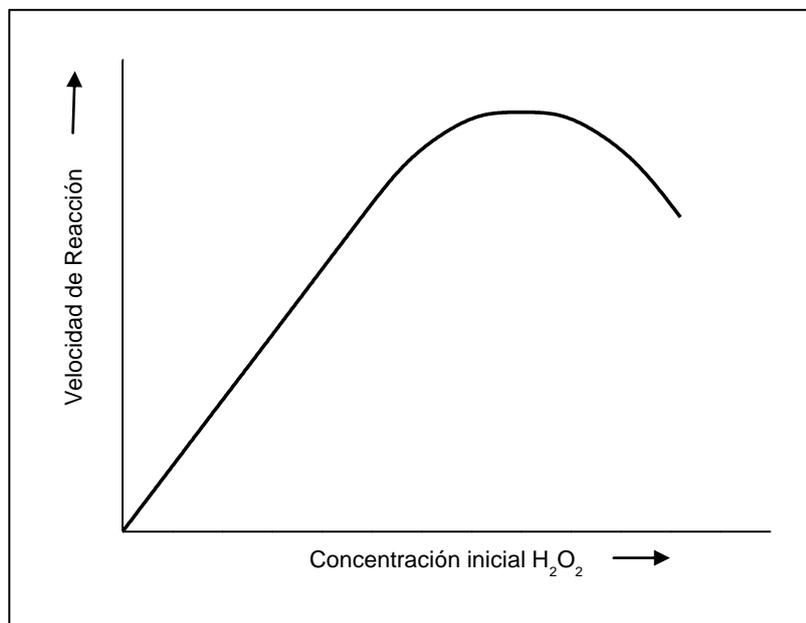
Figura 4.2-4: Concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial en función del tiempo.

$$C_{Fe}^0 = 10 \text{ ppm} \quad R=51$$

#### 4.2.6.2 Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

El efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno presenta diferentes etapas. En un primer momento un aumento de la concentración inicial significa un aumento en la velocidad de degradación del compuesto objetivo; luego se llega a una meseta durante la cual aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno no implica un beneficio; y finalmente, aumentar aún más la concentración de peróxido implica una disminución de la velocidad de degradación. Esto ocurre debido a que el peróxido de hidrógeno en exceso comienza a “consumir” los radicales

oxhidrilos, que son los principales responsables de la degradación de los compuestos (Rodríguez y colab., 2002). Esta característica se ilustra en forma cualitativa en la Figura 4.2-5.



**Figura 4.2-5: Velocidad de degradación en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno**

En el desarrollo de las corridas experimentales se verificó la relación entre la velocidad de degradación de auramina O y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Con  $R=68$  se obtuvo la máxima velocidad de degradación (a iguales condiciones de radiación y concentración inicial de hierro) y un aumento adicional a esta relación resultó en una disminución de la velocidad de reacción, como puede observarse en la Figura 4.2-6

De esta forma pudo determinarse que, para la degradación de auramina O, la relación óptima de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno-contaminante se encuentra entre 51 y 85.

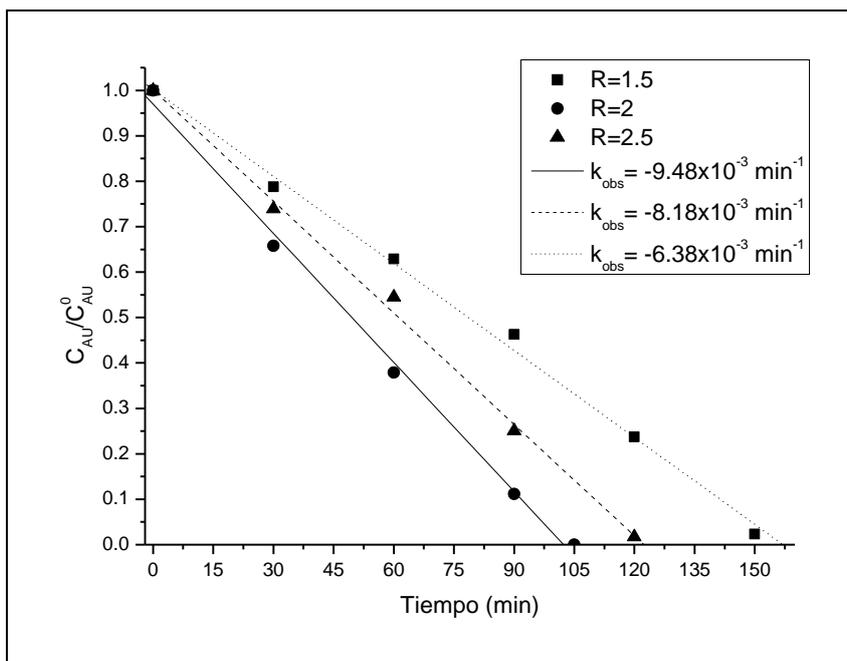


Figura 4.2-6: Concentración de Auramina O relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes valores de R.  
 $C_{Fe}^0 = 10 \text{ ppm}$  Sin radiación pH=2.8

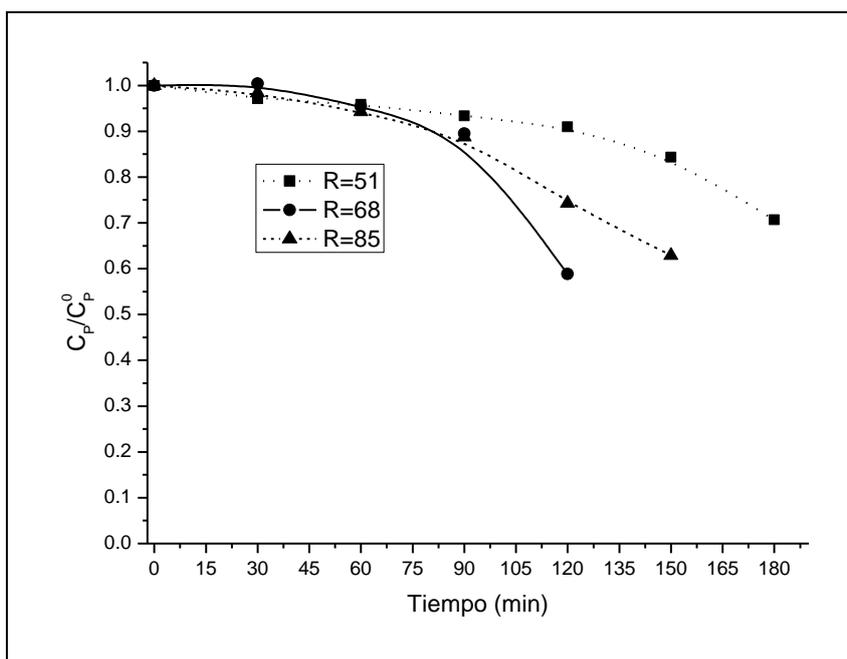
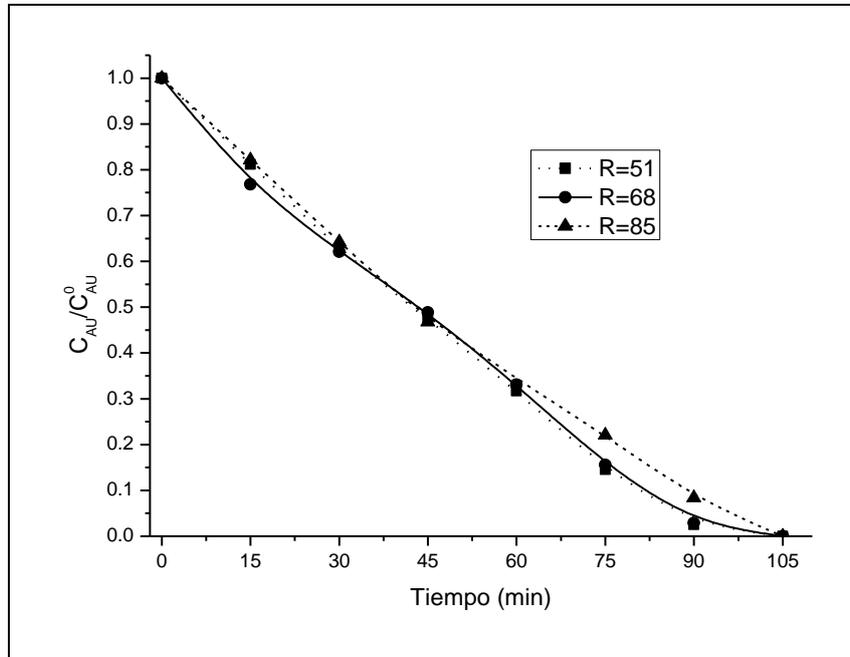


Figura 4.2-7: Concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes valores de R  
 $C_{Fe}^0 = 10 \text{ ppm}$  Sin radiación

En el caso del proceso de foto-Fenton, la variación en la concentración inicial de peróxido de hidrógeno no significó una variación en la velocidad de reacción observada, como puede se muestra en la Figura 4.2-8.



**Figura 4.2-8: Concentración de Auramina O relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes valores de R.**  
 $C_{Fe}^0 = 10$  ppm Con radiación pH=2.8

La evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la inicial es similar para las tres corridas (Figura 4.2-9); confirmando que para el proceso de foto-Fenton la diferencia en la concentración inicial no es significativa, trabajando con estas relaciones iniciales.

El mismo comportamiento se observó al trabajar con el nivel medio de radiación y concentraciones menores de hierro. Los resultados correspondientes a una corrida con 5 ppm de hierro inicial y nivel medio de radiación pueden observarse en la Figura 4.2-10 y la Figura 4.2-11.

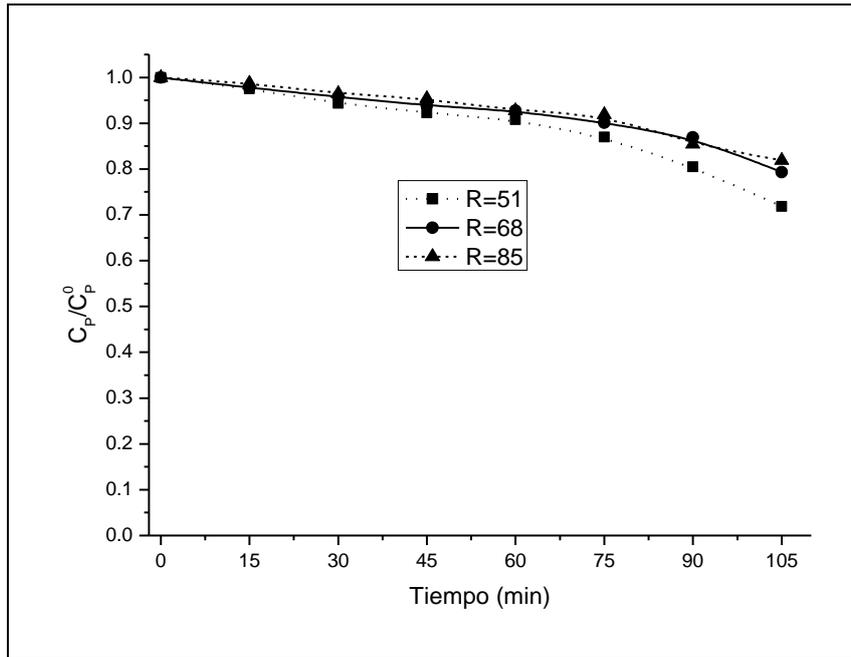


Figura 4.2-9: Concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes valores de R  
 $C_{Fe}^0 = 10$  ppm Con radiación

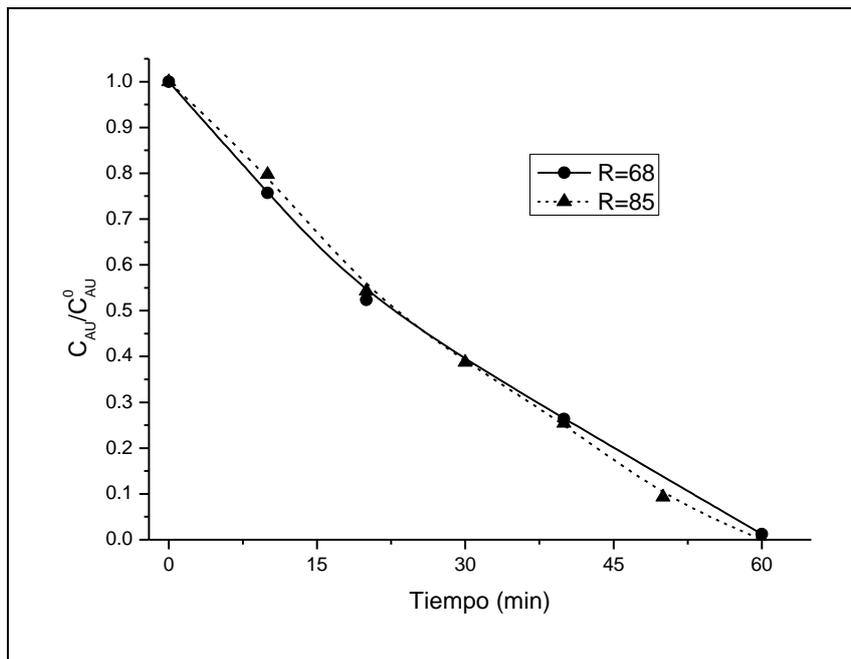
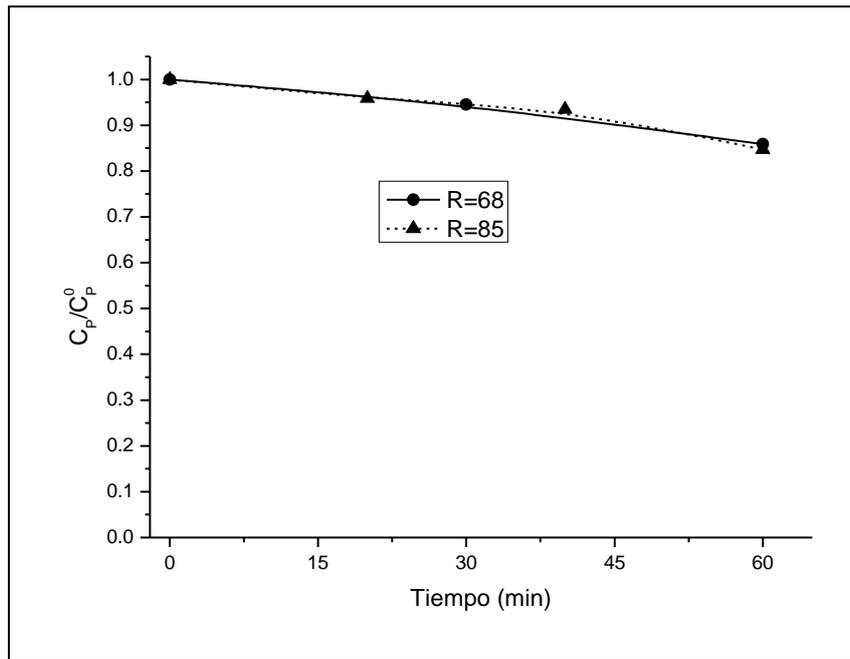


Figura 4.2-10: Concentración de Auramina O relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes valores de R.  
 $C_{Fe}^0 = 5$  ppm Nivel de radiación Media pH=2.8



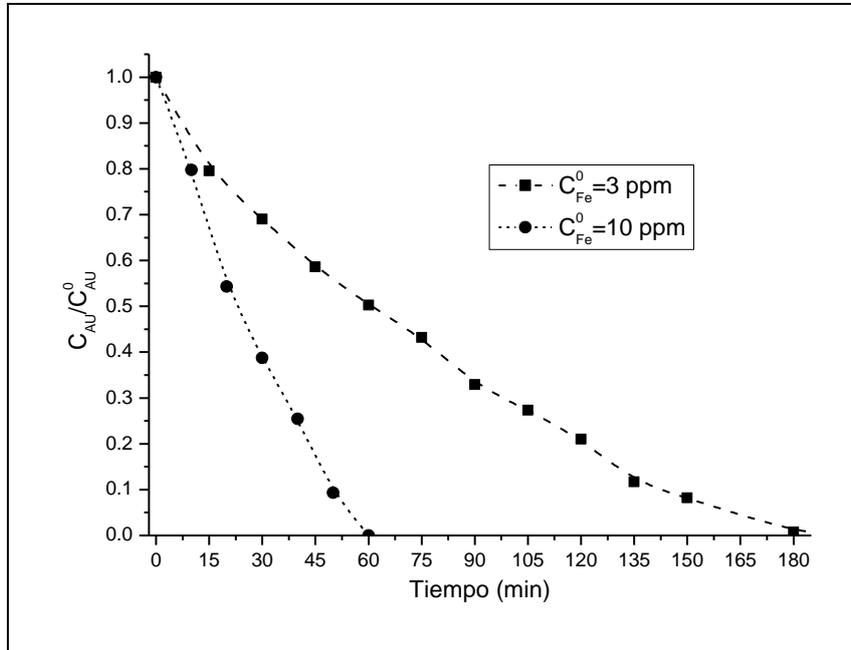
**Figura 4.2-11** Concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes valores de R  
 $C_{Fe}^0 = 5 \text{ ppm}$  Nivel de radiación Media

#### 4.2.6.3 Efecto de la concentración inicial de hierro

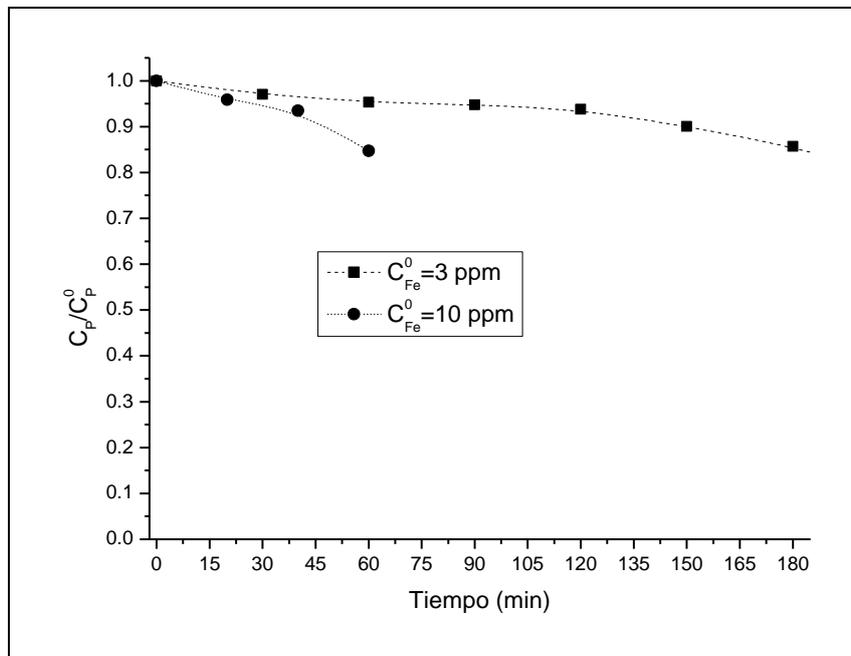
La concentración inicial de hierro es un factor fundamental que debe considerarse al momento de diseñar un tratamiento que utilice los procesos de Fenton o foto-Fenton. La reacción de Fenton puede ocurrir con concentraciones muy bajas de hierro pero la velocidad de degradación es directamente proporcional a la misma; sin embargo concentraciones muy altas no son convenientes debido a que luego debe tratarse el efluente para retirar el hierro en exceso.

De los ensayos experimentales realizados, puede concluirse que la velocidad de degradación de auramina aumenta al incrementar la concentración inicial de hierro. La diferencia en las velocidades de degradación para distintas concentraciones de hierro es mayor en aquellas reacciones en las que se utiliza radiación. La Figura 4.2-12 y la Figura 4.2-13 muestran la evolución de las concentraciones de auramina y peróxido

respectivamente, correspondientes a dos corridas en las que se utilizaron la máxima y la mínima concentración inicial de hierro.



**Figura 4.2-12: Concentración de Auramina O relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes concentraciones de hierro.**  
R= 85 Nivel de Radiación Media pH=2.8



**Figura 4.2-13: Concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para diferentes concentraciones de hierro.**  
R= 85 Nivel de Radiación Media

#### **4.2.6.4 Evolución de la concentración de Carbono Orgánico Total**

La concentración de carbono orgánico total es la medida del contenido total de carbono de los compuestos orgánicos presentes en la muestra, ya sean fijos o volátiles, naturales o sintéticos. Una disminución del TOC implica la mineralización del carbono orgánico.

Las determinaciones de TOC durante las corridas se realizaron para tiempos mayores al correspondiente a la completa degradación de la auramina. Generalmente se continuaron hasta que la concentración de peróxido de hidrógeno era cercana a cero.

La radiación es fundamental debido a que la reacción térmica logra mineralizar como máximo sólo un 24% del carbono orgánico; resultado correspondiente a corrida con 5 ppm de hierro y R=68, a los 270 minutos de reacción. El mínimo grado de mineralización obtenido sin radiación fue de un 14%, para la corrida con 3 ppm de hierro y R=51, a los 300 minutos de reacción.

De los ensayos experimentales puede concluirse que la utilización de radiación implica un aumento mayor al 150% en el grado de mineralización del efluente respecto del proceso térmico, para iguales concentraciones iniciales de hierro y peróxido de hidrógeno. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.2-3, donde se seleccionaron aquellas corridas experimentales realizadas con iguales condiciones para la concentración de hierro y peróxido de hidrógeno iniciales, pero con diferente nivel de radiación.

Analizando la corrida de 10 ppm de hierro, R=68 (relación de peróxido óptima para el proceso de Fenton) y con radiación, es importante resaltar que la alta velocidad de reacción significó un gran consumo de peróxido de hidrógeno, llegando a concentración cero del mismo a los 150 minutos; para estas condiciones se logró un 52% de mineralización (Tabla 4.2-3). En la corrida de 5 ppm y R=85, se logró un 58% de mineralización pero a un tiempo de 300 minutos, debido a que la baja concentración de hierro implica menor velocidad de reacción.

**Tabla 4.2-3: Comparación del grado de remoción del Carbono Orgánico Total para los procesos Fenton y foto-Fenton**

CONDICIONES INICIALES		MINERALIZACION	
C <sub>Fe</sub>	R	FENTON	FOTO-FENTON
5 ppm	85	20%	58%
10 ppm	51	18%	48%
10 ppm	68	21%	52%

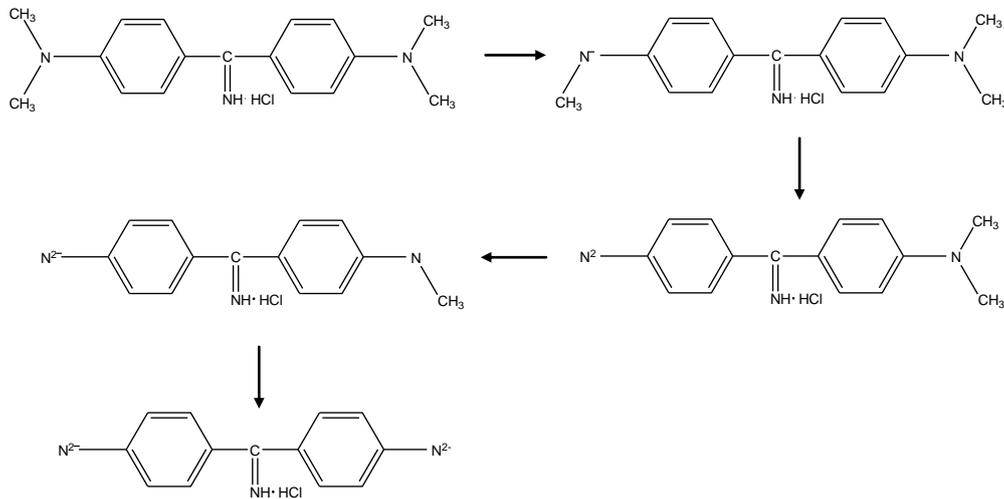
Aplicando el proceso de foto-Fenton se logró una reducción máxima del 60% para las corridas con radiación, a los 300 minutos de reacción (5 ppm de hierro y R=51); y un máximo de 52% para las corridas con radiación media a los 210 minutos de reacción (10 ppm de hierro y R=68).

#### 4.2.6.5 Evolución del espectro de absorbancia

Analizando los resultados de los espectros de absorbancia para las diferentes corridas se observa que:

- ✓ El pico típico de auramina O a 432 nm va desapareciendo a medida que avanza la reacción, lo cual coincide con las mediciones de la concentración de auramina realizadas con HPLC. Esto indica que el proceso es eficiente a la hora de degradar auramina O.
- ✓ Se observa un corrimiento hipsocrómico del pico de máxima absorbancia, es decir el pico se corre a longitudes de onda menores. Para las corridas mostradas en la Figura 4.2-15 y la Figura 4.2-16 el corrimiento fue de 432 nm a 413 nm. Este fenómeno puede asociarse con la formación de una serie de intermediarios N-de-metilados (Mai y colab., 2008; Chen y colab., 2006b). Los grupos metilos que forman parte de la estructura de la auramina O son la parte de la estructura más vulnerable y son atacados en primer lugar por los radicales libres; de esta manera se van formando una serie de intermediarios “de-metilados”, de manera escalonada (sin 1 grupo metilo, sin 2 grupos metilo, etc.). Este mecanismo se ilustra de forma esquemática en la Figura 4.2-14, donde en primer lugar se tiene auramina O y en pasos posteriores se forman los intermediarios “de-metilados”.
- ✓ La absorbancia a menores longitudes de onda primero crece para después disminuir. La absorbancia en esta sección del espectro (a partir de 310 nm aproximadamente) puede corresponder a ciclos bencénicos o naftalénicos, los cuales pueden estar unidos a grupos amina (Sahel y colab. 2007). Es decir, el aumento implica la formación de intermediarios más sencillos que auramina O,

que luego son degradados para dar paso a una disminución en la absorbancia, que concuerda con la disminución en la concentración de carbono orgánico total.



**Figura 4.2-14: Descomposición de la auramina O por la acción de radicales oxhidrilos en intermediarios "de-metilados".**

La Figura 4.2-15 y la Figura 4.2-16 muestran los espectros de absorbancia para dos corridas con las mismas condiciones iniciales de concentración de hierro y peróxido de hidrógeno; la Figura 4.2-15 corresponde al proceso fotoquímico y la otra al proceso térmico. Con el proceso foto-Fenton se logra una mayor reducción en la absorbancia a bajas longitudes de onda.

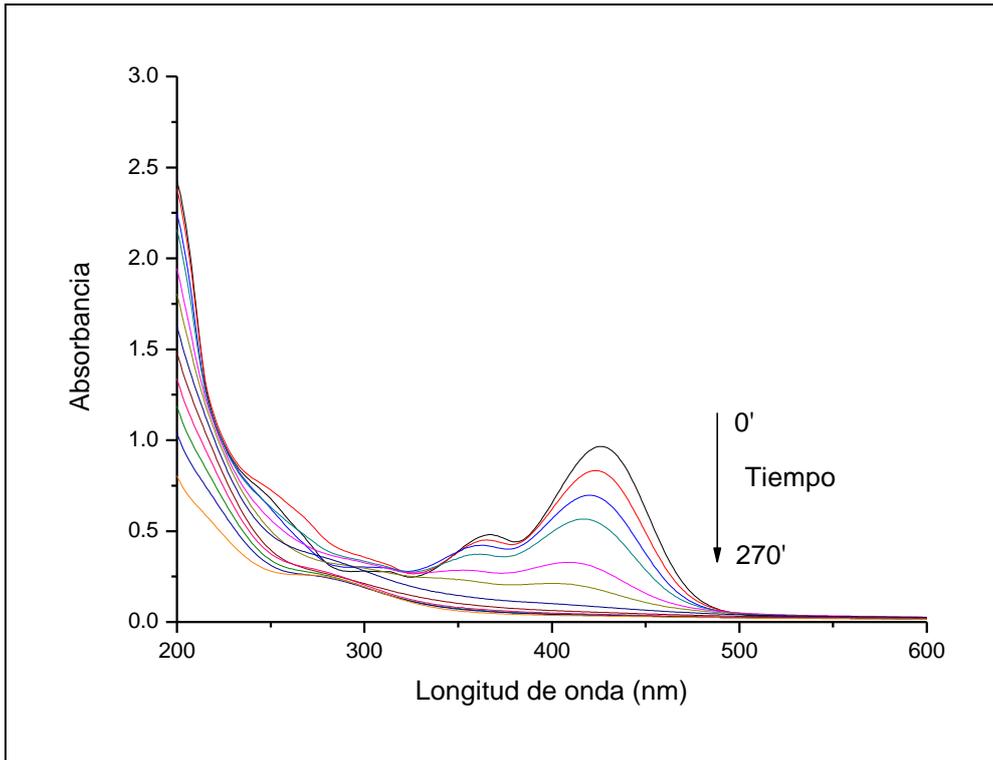


Figura 4.2-15: Evolución del espectro de absorbancia para una corrida con radiación. pH=2.8

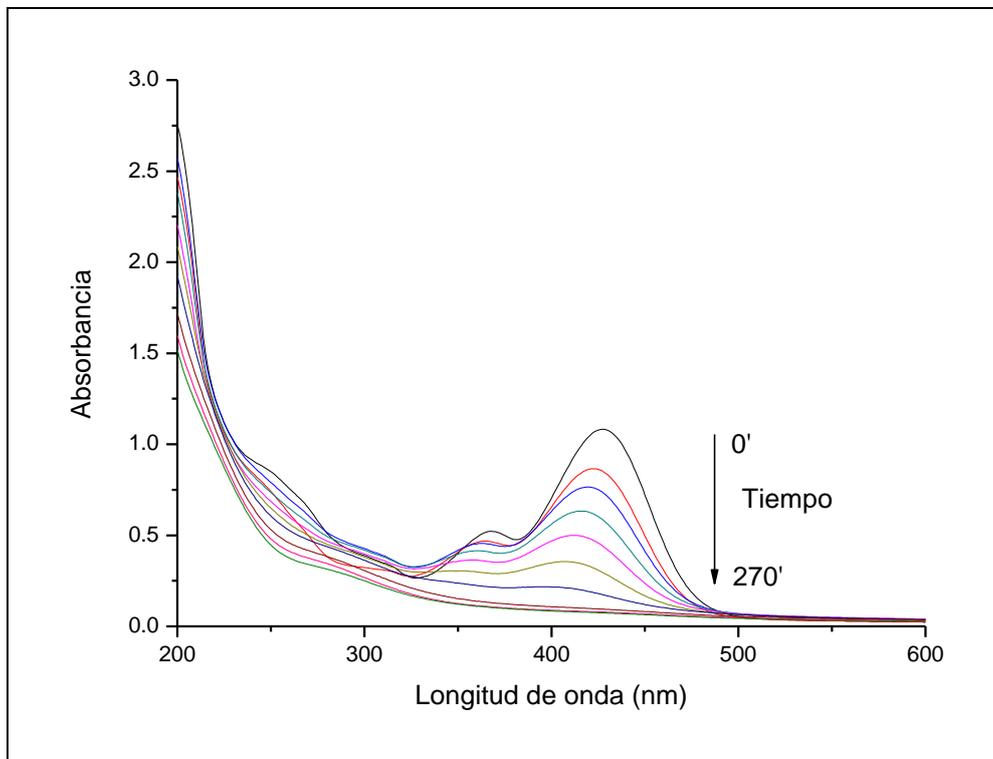


Figura 4.2-16: Evolución del espectro de absorbancia para una corrida sin radiación. pH=2.8

### 4.3 Modelo cinético de las reacciones de Fenton y foto-Fenton

Para modelar la velocidad de degradación de la Auramina O se ha utilizado un mecanismo de reacción ampliamente estudiado que tiene en cuenta etapas de iniciación, propagación y terminación de la reacción (Walling y Goosen, 1973; Pignatello, 1992; De Laat y Gallar, 1999; Rossetti y colab., 2002; Pignatello y colab., 2006). En el mecanismo propuesto, Fe(II) y Fe(III) se utilizan para representar todas las especies presentes en solución para cada estado de oxidación, y se omiten los ligandos de agua.

El esquema empleado se muestra en la Tabla 4.3-1, donde el colorante auramina O se abrevia como *AU*.

La secuencia de reacciones de *b* a *l*, se conoce como Reacción de Fenton Térmica; es decir que involucra energía térmica del medio y no energía fotoquímica.

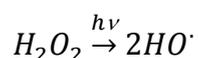
En la literatura se diferencia entre reacción de Fenton, que es aquella iniciada con sales ferrosas, y reacción tipo Fenton (Fenton-like reactions) iniciada con sales férricas. Sin embargo, si se tiene en cuenta el mecanismo, se puede observar que ambas especies se encuentran presentes simultáneamente en el sistema de reacciones. Por lo tanto es innecesario, desde el punto de vista del mecanismo, distinguir entre ambos tipos (Pignatello y colab., 2006). Esto es especialmente cierto cuando un gran exceso de peróxido es utilizado debido a que todo el Fe(II) agregado será rápidamente oxidado a Fe(III), y luego el sistema se comportará de forma independiente al estado de oxidación inicial del hierro.

Tabla 4.3-1: Mecanismo de Reacción

	Paso de reacción	Constante
<i>a</i>	$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO\cdot + H^+$	
<i>b</i>	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	$k_1$
<i>c</i>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot$	$k_2$
<i>d</i>	$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	$k_3$
<i>e</i>	$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	$k_4$
<i>f</i>	$H_2O_2 + HO_2\cdot \rightarrow HO\cdot + H_2O + O_2$	$k_5$
<i>g</i>	$2HO\cdot \rightarrow H_2O_2$	$k_6$
<i>h</i>	$2HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_7$
<i>i</i>	$HO_2\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$k_8$
<i>j</i>	$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k_9$
<i>k</i>	$Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$k_{10}$
<i>l</i>	$AU + HO\cdot \rightarrow \text{Productos}$	$k_{11}$

El ion férrico en solución acuosa y condiciones ácidas (por debajo de  $pH \approx 3$ ), se encuentra formando el complejo  $Fe(OH)^{2+}$ . Este complejo absorbe radiación UV-VIS, fotorreduciéndose (reacción *a*), y de esta manera incrementa el poder oxidante de la reacción de Fenton (Pignatello y colab., 2006).

El peróxido de hidrógeno también es fotolizado por la radiación UV:



Esta reacción posee un rendimiento cuántico relativamente alto. Sin embargo su contribución es despreciable en procesos foto-Fenton cuando se utilizan lámparas de luz negra o actínicas, debido a la baja absorción de radiación por parte del peróxido de hidrógeno (el coeficiente de absorción molar del  $H_2O_2$  es  $18.7 M^{-1} cm^{-1}$  a 254 nm y decrece significativamente para longitudes mayores a 350 nm) y al efecto “filtro” producido por la absorción de radiación del hierro y los compuestos presentes en el medio (Pignatello y colab., 2006).

A partir del mecanismo de reacción propuesto se obtienen las velocidades de reacción de las especies intermediarias:

$$R_{Fe^{2+}} = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_P - k_2 C_{Fe^{2+}} C_P - k_3 C_{Fe^{2+}} C_{HO\cdot} + k_9 C_{Fe^{3+}} C_{HO_2\cdot} - k_{10} C_{Fe^{2+}} C_{HO_2\cdot} \quad 4.3.1$$

$$R_{HO\cdot} = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_2 C_{Fe^{2+}} C_P - k_3 C_{Fe^{2+}} C_{HO\cdot} - k_4 C_P C_{HO\cdot} + k_5 C_P C_{HO_2\cdot} - 2k_6 C_{HO\cdot}^2 - k_8 C_{HO_2\cdot} C_{HO\cdot} - k_{11} C_{AU} C_{HO\cdot} \quad 4.3.2$$

donde  $\bar{\Phi}$  es el rendimiento cuántico promedio de la fotorreducción del ion férrico en el rango de longitudes de onda,  $e_{\lambda}^a(x)$  la velocidad volumétrica local de absorción de fotones en función de la posición dentro del reactor fotoquímico,  $k_i$  las constantes cinéticas de las reacciones,  $C_P$  la concentración del peróxido de hidrógeno,  $C_{AU}$  la concentración de Auramina O,  $C_{Fe^{2+}}$  la concentración del ion ferroso,  $C_{HO\cdot}$  la concentración del radical oxhidrilo,  $C_{HO_2\cdot}$  la concentración del radical peroxhidrilo.

Se realizan las siguientes hipótesis:

- Se asume estado estacionario cinético para las especies radicales peroxhidrilo y oxhidrilo.
- La concentración del ion ferroso se mantiene constante durante el transcurso de la reacción (Pignatello, 1992; De Laat y Gallard, 1999), lo cual fue verificado experimentalmente.
- Se pueden despreciar las etapas *d*, *j* y *k*, por contener la concentración de los iones férricos o ferrosos multiplicada por la concentración de un radical libre (Pignatello y colab., 2006).
- Se desprecian las etapas de terminación radical-radical frente a las de propagación.
- Se puede despreciar la etapa *e* (Pignatello y colab., 2006)

Aplicando estas hipótesis, las expresiones anteriores quedan de la siguiente manera:

$$0 = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha}(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_P - k_2 C_{Fe^{2+}} C_P \quad 4.3.3$$

$$0 = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha}(x) + k_2 C_{Fe^{2+}} C_P - k_4 C_P C_{HO\cdot} - k_{11} C_{AU} C_{HO\cdot} \quad 4.3.4$$

De la ecuación 4.3.3 se obtiene

$$k_2 C_{Fe^{2+}} C_P = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha}(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \quad 4.3.5$$

Reemplazando 4.3.5 en 4.3.4 y reordenando:

$$0 = 2\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^a(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_P - C_{HO\cdot} (k_4 C_P + k_{11} C_{AU}) \quad 4.3.6$$

$$C_{HO\cdot} = \frac{2\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^a(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_P}{(k_4 C_P + k_{11} C_{AU})} \quad 4.3.7$$

Se plantea ahora la velocidad de reacción para el peróxido de hidrógeno y se aplican las hipótesis asumidas:

$$R_P = -k_1 C_{Fe^{3+}} C_P - k_2 C_{Fe^{2+}} C_P - k_4 C_P C_{HO\cdot} \quad 4.3.8$$

Utilizando las ecuaciones 4.3.5 y 4.3.7, y trabajando con la expresión se tiene

$$\begin{aligned} R_P &= -\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^a(x) \left( 1 + \frac{2k_4 C_P}{(k_4 C_P + k_{11} C_{AU})} \right) - k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \left( 2 + \frac{k_4 C_P}{(k_4 C_P + k_{11} C_{AU})} \right) \\ &= -\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^a(x) \left( \frac{3k_4 C_P + k_{11} C_{AU}}{k_4 C_P + k_{11} C_{AU}} \right) - k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \end{aligned} \quad 4.3.9$$

Multiplicando y dividiendo por  $k_4 C_P$ , reordenando y llamando

$$K = \frac{k_{11}}{k_4}$$

se obtiene finalmente la expresión para la velocidad de reacción del peróxido de hidrógeno:

$$R_P = -\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^a(x) \frac{\left( 3 + K \frac{C_{AU}}{C_P} \right)}{\left( 1 + K \frac{C_{AU}}{C_P} \right)} - k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \frac{\left( 3 + 2K \frac{C_{AU}}{C_P} \right)}{\left( 1 + K \frac{C_{AU}}{C_P} \right)} \quad 4.3.10$$

Si se analiza la ecuación 4.3.10 puede separarse en dos términos, uno que incluye la radiación y otro que es función sólo de las concentraciones y constantes cinéticas. A dicho término se lo denomina velocidad de reacción térmica y se puede expresar la velocidad de reacción del peróxido como sigue:

$$R_P^T = -k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \frac{\left(3 + 2K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)}{\left(1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)} \quad 4.3.11$$

$$R_P = -\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha(x)} \frac{\left(3 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)}{\left(1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)} + R_P^T \quad 4.3.12$$

Como puede observarse cuando la radiación es nula (proceso de Fenton) la velocidad de degradación del peróxido no es nula, sino que reacciona según la ecuación 4.3.11.

De la misma manera se procede para la Auramina O:

$$R_{AU} = -k_{11} C_{AU} C_{HO} = -\frac{2\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha(x)} k_{11} C_{AU}}{k_4 C_P + k_{11} C_{AU}} - k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \frac{k_{11} C_{AU}}{k_4 C_P + k_{11} C_{AU}} \quad 4.3.13$$

Multiplicando y dividiendo por  $k_4 C_P$  y llamando:

$$K = \frac{k_{11}}{k_4}$$

$$R_{AU} = -2\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha(x)} \left( \frac{K \frac{C_{AU}}{C_P}}{1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}} \right) - k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \left( \frac{K \frac{C_{AU}}{C_P}}{1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}} \right) \quad 4.3.14$$

$$R_{AU}^T = -k_1 C_F e^{3+} C_P \frac{\left(K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)}{\left(1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)} \quad 4.3.15$$

$$R_{AU} = -2\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha(x)} \left( \frac{K \frac{C_{AU}}{C_P}}{1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}} \right) + R_{AU}^T \quad 4.3.16$$

#### 4.4 Balance de materia en el sistema

Para realizar el balance de materia se parte de la ecuación general, que puede aplicarse a los diferentes componentes del sistema (Rossetti y colab. 2002):

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i(\underline{x}, t) + \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) = R_i(\underline{x}, t) \quad 4.4.1$$

Como se utiliza un reactor batch en reciclo, no se tienen entradas ni salidas; y los flujos difusivos pueden considerarse nulos. Con estas consideraciones la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} C_i(\underline{x}, t) = R_i(\underline{x}, t) \quad 4.4.2$$

Integrando en el volumen

$$\frac{d}{dt} \int_V C_i(\underline{x}, t) dV = \int_V R_i(\underline{x}, t) dV \quad 4.4.3$$

Dentro del ciclo puede diferenciarse el volumen del reactor ( $V_R$ ), por lo que la integral puede dividirse en dos partes: una para el reactor y otra para el resto del

sistema. En el reactor se producen las reacciones Fenton y foto-Fenton simultáneamente, mientras que en el resto del sistema sólo se produce la reacción de Fenton:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_R} C_i(\underline{x}, t) dV + \frac{d}{dt} \int_{V-V_R} C_i(\underline{x}, t) dV = \int_{V_R} R_i(\underline{x}, t) dV + \int_{V-V_R} R_i^T(\underline{x}, t) dV \quad 4.4.4$$

Definiendo valores promedio se tiene:

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} C_i(\underline{x}, t) dV \quad 4.4.5$$

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V-V_R} = \frac{1}{V-V_R} \int_{V-V_R} C_i(\underline{x}, t) dV \quad 4.4.6$$

$$\langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} R_i(\underline{x}, t) dV \quad 4.4.7$$

$$\langle R_i^T(\underline{x}, t) \rangle_{V-V_R} = \frac{1}{V-V_R} \int_{V-V_R} R_i^T(\underline{x}, t) dV = R_i^T(t) \quad 4.4.8$$

Reemplazando en la ecuación 4.4.4

$$\frac{d}{dt} [V_R \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} + (V-V_R) \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V-V_R}] = V_R \langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} + (V-V_R) R_i^T(t) \quad 4.4.9$$

Se divide la ecuación anterior por el volumen total del sistema (V). Debe considerarse que las concentraciones son uniformes en el sistema por tratarse de un tanque perfectamente agitado y el volumen del reactor es mucho menor que el volumen total, luego se tiene:

$$\frac{d}{dt} \left[ \underbrace{\frac{V_R}{V} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R}}_{\cong 0 \text{ por ser } V_R \ll V} + \underbrace{\frac{V-V_R}{V} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V-V_R}}_{C_i(t)} \right] = \frac{V_R}{V} \langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} + \frac{V-V_R}{V} R_i^T(t) \quad 4.4.10$$

La expresión final para el balance de materia para una especie genérica “i” y la condición inicial son:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} C_i(t) &= \frac{V_R}{V} \langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} + \frac{V-V_R}{V} R_i^T(t) \\ t = 0 \quad C_i &= C_i^0 \end{aligned} \quad 4.4.11$$

Finalmente, la ecuación 4.4.11 debe aplicarse para el peróxido de hidrógeno y para la Auramina O y utilizar las expresiones de las velocidades de reacción obtenidas en el apartado anterior (ecuaciones 4.3.11, 4.3.12, 4.3.15 y 4.3.16)

$$\begin{aligned} \frac{dC_P}{dt} &= \frac{V_R}{V} \left\langle -\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha(x)} \frac{\left(3 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)}{\left(1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)} - k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \frac{\left(3 + 2K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)}{\left(1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)} \right\rangle_{V_R} \\ &+ \frac{V-V_R}{V} \left[ -k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \frac{\left(3 + 2K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)}{\left(1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)} \right] \\ t = 0 \quad C_P &= C_P^0 \end{aligned} \quad 4.4.12$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AU}}{dt} &= \frac{V_R}{V} \left\langle -2\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e^{\alpha(x)} \left( \frac{K \frac{C_{AU}}{C_P}}{1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}} \right) - k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \left( \frac{K \frac{C_{AU}}{C_P}}{1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}} \right) \right\rangle_{V_R} \\ &+ \frac{V-V_R}{V} \left[ -k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \frac{\left(K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)}{\left(1 + K \frac{C_{AU}}{C_P}\right)} \right] \\ t = 0 \quad C_{AU} &= C_{AU}^0 \end{aligned} \quad 4.4.13$$

#### 4.5 Velocidad Volumétrica de Absorción de Fotones

La velocidad de fotorreducción del ion férrico es proporcional a la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA, de su nombre en inglés). La LVRPA representa la cantidad de fotones (en unidades de energía para un intervalo de frecuencia dado) que son absorbidos por unidad de tiempo y unidad de volumen, y depende del campo radiante (Cassano y colab., 1995). Inicialmente la LVRPA está definida para radiación monocromática pero puede extenderse a campos de radiación policromáticos realizando una integración sobre todas las longitudes de onda de interés (Cassano y colab., 1995).

El reactor fotoquímico utilizado para realizar los ensayos experimentales es de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas tubulares colocadas en el foco axial de dos reflectores parabólicos.

Un modelo para el campo de radiación generado por una lámpara tubular y un reflector cilíndrico de sección transversal parabólica, sistema seleccionado para el presente trabajo, fue propuesto por Alfano y colab. (1985) y verificado experimentalmente con posterioridad (Alfano y colab., 1986a y 1986b).

El modelo planteado por los autores contempla la variación del campo de radiación en forma radial, angular y axial para un sistema de coordenadas cilíndricas. Sin embargo han demostrado que, para las características ópticas y geométricas del fotorreactor empleado, la variación radial y angular del campo de radiación no es

significativa frente a la variación axial. Por lo que se obtiene un modelo 1-D que puede expresarse de la siguiente forma:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda} \exp(-\kappa_{T,\lambda} x) \quad 4.5.1$$

Para un reactor plano irradiado en ambas caras se puede plantear una ecuación para el campo de radiación generado por cada una de las lámparas colocadas en los ejes focales de los reflectores parabólicos. En este caso se tienen las siguientes ecuaciones:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda}^1 \exp(-\kappa_{T,\lambda} x) \quad 4.5.2$$

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda}^2 \exp[-\kappa_{T,\lambda}(L - x)] \quad 4.5.3$$

Donde

$$\kappa_{\lambda} = \alpha_{Fe^{3+},\lambda} C_{Fe^{3+}} \quad \kappa_{T,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} C_i$$

Considerando que ambas lámparas son iguales, implica que:

$$q_{w,\lambda}^1 = q_{w,\lambda}^2 = q_{w,\lambda}$$

la expresión de la LVRPA es la suma de ambos campos de radiación:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda} \{ \exp(-\kappa_{T,\lambda} x) + \exp[-\kappa_{T,\lambda}(L - x)] \} \quad 4.5.4$$

y el flujo de radiación espectral puede expresarse en función del factor de distribución espectral de la lámpara, provista por el fabricante de la misma:

$$q_{w,\lambda} = q_w f_\lambda$$

donde  $\alpha_{Fe^{3+},\lambda}$  es el coeficiente de absorptividad molar del complejo  $Fe(OH)^{2+}$  en función de la longitud de onda,  $\alpha_{i,\lambda}$  es el coeficiente de absorptividad molar de cada una de las especies del sistema,  $q_w$  el flujo de radiación ultravioleta que llega a la cara interior de la pared del reactor, y  $f_\lambda$  es el factor de distribución espectral de potencia de la lámpara.

En el sistema reaccionante empleado, tanto Auramina O como la especie  $Fe(OH)^{2+}$  absorben radiación en el rango de longitudes de onda utilizado. Sin embargo el aporte de Auramina O es despreciable frente al  $Fe(OH)^{2+}$  y la expresión de la LVRPA queda finalmente de la siguiente forma:

$$e_\lambda^a(x) = \alpha_{Fe^{3+},\lambda} C_{Fe^{3+}} q_w f_\lambda \{ \exp(-\alpha_{Fe^{3+},\lambda} C_{Fe^{3+}} x) + \exp[-\alpha_{Fe^{3+},\lambda} C_{Fe^{3+}} (L - x)] \}$$

4.5.5

#### 4.5.1 Dispositivo experimental

El dispositivo experimental utilizado fue descrito en detalle en la sección 4.2.1. Brevemente, es un dispositivo que opera en forma discontinua y que consta de: un tanque con recirculación, un agitador magnético y un termómetro, una bomba centrífuga, un sistema de refrigeración para mantener constante la temperatura del sistema, y el reactor fotoquímico. El reactor es de caras planas paralelas y sección transversal circular, es irradiado en ambas caras por medio de lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores parabólicos

La Tabla 4.5-1 muestra el valor del factor de distribución espectral de potencia de las lámparas utilizadas, para diferentes longitudes de onda. Estos valores fueron obtenidos a partir de la información provista por el fabricante.

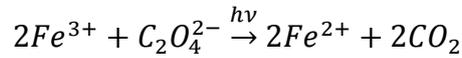
**Tabla 4.5-1: Factor de distribución de Potencia.**

<b>RANGO DE LONGITUDES DE ONDA (nm)</b>	<b>FACTOR DE DISTRIBUCIÓN DE POTENCIA (<math>f_{\lambda}</math>)</b>
<b>310-320</b>	0.008
<b>320-330</b>	0.040
<b>330-340</b>	0.125
<b>340-350</b>	0.216
<b>350-360</b>	0.235
<b>360-370</b>	0.185
<b>370-380</b>	0.098
<b>380-390</b>	0.045
<b>390-400</b>	0.018
<b>400-410</b>	0.027
<b>410-420</b>	0.003

#### **4.5.2 Cálculo del flujo de radiación en la pared interior del fotorreactor**

Para evaluar el flujo de radiación total ultravioleta en la pared interior de fotorreactor se recurre a la actinometría. La actinometría es una técnica que consiste en utilizar una reacción fotoquímica simple con la capacidad de “titular” el número de fotones que pueden ser potencialmente absorbidos en un determinado dispositivo

experimental (Zalazar y colab., 2005). En este caso se empleó la técnica actinométrica con ferrioxalato de potasio en solución acuosa, cuya fotorreducción se expresa según la siguiente reacción (Murov y colab., 1993):



Partiendo del balance de materia y considerando que la reacción sólo ocurre en el fotorreactor, se obtiene la siguiente expresión para el ión ferroso:

$$\frac{d\langle C_{Fe^{2+}} \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R_{Fe^{2+}} \rangle_{V_R} \quad 4.5.6$$

$$\langle R_{Fe^{2+}} \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} R_{Fe^{2+},\lambda}(x) dV = \frac{1}{L} \int_0^L R_{Fe^{2+},\lambda}(x) dx \quad 4.5.7$$

donde  $V$  es el volumen total,  $L$  es la longitud del fotorreactor y  $V_R$  es el volumen del fotorreactor.

Teniendo en cuenta que para esta reacción la velocidad de reacción es de primer orden respecto de la LVRPA y de orden cero respecto a la concentración de los reactivos, entonces la velocidad de reacción puede calcularse como

$$R_{Fe^{2+}}(x) = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) d\lambda \cong \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \quad 4.5.8$$

Reemplazando la ecuación 4.5.8 en la 4.5.7, se tiene:

$$\langle R_{Fe^{2+}} \rangle_{V_R} = \frac{1}{L} \int_0^L \left( \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \right) dx \quad 4.5.9$$

Reemplazando la ecuación 4.5.9 en la 4.5.6 y reordenando:

$$\frac{d\langle C_{Fe^{2+}} \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} \int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx \quad 4.5.10$$

$$\int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda} \int_0^L \{ \exp(-\kappa_{\lambda} x) + \exp[-\kappa_{\lambda}(L-x)] \} dx \quad 4.5.11$$

Resolviendo analíticamente la integral y operando

$$\int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx = 2q_{w,\lambda} [1 - \exp(-\kappa_{\lambda} L)] \quad 4.5.12$$

Para el actinómetro y la concentración utilizados el término exponencial es despreciable frente a 1, como se muestra en la Tabla 4.5-2, por lo que el resultado de la integral es el siguiente:

$$\int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx = 2q_w f_{\lambda} \quad 4.5.13$$

Finalmente, la variación de la concentración del actinómetro en función del tiempo se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{d\langle C_{Fe^{2+}} \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} 2q_w \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda} \quad 4.5.14$$

Tabla 4.5-2: Valores utilizados en la ecuación 4.5.12, para una concentración de actinómetro de 0.02 M.

$\lambda$	$\alpha_\lambda$ ( $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}\times 10^{-3}$ )	$\kappa_\lambda L$	Exp ( $-\kappa_\lambda L$ )
310	4991.5	459.22	3.665E-200≈0
324	3970.4	365.28	2.303E-159≈0
359	1903.3	175.10	8.984E-77≈0
370	1406.1	129.36	6.593E-57≈0
385	953.9	87.76	7.706E-39≈0
410	338.8	31.17	2.905E-14≈0
423	162.2	14.92	3.305E-07≈0
436	103.6	9.53	7.255E-05≈0

Para el actinómetro y el rango de concentraciones utilizado, la variación de la concentración es una constante:

$$m = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} 2q_w \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda} \quad 4.5.15$$

Despejando de la última ecuación se obtiene la expresión para el flujo de radiación:

$$q_w = \frac{mVL}{2V_R} \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda} \quad 4.5.16$$

Los valores del rendimiento cuántico promedio en un rango de longitudes de onda para la fotorreducción del ferrioxalato de potasio se presentan en la Tabla 4.5-3 (Murov y colab., 1993; Zalazar y colab., 2005)

Tabla 4.5-3: Rendimiento Cuántico Promedio de la fotorreducción del ferrioxalato de potasio.

<b>RANGO DE LONGITUDES DE ONDA (nm)</b>	<b>RENDIMIENTO CUANTICO PROMEDIO (mol/ein)</b>
<b>310-320</b>	1.24
<b>320-330</b>	1.24
<b>330-340</b>	1.23
<b>340-350</b>	1.23
<b>350-360</b>	1.23
<b>360-370</b>	1.14
<b>370-380</b>	1.14
<b>380-390</b>	1.14
<b>390-400</b>	1.14
<b>400-410</b>	1.09
<b>410-420</b>	1.09

La variación de la concentración del ion ferroso en el tiempo (m) se determina experimentalmente utilizando el dispositivo experimental descrito anteriormente.

Se realizaron ensayos de 125 minutos de duración, donde se extrajeron muestras cada 25 minutos. Para determinar la concentración del ion ferroso se utilizó un método colorimétrico que se basa en la medición de la absorbancia del complejo ion ferroso-fenantrolina a 510 nm (sección 4.2.3).

Los ensayos se realizaron por duplicado para las siguientes condiciones: (i) solamente la lámpara derecha prendida, (ii) solamente la lámpara izquierda prendida,

y (iii) ambas lámparas prendidas. Los resultados se muestran en la Figura 4.5-1, Figura 4.5-2, Figura 4.5-3, y Figura 4.5-4. De las corridas experimentales para las lámparas prendidas individualmente se observa que ambas pendientes son prácticamente iguales por lo que puede concluirse que, en las condiciones de trabajo, las lámparas emiten igual potencia.

A partir de los ensayos con ambas lámparas prendidas se obtienen las pendientes  $m_1$  y  $m_2$ ; promediando ambas se obtiene el valor definitivo de  $m$ :

$$m=6.729 \times 10^{-3} \text{ mM/min}$$

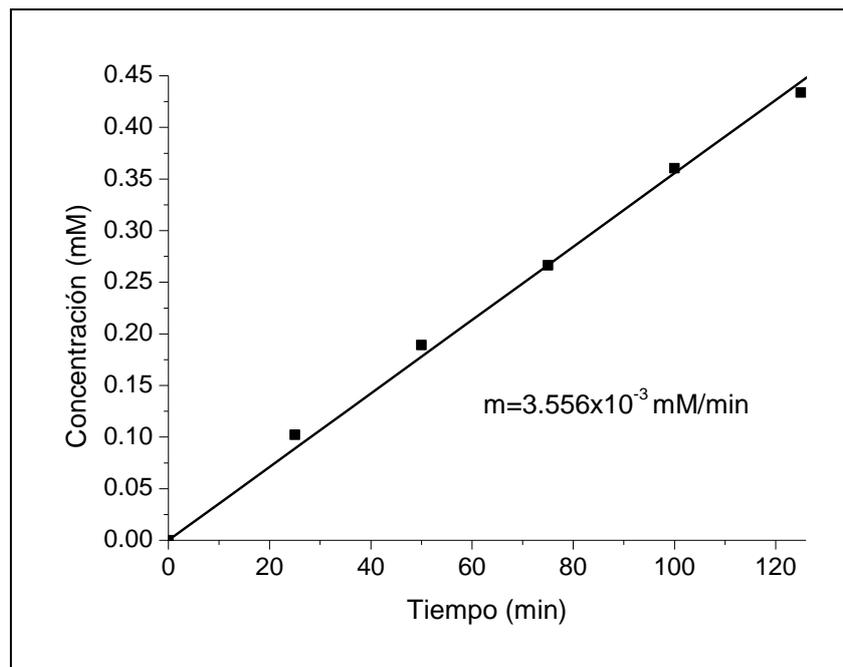


Figura 4.5-1: Concentración del Ion Ferroso en función del tiempo para la lámpara izquierda.

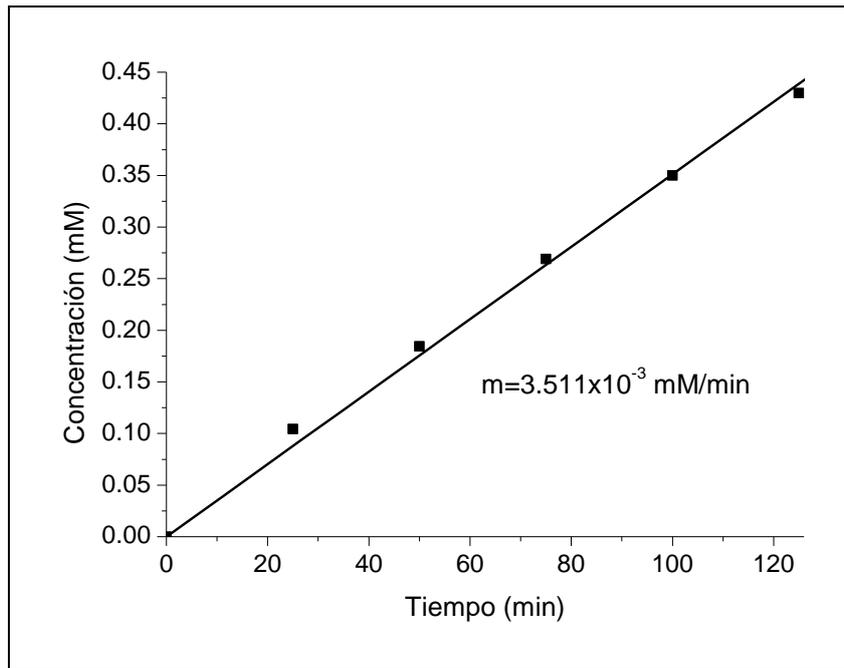


Figura 4.5-2: Concentración del Ion Ferroso en función del tiempo para la lámpara derecha.

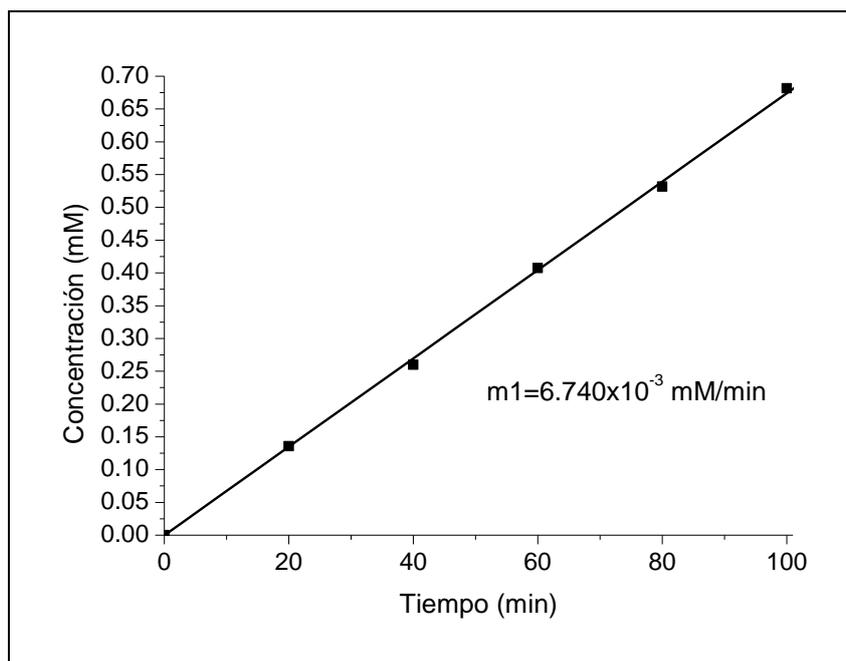


Figura 4.5-3: Concentración del Ion Ferroso en función del tiempo para ambas lámparas prendidas.  
Medición 1

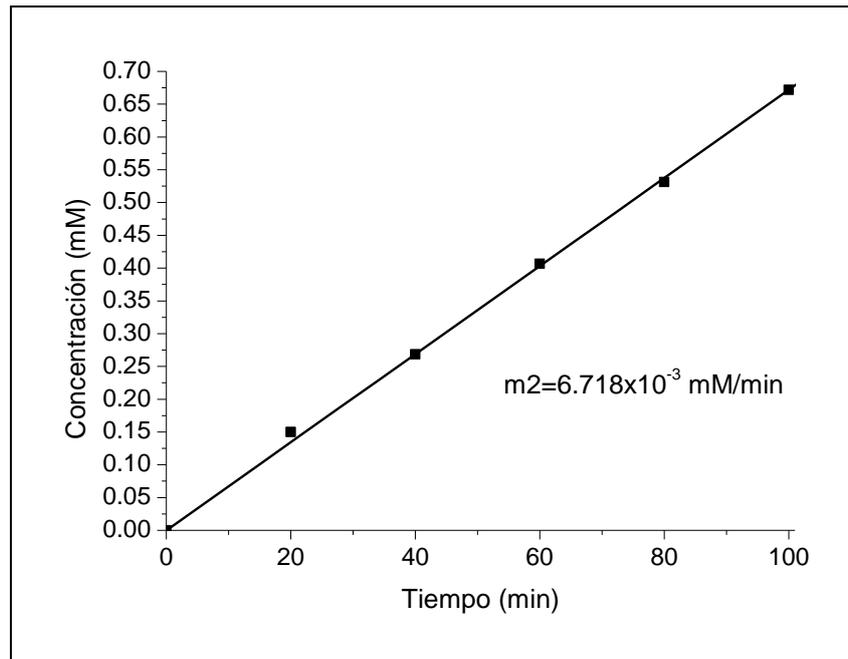


Figura 4.5-4: Concentración del Ion Ferroso en función del tiempo para ambas lámparas prendidas.  
Medición 2

El mismo conjunto de ensayos se realizó para determinar  $m$  utilizando un filtro en las ventanas del reactor, con lo cual se disminuye el flujo de radiación en la cara interna de la pared del reactor a un 45% de la radiación original. Los resultados coinciden con los anteriores: las pendientes para las lámparas prendidas individualmente son prácticamente iguales. Las pendientes obtenidas para las corridas con ambas lámparas encendidas con el filtro, son las siguientes:

$$m1^{\text{filtro}} = 3.030 \times 10^{-3} \text{ mM/min} \quad m2^{\text{filtro}} = 2.999 \times 10^{-3} \text{ mM/min}$$

Promediando:

$$m^{\text{filtro}} = 3.014 \times 10^{-3} \text{ mM/min}$$

Recordando las características del sistema:

$V = 2000 \text{ cm}^3$  (volumen total de solución actinométrica utilizado)

$V_r = 96.94 \text{ cm}^3$  (volumen del reactor)

$L = 4.6 \text{ cm}$  (longitud del reactor)

$\sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda} = 1.195 \text{ mol/einstein}$

Reemplazando los valores en la ecuación 4.5.16 es posible calcular el flujo radiante total que llega al reactor para ambas condiciones de radiación:

$$q_w = 6.170 \times 10^{-9} \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^2 \text{s}}$$

$$q_w^{\text{filtro}} = 2.764 \times 10^{-9} \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^2 \text{s}}$$

#### 4.6 Resolución numérica del modelo cinético

El sistema de ecuaciones compuesto por las ecuaciones 4.4.12 y 4.4.13, y la expresión de la velocidad volumétrica de absorción de fotones 4.5.5, fue resuelto utilizando el método numérico Runge-Kutta. Como resultado se obtienen los valores de las concentraciones de peróxido de hidrógeno y auramina O en función del tiempo. Para obtener los valores de los parámetros  $k_1$  y  $K$  se realizó una regresión no lineal, utilizando el modelo propuesto y los valores experimentales obtenidos.

La información que debe aportarse al programa computacional desarrollado es la siguiente:

- ✓ Rendimiento cuántico promedio en longitudes de onda para la foto-reducción de ión férrico ( $\bar{\Phi}$ ), cuyo valor es 0.21 (Bossmann y colab., 1998; Farias y colab., 2009).
- ✓ Flujo de radiación que llega a la pared del reactor ( $q_w$  determinado en la sección anterior).
- ✓ Absortividad molar del complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en función de la longitud de onda (Tabla 4.6-1. de Faust y Hoigné, 1990; Rossetti y colab., 2002).
- ✓ Principales características del reactor (Tabla 4.2-1).
- ✓ Concentraciones iniciales para el peróxido de hidrógeno y para la Auramina O

Tabla 4.6-1: Absortividad molar del  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$

LONGITUD DE ONDA (nm)	ABSORTIVIDAD MOLAR ( $\text{m}^2/\text{mol}$ )
300	467.4
310	425.9
320	353.4
330	270.5
340	192.3
350	128.9
360	81.7
370	48.4
380	27.6
390	15.0
400	8.2
410	4.6
420	2.3

#### 4.7 Comparación entre los resultados teóricos y experimentales

Utilizando los resultados experimentales para las concentraciones de peróxido de hidrógeno y auramina se optimizaron los parámetros cinéticos  $k_1$  y  $K$ . Se utilizaron las expresiones para la velocidad de reacción del peróxido de hidrógeno y auramina O (ecuaciones 4.3.14 y 4.3.15), y la expresión de la velocidad volumétrica de absorción de fotones (ecuación 4.5.5). Los valores obtenidos son

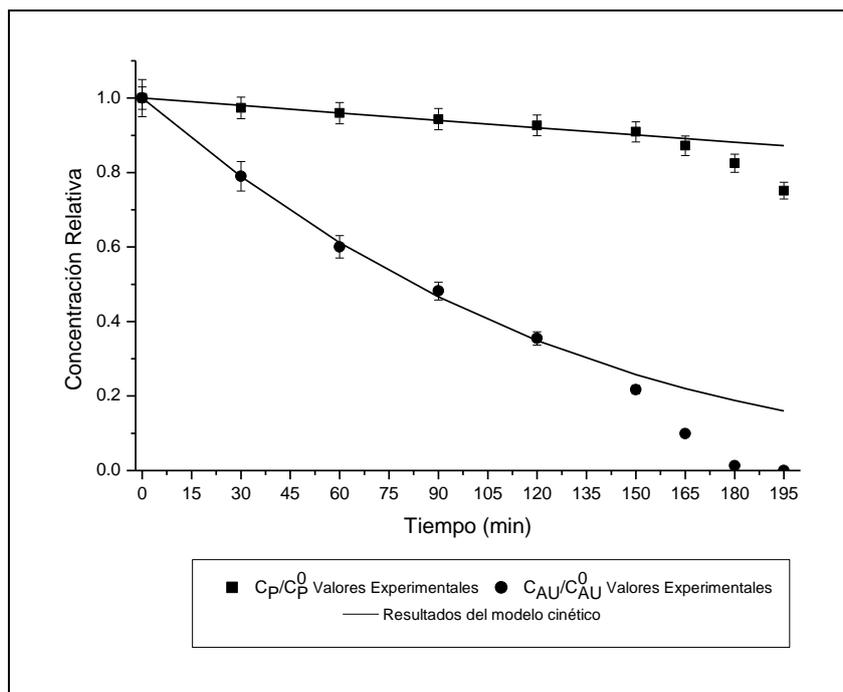
$$k_1 = 6.490 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$K = 47.744$$

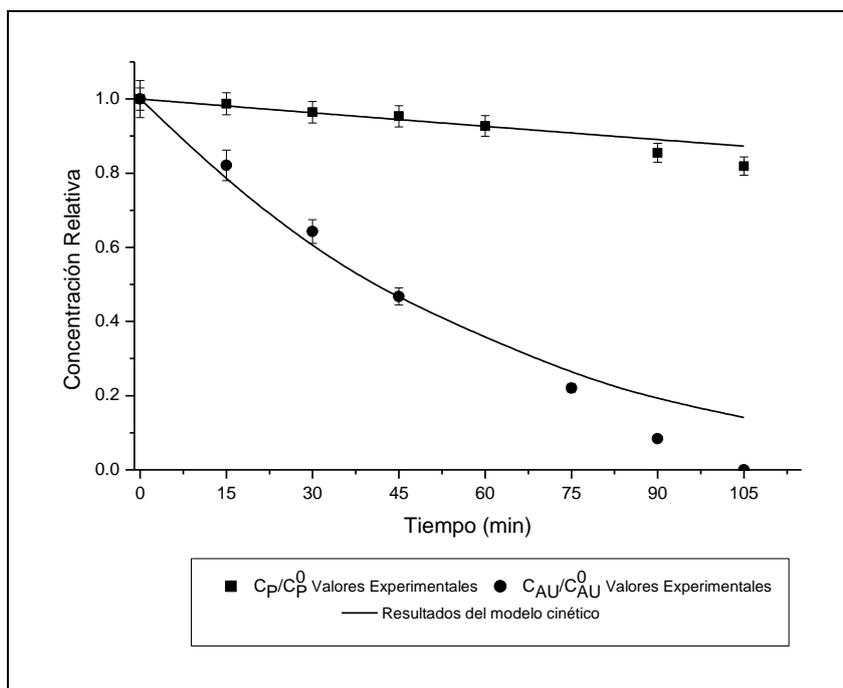
De esta forma se obtuvo un buen ajuste de los valores experimentales con el modelo propuesto, siendo el error relativo para todos los puntos experimentales de 0.102. El error relativo se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$Err \text{ rel} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{C_{AUi}^{exp} - C_{AUi}^{mod}}{C_{AUi}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{C_{Pi}^{exp} - C_{Pi}^{mod}}{C_{Pi}^{exp}} \right)^2 \right]}{n - 1}} = 0.102$$

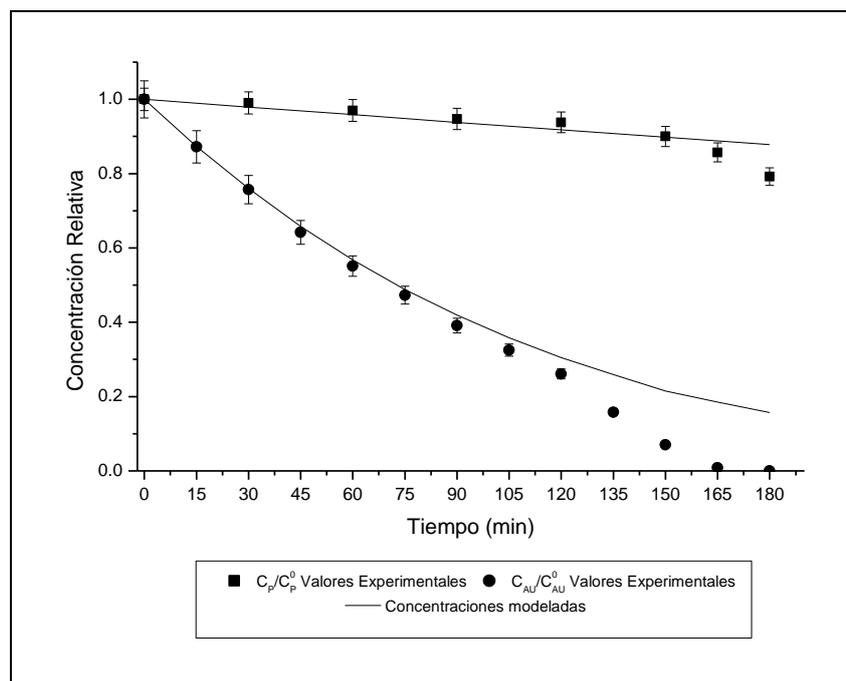
A continuación se muestran los resultados, comparando los valores de las concentraciones obtenidos experimentalmente y las concentraciones obtenidas con el modelo cinético. Las diferentes figuras corresponden a tres corridas experimentales de las seleccionadas en el diseño experimental (Figura 4.7-1, Figura 4.7-2, y Figura 4.7-3). Se muestra una corrida para cada nivel de radiación, debido a que es un factor fundamental.



**Figura 4.7-1: Evolución de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales en función del tiempo**  
 $C_{Fe}^0 = 3 \text{ ppm}$   $R = 68$  Sin Radiación  $\text{pH} = 2.8$



**Figura 4.7-2: Evolución de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales en función del tiempo**  
 $C_{Fe}^0 = 5 \text{ ppm}$   $R = 85$  Con Radiación  $\text{pH} = 2.8$

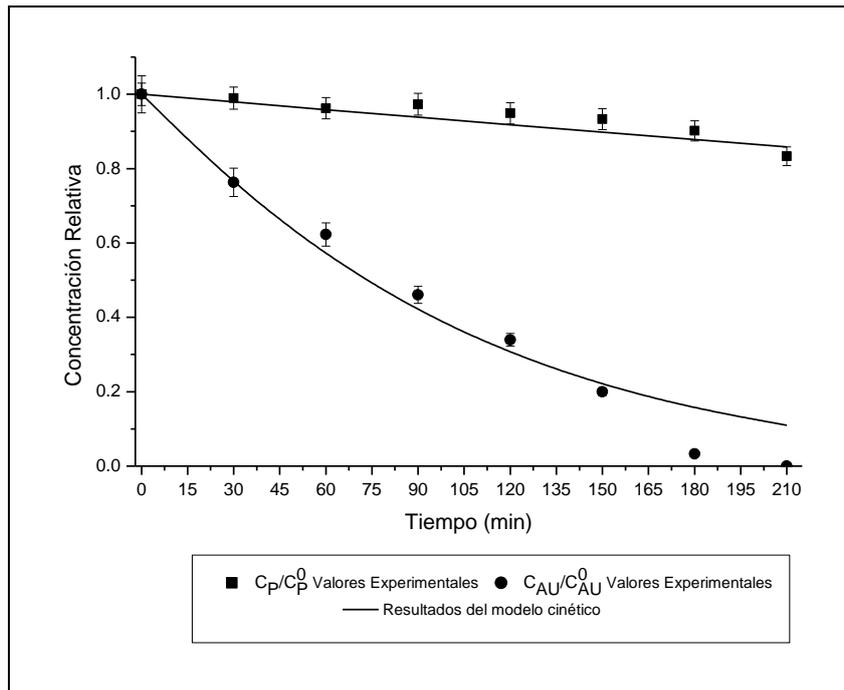


**Figura 4.7-3: Evolución de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales en función del tiempo**

$C_{Fe}^0 = 3 \text{ ppm}$   $R = 85$  Con Radiación Media  $pH = 2.8$

Al final de las curvas puede observarse la mayor discrepancia entre los valores experimentales y los valores modelados. Esta situación puede deberse a la aparición de intermediarios de reacción no detectados en los análisis con HPLC y, por lo tanto, no incorporados al modelo presentado en esta tesis.

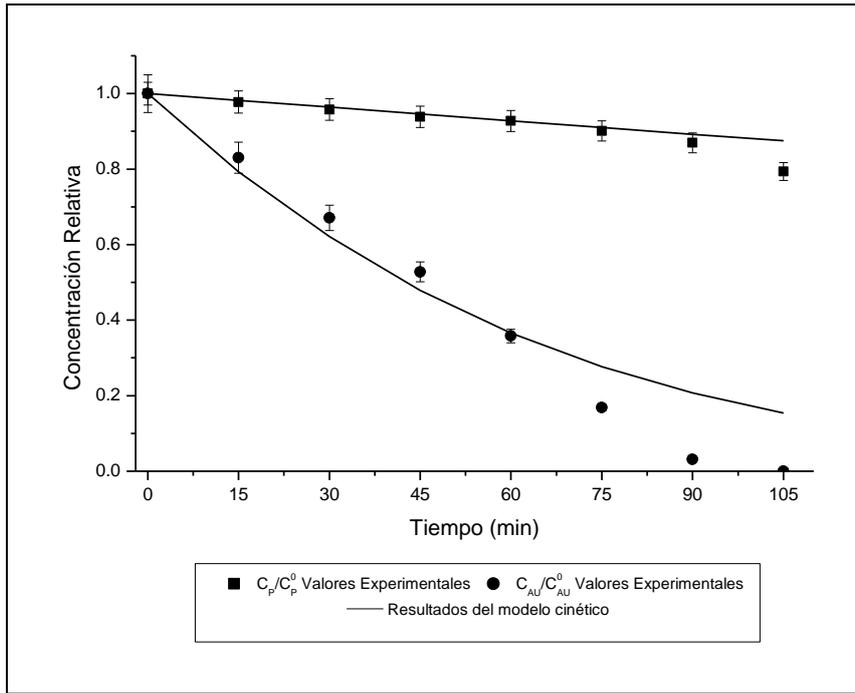
La Figura 4.7-4, la Figura 4.7-5 y la Figura 4.7-6, muestran las concentraciones experimentales y las del modelo cinético para tres corridas complementarias, diferentes a las propuestas por el diseño experimental. De esta forma se verifica que el modelo aplica a condiciones diferentes a las utilizadas para optimizar los parámetros, dentro del rango de variación propuesto para los tres factores.



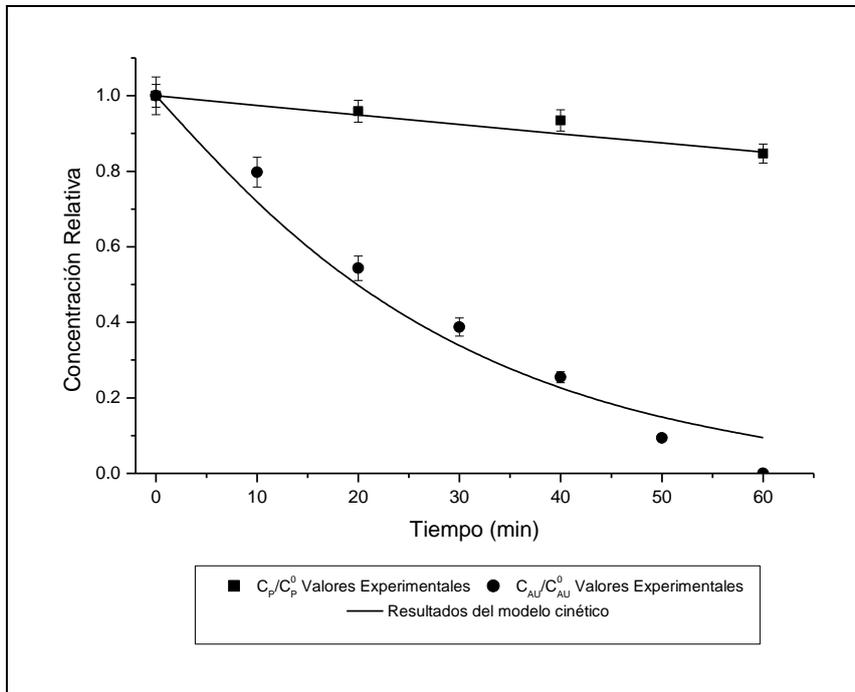
**Figura 4.7-4: Evolución de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales en función del tiempo**  
 $C_{Fe}^0 = 5$  ppm R= 85 Sin Radiación pH=2.8

De igual forma que para los ensayos correspondientes al diseño experimental, al final de las curvas puede observarse la mayor discrepancia entre los valores experimentales y los valores modelados.

Desde un punto de vista práctico el hecho de que se logra una importante reducción del carbono orgánico total hace pensar que, a pesar de que existen intermediarios no identificados, posiblemente no impliquen una amenaza para el medio ambiente y la salud humana.



**Figura 4.7-5: Evolución de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales en función del tiempo**  
 $C_{Fe}^0 = 5 \text{ ppm}$   $R = 68$  Con Radiación  $pH = 2.8$



**Figura 4.7-6: Evolución de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales en función del tiempo**  
 $C_{Fe}^0 = 10 \text{ ppm}$   $R = 85$  Radiación Media  $pH = 2.8$

## 4.8 Conclusiones

Aplicando los procesos de Fenton y foto-Fenton se logra degradar auramina O, lo que implica no solo la decoloración del efluente tratado, sino también la destrucción prácticamente total del contaminante.

Con el mecanismo de reacción propuesto se lograron expresiones para determinar la variación de las concentraciones de peróxido y auramina en el tiempo, se optimizaron los parámetros y se logró un ajuste satisfactorio de los valores experimentales.

La destrucción de auramina es acompañada por una disminución en la concentración de carbono orgánico total. Esto indica que se degrada no solo al compuesto principal, sino que también parte de los intermediarios formados.

La disminución de la carga orgánica es significativamente mayor para el proceso de foto-Fenton que para el de Fenton. Para las condiciones óptimas, esto es con radiación, 10 ppm de hierro inicial y una relación inicial peróxido de hidrógeno/auramina de 68, se logra una concentración final de TOC de 3 ppm.

La mayor velocidad de degradación de auramina O se obtiene con la concentración de hierro inicial más elevada y con radiación. En estas condiciones el impacto de la variación de concentración inicial de peróxido no es significativo en el rango estudiado para el caso de foto-Fenton, pero se observa un óptimo para una relación peróxido de hidrógeno/auramina O de 68 para el caso de Fenton.

Se propone para futuros trabajos el análisis detallado de los probables intermediarios para la degradación de auramina O y los posibles caminos de reacción.

## **5 APLICACIÓN A UN CASO REAL: PROCESOS BIOLÓGICOS Y AVANZADOS DE OXIDACIÓN COMBINADOS PARA EL TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL QUE CONTIENE AURAMINA O**

### **5.1 Introducción**

Estudios recientes han demostrado la conveniencia de utilizar sistemas de dos etapas, basados en la integración de los Procesos de Oxidación Química y Biológica, para el tratamiento de aguas y aguas residuales. La razón de esta conveniencia para el caso de compuestos orgánicos recalcitrantes, reside en que moléculas grandes de ciertos contaminantes pueden ser difícilmente biodegradables debido a su tamaño o carencia de sitios reactivos. Una oxidación química previa origina la ruptura de estos compuestos en fragmentos más pequeños y biodegradables. Además, algunas aguas residuales suelen contener compuestos con un cierto grado de toxicidad o actividad inhibitoria a la acción de los microorganismos, por lo que un tratamiento químico pre-oxidativo es capaz de degradar parcialmente estos compuestos orgánicos en moléculas menos tóxicas y más biodegradables, posibilitando un posterior tratamiento biológico sin efectos adversos.

Se puede presentar una situación diferente cuando el agua residual contiene inicialmente una gran cantidad de contaminantes orgánicos biodegradables y una pequeña cantidad de compuestos “recalcitrantes” (lo cual demanda un tratamiento de “pulido químico” posterior). En estos casos un tratamiento biológico previo del agua contaminada puede ser útil para eliminar la fracción biodegradable de la misma, con el consiguiente ahorro económico en el uso de reactivos químicos oxidantes para el

tratamiento oxidativo posterior de la fracción refractaria remanente (Scott y Ollis, 1995).

En los últimos años se ha estudiado el efecto del empleo de pretratamientos químicos en la biodegradabilidad de diferentes compuestos. En este sentido se pueden considerar los siguientes trabajos

- la degradación del ácido p-nitro-o-tolueno sulfónico (Bandara y colab., 1997), en el cual se utiliza Foto-Fenton como pretratamiento y un reactor de lecho fijo para el tratamiento biológico.
- El empleo de la reacción de Fenton para aumentar la biodegradabilidad de diferentes compuestos orgánicos (Chamarro y colab., 1999).
- Efecto del tratamiento de Fenton en el posterior proceso biológico para la degradación de colorantes ácidos y reactivos (Arslan-Alaton y colab., 2008).
- Aplicación del proceso de foto-Fenton solar para aumentar la biodegradabilidad de un efluente de la industria farmacéutica para completar el tratamiento con un proceso biológico de biomasa inmovilizada (Sirtori y colab., 2009).

Otro trabajo (Parra y colab., 2000b) analiza la diferencia entre distintos procesos fotoquímicos para el tratamiento de dos herbicidas y entre un tratamiento fotoquímico y un tratamiento fotoquímico-biológico combinado; los procesos avanzados de oxidación estudiados fueron UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, Fenton y foto-Fenton; en el proceso combinado se utilizó foto-Fenton como pretratamiento y luego un tratamiento biológico de biomasa soportada. En el trabajo citado se concluyó que con foto-Fenton se lograron las mayores velocidades de degradación y se determinó la conveniencia de la combinación del proceso fotoquímico y biológico

En un trabajo reciente se ha propuesto una estrategia general para la aplicación de los procesos fotoquímicos y biológicos combinados para el tratamiento de aguas residuales biorecalcitrantes (Sarria y colab., 2002). Para ello se han considerado diferentes aspectos del sistema integrado: biodegradabilidad inicial de la solución a tratar, modo de operación del sistema fotoquímico-biológico acoplado, eficiencia de diferentes PAOs (principalmente foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea), condiciones óptimas de operación de cada proceso individual, etc.

En el presente capítulo se analiza la aplicación de tratamientos combinados para la reducción de la carga orgánica y la degradación de auramina de un efluente proporcionado por una industria local. El efluente industrial ya fue empleado y descrito en la sección 3.2.3.

Para realizar la combinación de los tratamientos se utiliza la información obtenida en los capítulos anteriores para los procesos individuales.

## **5.2 Metodología**

En primer lugar se aplica el tratamiento biológico debido a que con el mismo se logra disminuir la carga orgánica del efluente industrial sin que auramina O afecte la viabilidad y reproducción de los microorganismos utilizados.

El efluente industrial se deja sedimentar por una hora y se procede a separar la pulpa decantada. A un litro de efluente se le agregan los microorganismos liofilizados y los nutrientes correspondientes (de acuerdo a lo realizado en el capítulo 3), se los deja

durante 24 hs con agitación y aireación para permitir la aclimatación de la biomasa al medio.

Con los microorganismos aclimatados se inoculan 2 L de efluente fresco (con los nutrientes correspondientes). Para medir el avance de la biorreacción y la degradación de auramina se controlan la concentración de carbono orgánico y la de auramina, de acuerdo a las técnicas ya descritas.

Se deja avanzar el tratamiento biológico durante casi 8 horas, tiempo en el cual se logra la máxima reducción de la carga orgánica, utilizando las condiciones de operación determinadas en el capítulo 3. Una vez transcurridas las 8 horas se filtra el licor para separar los microorganismos y se utiliza el filtrado para cargar el reactor fotoquímico.

En el proceso fotoquímico se aplican las condiciones óptimas determinadas en el capítulo 4: (i) radiación completa, (ii) 10 ppm de hierro inicial, y (iii) para la concentración inicial de peróxido se tiene en cuenta el TOC del efluente, se calcula cuánto peróxido se necesitaría para oxidar todo el carbono orgánico a dióxido de carbono; y se toma el doble de este valor (de acuerdo a lo obtenido experimentalmente en el capítulo 4).

A lo largo de la reacción se mide la concentración de auramina O y la concentración de carbono orgánico total.

La reacción se deja avanzar hasta que se logra la máxima reducción de TOC posible, situación que se verifica con dos medidas consecutivas similares.

Para una aplicación a nivel industrial lo recomendable es dejar que el peróxido se consuma completamente antes de descargar el efluente, debido a que este compuesto interfiere en las mediciones de DQO, “incorporando” una fuente de carga orgánica inexistente.

### 5.3 Resultados

Los resultados obtenidos para la degradación de auramina O se muestran en la Figura 5.3-1, y los obtenidos para la evolución de la carga orgánica en la Figura 5.3-2.

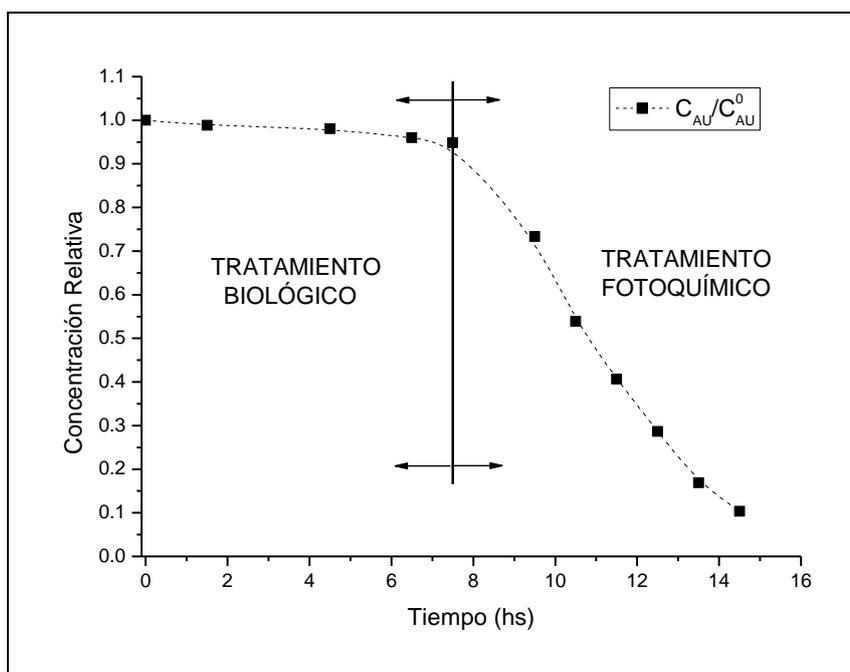
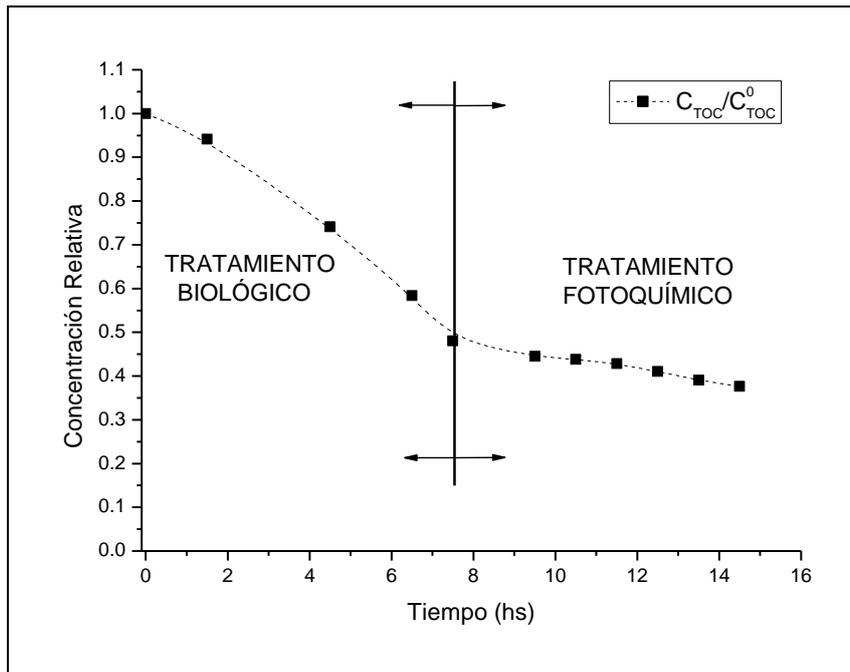


Figura 5.3-1: Evolución de la concentración de Auramina O relativa a la concentración inicial.



**Figura 5.3-2: Evolución de la concentración de Carbono Orgánico Total relativa a la concentración inicial**

Como puede observarse con el tratamiento biológico se logra una reducción de la carga orgánica del 50%, sin embargo la concentración de auramina O permanece prácticamente constante. La reducción en el TOC lograda por el tratamiento biológico puede asociarse a materia orgánica fácilmente biodegradable, el TOC remanente corresponde a compuestos recalcitrantes que no pueden ser degradados por la biomasa presente en el tratamiento.

Una vez concluido el tratamiento biológico el efluente presenta todavía condiciones que impiden su vuelco a un curso de agua natural, debido a las causas siguientes:

- ✓ La presencia de un compuesto considerado como posible cancerígeno.
- ✓ Una coloración amarilla significativa.

- ✓ Una carga orgánica importante que no cumple con los límites especificados por la legislación.

Por lo dicho anteriormente el tratamiento biológico debe complementarse con un tratamiento químico.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el proceso foto-Fenton logra degradar completamente la auramina O, pero la reducción en el carbono orgánico no es total. Esta situación puede deberse a que el efluente industrial posee una composición muy compleja y condiciones diferentes a las estudiadas en el capítulo 4, donde se trabajó con un contaminante modelo único como la auramina en agua.

#### **5.4 Conclusiones**

La aplicación de un sistema de tratamiento combinando procesos de tipo biológico y fotoquímico, para lograr una disminución de la carga orgánica y la degradación de auramina O en un efluente industrial, es factible.

La complejidad de la composición del efluente implica que deben estudiarse específicamente las condiciones a aplicar para el proceso fotoquímico. Esto ocurre principalmente para la concentración de peróxido, debido a que los compuestos presentes pueden “degradar” el peróxido antes que éste reaccione con el hierro para generar los radicales oxhidrilos.

Un mejor ajuste de las concentraciones de hierro y peróxido seguramente impliquen una mayor reducción de la carga orgánica en el tratamiento fotoquímico. En cuanto a la degradación de auramina O, con el proceso Fenton se alcanza una

completa destrucción de la misma. Sin embargo la radiación, es un factor que parece ser fundamental para lograr una disminución significativa en la concentración de carbono orgánico; y para asegurar la degradación de posibles intermediarios tóxicos.

## 6 CONCLUSIONES

Recapitulando lo tratado en el presente trabajo se pueden destacar las siguientes conclusiones:

Empleando diferentes ensayos biológicos se pudo caracterizar al compuesto auramina O como no biodegradable y no tóxico, en los tiempos, condiciones y para los microorganismos utilizados.

El hecho de que auramina O no es tóxica para los microorganismos presentes en el consorcio bacteriano implica que, es factible someter efluentes que la contengan a tratamientos biológicos para disminuir la carga orgánica. Sin embargo, al no ser el colorante biodegradable en los tiempos y condiciones estudiados, es indispensable utilizar otro tipo de tratamiento para degradarlo.

Utilizando un consorcio de bacterias disponibles en el mercado se ha logrado disminuir en un 40% la carga orgánica del efluente de una industria de envases de cartón que utiliza auramina O en su proceso productivo. Al final de los ensayos se observa una DQO remanente que puede atribuirse a la presencia de la tinta y a otros compuestos presentes en el efluente. Por lo tanto el tratamiento biológico debe complementarse con otro tipo de tratamiento que permita eliminar por completo la auramina O y disminuir la concentración final de DQO.

Aplicando los procesos de Fenton y foto-Fenton se logra degradar auramina O, lo que implica no solo la decoloración del efluente tratado, sino también la destrucción total de la misma.

Se estudió la influencia de tres factores fundamentales en el proceso: la radiación, la concentración inicial de hierro y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

Se propuso un mecanismo de reacción para modelar los procesos de Fenton y foto-Fenton para una solución de auramina O en agua. A partir de este mecanismo se lograron expresiones para determinar la variación de las concentraciones de peróxido y auramina en el tiempo, se optimizaron los parámetros y se logró un ajuste satisfactorio de los valores experimentales.

La destrucción de auramina es acompañada por una disminución en la concentración de carbono orgánico total. Esto indica que se degrada no solo al compuesto principal, sino que también parte de los intermediarios formados.

La disminución de la carga orgánica es significativamente mayor para el proceso de foto-Fenton que para el de Fenton. Para las condiciones óptimas, esto es: con radiación, 10 ppm de hierro inicial y una relación inicial peróxido de hidrógeno/auramina de 68, se logra una concentración final de TOC de 3 ppm en una solución de 50 ppm de auramina O en agua. La mayor velocidad de degradación de auramina O en agua, se obtiene con la concentración de hierro inicial más elevada y con radiación.

Se determinó que la aplicación de un sistema de tratamiento combinando procesos de tipo biológico y fotoquímico, para lograr una disminución de la carga orgánica y la degradación de auramina O en un efluente industrial, es factible.

Se empleó la secuencia tratamiento biológico-fotoquímico para estudiar su eficiencia en la disminución de la carga orgánica y degradación de auramina O, en el efluente industrial previamente utilizado.

Con esta secuencia se logra una importante disminución de la carga orgánica con el tratamiento biológico y una completa degradación de auramina O. Sin embargo al final de ambos tratamientos se tiene todavía una elevada concentración de carbono orgánico.

La complejidad de la composición del efluente industrial implica que deben estudiarse específicamente las condiciones a aplicar para el proceso fotoquímico, para lograr una mayor disminución de en el TOC. Esto ocurre principalmente para la concentración inicial de peróxido a utilizar, debido a que los compuestos presentes pueden “degradar” el peróxido antes que éste reaccione con el hierro para generar los radicales oxhidrilos.

Un mejor ajuste de las concentraciones de hierro y peróxido seguramente impliquen una mayor reducción de la carga orgánica en el tratamiento fotoquímico. En cuanto a la degradación de auramina O, con el proceso Fenton se alcanza una completa destrucción de la misma. Sin embargo la radiación, es un factor que parece ser fundamental para lograr una disminución significativa en la concentración de carbono orgánico; y para asegurar la degradación de posibles intermediarios tóxicos.

## 7 BIBLIOGRAFIA

Alfano O. M., R. L. Romero y A. E. Cassano, "A cylindrical photoreactor irradiated from bottom. I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector". *Chemical Engineering Science*, 40, 2119-2127 (1985).

Alfano O. M., R. L. Romero y A. E. Cassano, "A cylindrical photoreactor irradiated from bottom. II. Models for the Local Volumetric Rate of Energy Absorption with polychromatic radiation and their evaluation". *Chemical Engineering Science*, 41, 1155-1161 (1986a).

Alfano O. M., R. L. Romero y A. E. Cassano, "A cylindrical photoreactor irradiated from bottom. III. "Measurement of absolute values of the Local Volumetric Rate of Energy Absorption. Experiments with polychromatic radiation and their evaluation". *Chemical Engineering Science*, 41, 1163-1169 (1986b).

Allen A. O., C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, T. W. Davis, "Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and Gamma Radiation". *Journal of Physical Chemistry*, 56, 575-586 (1952)

Al Momani F., N. Ben Abderrazik, C. Sans y S. Esplugas, "Impact of photo-Fenton reaction on biological treatment. Effect on TOC removal and biodegradability". *Proceedings of the 7th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, Ontario, p. 154, (2001).

Alnuaimi M.M, M. A. Rauf, S. Salman-Arsraf, "Comparative decoloration study of Neutral Red by different oxidative processes". *Dyes and Pigments*, 72, 367-371 (2007).

APHA, AWWA, WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 19<sup>th</sup> ed., APHA, Washington (1995).

Arslan-Alaton I., B. H. Gursoy y J. Schmidt, "Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on anaerobic, anoxic and anaerobic processes". *Dyes and Pigments*, 78, 117-130 (2008).

Arslan I. y I. Akmehmet Balcioglu, "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study". *Dyes and Pigments*, 43, 95-108 (1999).

Azbar N., T. Yonar, K. Kestioglu, "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent". *Chemosphere*, 55, 35-43 (2004).

Azmi W., R. K. Sani y U. C. Banerjee, "Biodegradation of triphenylmethane dyes". *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 185-191 (1998).

Banat I. M., P. Nigam, D. Singh y R. Marchant, "Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review". *Biosource Technology*, 58, 217-227 (1996).

Bandara J., C. Pulgarin, P. Peringer y J. Kiwi, "Chemical (phot-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in a flow reactor". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111, 253-263 (1997).

- Basu S. y I.W. Wei. Proceedings of the 7th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, Niagara Falls, Ontario, Canada, p. 156, (2001).
- Bizani E, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiridis, "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide". *Journal of Hazardous Materials*, 136, 85-94 (2006).
- Bossmann S. H., E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Payawan Jr., M. Straub, M. Wörner, A. M. Braun, "New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions". *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 5542-5550 (1998).
- Carlos L., D. Fabbri, A. L. Capparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F. García Einschlag, "Effect of simulated solar light on the autocatalytic degradation of nitrobenzene using  $\text{Fe}^{3+}$  and hydrogen peroxide". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 32-38 (2009).
- Casero I., D. Sicilia, S. Rubio y D. Pérez-Bendito, "Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Research*, 31, 1985-1995 (1997).
- Cassano A. E, C. A. Martín, R. J. Brandi, O. M. Alfano, "Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 2155-2201 (1995).

- Chakrabarti S. y B. Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst". *Journal of Hazardous Materials B*, 112, 269-278 (2004).
- Chamarro E., A. Marco y S. Espulgas, "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability". *Water Research*, 35, 1047-1051 (2001).
- Chen C., "Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264 82-92 (2007).
- Chen C., C. S. Lu y Y. C. Chung, "Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO<sub>2</sub> suspensions". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 120-125 (2006a).
- Chen C., H. Fan, C. Jang, J. Jan, H. Lin y C. Lu, "Photooxidative N-de-methylation of crystal violet dye in aqueous nano-TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184, 147-154 (2006b).
- Chen C. W. Zhao, J. Li, J. Zhao, H. Hidaka y N. Serpone, "Formation and identification of intermediates in the visible-light-assisted photodegradation of Sulforhodamine-B dye in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion". *Environmental Science and Technology*, 26, 3604-3611 (2002).
- Chen R. y J. Pignatello, "Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds". *Environmental Science and Technology*, 31, 2399-2406 (1997).

- De Laat J. y H. Gallard, "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling". *Environmental Science and Technology*, 33, 2726-2732 (1999).
- Deng Nansheng, Fang Tao y Tian Shizhong, "Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe(III)-hydroxy complex. I. Photodegradation kinetics". *Chemosphere*, 33, 547-557 (1996).
- Deng Nansheng, Wu Feng, Tian Shizhong y Fang Tao, "Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe(III)-hydroxy complex. II. Solar Photodegradation kinetics" *Chemosphere*, 34, 2725-2735 (1997).
- Dutta K., S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee y B. Cahudhuri, "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction". *Journal of Hazardous Materials B*, 84, 57-71 (2001).
- Farias J., E. D. Albizzati, O. M. Alfano, "Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formica cid. Combined effects of temperature and iron concentration". *Catalysis Today*, 144, 117-123 (2009).
- Faust B. C., J. Hoigné, "Photolysis of Fe(III)-Hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain". *Atmospheric Environment A*, 24, 79-89 (1990).
- Forgacs E., T. Cserha'ti, G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environmental International*, 30, 953-971 (2004).

- Gai Ke y Dong Yanjie, "Liquid phase Auramine oxidation induced by plasma with glow discharge electrolysis". *Plasma Sources Science and Technology*, 14, 589-593 (2005).
- Gurol M.D., B. Badriyha, F. Buyuksonmez, T. Ertas, M. Kaludjerski y M. Valdovinos, *Proceedings of the 7th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, Niagara Falls, Ontario, Canada, p. 54 (2001).
- Herrera, F., J. Kiwi, A. Lopez y V. Nadtochenko, "Photochemical decoloration of Remazol Brilliant Blue and Uniblue A in the presence of  $Fe^{3+}$  and  $H_2O_2$ ". *Environmental Science and Technology*, 33, 3145-3151 (1999)
- Holmes W. y J. Darling, "The hydrolysis of Auramine". *Journal of the American Chemical Society*, 46, 2343-2348 (1924).
- Hustert K. y R. Zepp, "Photocatalytic degradation of selected azo dyes". *Chemosphere*, 24, 335-342 (1992).
- Kirk y Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology". Tercera edición, Wiley, New York (1978).
- Knackmuss H. J., "Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds". *Journal of Biotechnology*, 51, 287-295 (1996).
- Kuo W. G., "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent". *Water Research*, 26, 881-886 (1992).

- Lata H., V. K. Garg, R. K. Gupta, "Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling". *Desalination*, 219, 250-261 (2008).
- Mai F. D., C.C. Chen, J. L. Chen, S. C. Liu, "Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography-phodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method". *Journal of Chromatography A*, 1189, 355-365 (2008).
- Malik P.K., S.K. Saha, "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst". *Separation and Purification Technology*, 31, 241-250 (2003).
- Mall I. D., V. C. Srivastava, G.V.A. Kumar, I.M. Mishra, "Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 278, 175-187 (2006).
- Mall I. D., V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, "Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study". *Journal of Hazardous Materials*, 143, 386-395 (2007).
- Martelli A., G. B. Campart, R. Canonero, R. Carrozzino, F. Mattioli, L. Robbiano, M. Cavanna, "Evaluation of auramine genotoxicity in primary rat and human hepatocytes and in the intact rat". *Mutation Research*, 414, 37-47 (1998).
- Matthews R., "Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO<sub>2</sub> on sand". *Water Research*, 25, 1169-1176 (1991).

Metcalf y Eddy Inc., "Tratamiento y depuración de las aguas residuales". Editorial Labor, Barcelona (1995).

Montgomery Douglas C., "Design and analysis of experiments". John Wiley and Sons, Inc., New Jersey (2005).

Morais L.C., O. M, Freitas, E. P. Gonçalves, L. T. Vasconcelos, C. G. Gonzáles Beça, "Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucaliptus bark: variables that define the process". *Water Research*, 33, 979-988 (1999).

Murov S.L., I. Carmichael, G.L. Hug, "Handbook of Photochemistry". Segunda Edición, Marcel Dekker, New York (1993).

Nasr C., K. Vinodgopal, S. Hotchandani, K. Chattopadhyay, P. Kamat, "Photocatalytic reduction of azo dyes Naphthol Blue Black and Disperse Blue 79". *Research on Chemical Intermediates* 23, 219-231, (1997).

Oliveros E., O. Legrini, M. Hold, T. Müller, A. Braun, "Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction". *Chemical Engineering and Processing*, 36, 397-405 (1997).

Ong S., E. Toorisaka, M. Hirata y T. Hano, "Treatment of azo dye Orange II in aerobic and anaerobic-SBR systems". *Process Biochemistry*, 40, 2907-2914 (2005).

Pandey A., P. Singh, L. Iyengar, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes". *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84 (2007).

Park J. y J. Shore, "Water for the dyehouse: supply, consumption, recovery and disposal". *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 100, 383-399 (1984).

Parra S., V. Sarria, P. Peringer, C. Pulgarín, “Photochemical pre-treatment of two herbicides as way to improve the biodegradability of their treated solutions”. *Proceedings of the 6th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, London, Ontario, Canada, p. 131, (2000a).

Parra S., V. Sarriá, S. Malato, P. Péringier, C. Pulgarin. “Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 153-168 (2000b).

Parra S., S. Malato, C. Pulgarin. “New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO<sub>2</sub> and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 131|-144 (2002).

Pearce, C. I., J. R. Lloyd, J. T. Guthrie. “The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review”. *Dyes and pigments*, 58, 179-196 (2003).

Pérez M., F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, “Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents”. *Water Research*, 36, 2703-2710 (2002a).

Pérez M., F. Torrades, J. García-Hortal, X. Domènech, J. Peral, “Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 63-74 (2002b).

Pignatello J. J., "Dark and photoassisted F<sup>+</sup>3-Catalized degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951 (1992).

Pignatello J. J., E. Oliveros, A. Mackay, "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84 (2006).

Poulios I., A. Avranas, E. Rekliti, A. Zouboulis, "Photocatalytic oxidation of Auramine O in the presence of semiconducting oxides". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 205-212 (2000).

Rajaguru P., K Kalaiselvi, M. Palanivel y V subburam, "Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, 268-273 (2000).

Reeves P., R. Ohlhausen, D. Sloan, K Pamplin, T. Scoggins, "Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions using concentrated simulated and natural solar energy". *Solar Energy*, 48, 413-420 (1992).

Robinson T., G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Biosource Technology*, 77, 247-255 (2001).

Rodriguez M., V. Sarria, S. Esplugas, C. Pulgarin, "Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the

photo-treated solution". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151, 129-135 (2002).

Rosetti H. G., E. D. Albizzati y O. M. Alfano, "Decomposition of Formic Acid in water solution employing the photo-Fenton reaction". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 1436-1444 (2002).

Sahel K., N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, ZDe.rliche, C. Guillard, "Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B – Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization". *Applied Catalysis B: Environmental* 77, 100-109 (2007).

Sarria V., S. Parra, N. Adler, P. Péringier, N. Benitez, C. Pulgarin, "Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds". *Catalysis Today*, 76, 301-315 (2002).

Saunders F., J. Gould, C. Southerland, "The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes". *Water Research*, 17, 1407-1419 (1983).

Sirtori C., A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüra, S. Malato, "Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment". *Water Research*, 43, 661-668 (2009).

Scott J. P., D. F. Ollis, "Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: Review and Recommendations". *Environmental Progress*, 14, 88-103 (1995).

Shaw C. B., C. M. Carliell y A. D. Wheatley, "Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors". *Water Research* 36, 1993-2001 (2002).

Sheng-Peng Sun, Cheng-Jie Li, Jian-Hui Sun, Shao-Hui Shi, Mao-Hong Fan, Qi Zhou, "Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study", *Journal of Hazardous materials*, 161, 1052-1057 (2009).

Shu H., C. Huang, "Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process". *Chemosphere*, 31, 3813-3825 (1995).

Shu H., C. Huang, M. Chang, "Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23". *Chemosphere*, 29, 2597-2607 (1994).

Sioi M., A. Bolosis, E Kostopoulou, I. Poulios, "Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: Photocatalytic oxidation of hematoxylin". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184, 18-25 (2006).

Slokar Y.M. y A. MajcenLe Marechal, "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters". *Dyes and Pigments*, 37, 335-356 (1998).

Tanaka K., K. Padermpole, T Hisanaga, "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes." *Water Research*, 34, 327-333 (2000).

Tong A. y R Young, "An investigation into the pretreatment and effect of an industrial waste water derived from the manufacture of azo dyes upon the activated-sludge process". *Water Pollution Control*, 73, 584-588 (1974).

Torrades F., M. Pérez, H.D. Mansilla, J. Peral, "Experimental desing of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents". *Chemosphere*, 53, 1211-1220 (2003).

Voyksner R. y T. Pack, "Deteremination of the photodegradation products of Basic Yellow 2 by Thermospray High-performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry". *Biochemical and Environmental Mass Spectrometry*, 18, 1079-1086 (1989).

Walling C. y A. Goosen, "Mechanism of the Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide". *Journal of the American Chemical Society*, 95, 2987-2991 (1973).

Zalazar C. S., M. D. Labas, C. A. Martín, R. J. Brandi, O. M. Alfano, A. E. Cassano, "The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data". *Chemical Engineering Journal*, 109, 67-81 (2005)