



# Degradació d'herbicides s-triazínics mitjançant processos electroquímics d'oxidació avançada

Núria Borràs Cristòfol

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Programa de doctorat:

Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Títol de la tesi:

**DEGRADACIÓ D'HERBICIDES S-TRIAZÍNICS  
MITJANÇANT PROCESSOS ELECTROQUÍMICS  
D'OXIDACIÓ AVANÇADA**

Doctoranda: NÚRIA BORRÀS CRISTÒFOL

Directora de Tesis: Dra. Conchita Arias Tejerina

Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat  
de Barcelona

Tutora: Dra. Conchita Arias Tejerina

Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat  
de Barcelona

Universitat de Barcelona



---

**B** Universitat de Barcelona



Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient

Departament de Química Física

Facultat de Química

Universitat de Barcelona

**DEGRADACIÓ D' HERBICIDES S-TRIAZÍNICS MITJANÇANT  
PROCESSOS ELECTROQUÍMICS D'OXIDACIÓ AVANÇADA**

Memoria presentada por NÚRIA BORRÀS CRISTÒFOL para optar al  
título de Doctora por la Universidad de Barcelona

Directora de Tesis

Dra. Conchita Arias Tejerina  
Profesora Titular de Universidad  
Universitat de Barcelona

Barcelona 2013



**Conchita Arias Tejerina**, profesora del Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo, titulado *Degradació d'herbicides s-triazínics mitjançant processos electroquímics d'oxidació avançada*, ha sido realizado por la Licenciada en Química Núria Borràs Cristòfol en el Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona bajo mi dirección, dentro del Programa de doctorado “Electroquímica. Ciencia y Tecnología”. El estudio lo presenta **Núria Borràs Cristòfol** para obtener su título de **Doctora por la Universidad de Barcelona**.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Barcelona a seis de septiembre de dos mil trece.

Dra. Conchita Arias Tejerina  
Profesora Titular de Universidad  
Universitat de Barcelona



## **Agraïments**

Dedico aquesta tesi doctoral a la memòria del meu pare, Josep Borràs, per haver-me iniciat a la química, pels valors i la manera de fer que em va saber transmetre, pels consells i per l'exemple. Agraïxo a la Pepita Cristòfol el seu suport indirecte durant tots aquests anys, que m'han permès dedicar més temps a les tasques de la tesi.

A la meva directora de tesi Conchita Arias, gràcies per la saviesa, la meticulositat i la dedicació, m'ha fet sentir sempre molt a gust.

A la meva família gran i a la petita, l'Armando, la Sara i el Ramon, per haver conviscut en pau amb la tesi, per la paciència, els ànims i pel temps que els he escatimat, gràcies.

Als meus companys i amics de l'escola Eva, Francesc, Margarita, Leopoldo, Enric, Antonio, Pepe, Olga i Joan per haver seguit i suportat estoicament el procés que acaba amb aquest document. Gràcies per donar-me un cop de mà quan ha calgut, ara podrem parlar d'altres coses.

Als doctors del Departament de Química Física, Enric, Elvira, Rosa, José Antonio i Pere, amb qui he tingut el plaer de col·laborar, que sempre m'han orientat i aconsellat sàviament.

Un record per als encantadors companys del Lemma que m'he anat trobant durant tots aquests anys, una gent carinyosa i amb un gran nivell. Realment m'ho han posat molt fàcil, treballar amb ells ha estat un plaer i m'han facilitat les coses sempre: Nacho, Cristina, Marcel, Elena, Isaraín, Marc, Amado, Sergi i el gran Abdu. Gràcies amics, m'ho he passat molt bé compartint laboratori amb vosaltres.

A l'estimat Ramon Oliver li he d'agrair moltes coses després de vint-i-cinc anys, però la principal és la de ser la veu de la meva consciència. Gràcies Ramon, sempre et portaré al cor.





<b>Acrónimos</b> .....	5
<b>Ecuaciones</b> .....	7
<b>Capítulo 1- Introducción</b> .....	9
<b>1.1- El consumo de agua y la huella hídrica</b> .....	11
<b>1.2- Los contaminantes orgánicos persistentes</b> .....	15
<b>1.3- Tratamientos de aguas residuales</b> .....	18
<b>1.4- Procesos químicos de oxidación</b> .....	21
<b>1.4.1- Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs)</b> .....	24
<b>1.4.1.1- Oxidación anódica (OA)</b> .....	24
<b>1.4.1.2- Proceso Fenton y electro-Fenton</b> .....	28
<b>1.4.1.3- Proceso Foto electro-Fenton (FEF)</b> .....	32
<b>1.5- Los herbicidas Atrazina, Desmetrina y Cianazina</b> .....	33
<b>1.5.1- Atrazina</b> .....	33
<b>1.5.2- Desmetrina</b> .....	35
<b>1.5.3- Cianazina</b> .....	36
<b>1.6- Mecanismo de inhibición de la fotosíntesis de los compuestos</b> <b>s-triazínicos</b> .....	37
<b>Capítulo 2- Objetivos</b> .....	41
<b>Capítulo 3- Parte experimental</b> .....	45
<b>3.1- Reactivos</b> .....	47
<b>3.2- Materiales</b> .....	49
<b>3.2.1- El ánodo de diamante dopado con boro (BDD)</b> .....	49
<b>3.2.2- Cátodo de difusión de oxígeno o de aire</b> .....	50
<b>3.2.3- Acondicionamiento de los electrodos</b> .....	51
<b>3.2.4- Celda electrolítica</b> .....	52
<b>3.3- Aparatos</b> .....	54
<b>3.3.1- Métodos de análisis</b> .....	54
<b>3.3.1.1- Determinación del carbono orgánico total</b> .....	54

3.3.1.2- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	55
3.3.1.3- Determinación del peróxido de hidrógeno generado....	59
3.4- Eficiencia de corriente de mineralización (MCE).....	61
3.5- Coste energético .....	63
<b>Capítulo 4- Resultados y discusión .....</b>	<b>65</b>
4.1- Estudio de la mineralización de la atrazina en medio acuoso ácido mediante procesos de oxidación anódica, electro-Fenton y fotoelectro-Fenton ...	68
4.1.1- Efecto de la corriente aplicada en la degradación y mineralización de la atrazina .....	69
4.1.2- Eficiencia de corriente de mineralización .....	71
4.1.3- Influencia del pH de la disolución.....	73
4.1.4- Efecto del método de degradación empleado .....	75
4.1.5- Coste energético y porcentaje de mineralización .....	76
4.1.6- Cinética de degradación de la atrazina .....	79
4.1.7- Intermedios heteroaromáticos.....	82
4.1.8- Ácidos carboxílicos e iones inorgánicos .....	86
4.2- Estudio de la degradación electroquímica de la desmetrina mediante procesos de oxidación avanzada con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno .....	90
4.2.1- Efecto del método de degradación empleado .....	90
4.2.2- Efecto de la corriente aplicada en la degradación de la desmetrina.....	92
4.2.3- Efecto del pH .....	96
4.2.4- Efecto de la concentración inicial.....	98
4.2.5- Coste energético y porcentaje de mineralización .....	102
4.2.6- Cinética de degradación de la desmetrina .....	105
4.2.7- Evolución de los intermedios heteroaromáticos.....	107
4.2.8- Ácidos carboxílicos generados .....	111
4.2.9- Evolución de los iones inorgánicos formados.....	113

4.3- Estudio de la degradación del herbicida cianazina mediante oxidación anódica, electro-Fenton y foto electro-Fenton, usando un ánodo de diamante dopado con boro y un cátodo de difusión de oxígeno .....	115
4.3.1- Comparación de métodos para la degradación de la cianazina	116
4.3.2- Efecto de la densidad de corriente aplicada y de la concentración inicial del herbicida cianazina.....	118
4.3.3- Coste energético y porcentaje de mineralización .....	124
4.3.4- Cinética de mineralización de la cianazina.....	127
4.3.5- Intermedios heteroaromáticos y ácidos carboxílicos generados en la mineralización del herbicida cianazina.....	129
4.3.6- Iones inorgánicos formados en la degradación de la cianazina	134
4.3.7- Secuencia de reacción para la degradación de la cianazina ....	137
<b>Capítulo 5- Conclusiones .....</b>	<b>139</b>
<b>Capítulo 6- Bibliografía .....</b>	<b>143</b>
<b>Capítulo 7- Artículos publicados.....</b>	<b>153</b>
<i>Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode.</i>	
 <i>Mineralization of desmetryne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode.</i>	
 <i>Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode.</i>	

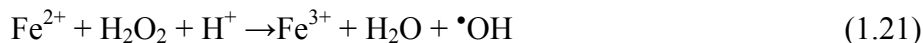
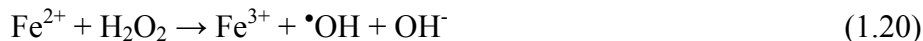
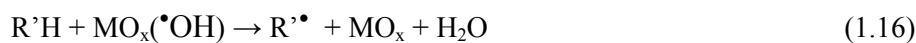
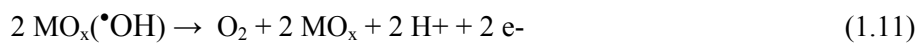
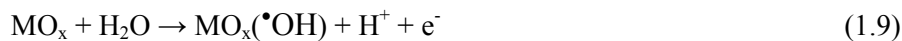
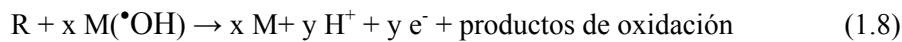
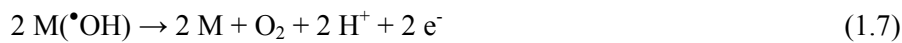
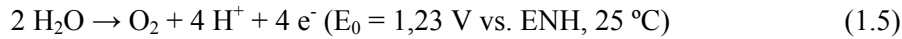
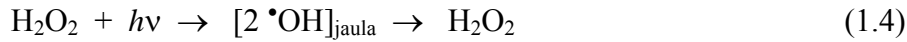


<b>AOP</b>	Proceso de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Process)
<b>BDD</b>	Diamante dopado con boro (Boron Doped Diamond)
<b>CAS</b>	Chemical Abstracts Service
<b>CE</b>	Comunidad europea
<b>CEE</b>	Comunidad económica europea
<b>COP</b>	Compuesto orgánico persistente
<b>CSEM</b>	Centre Suisse d' Electronique et de Microtechnique
<b>DEAT</b>	desetil atrazina
<b>DEIAT</b>	desetil desisopropil atrazina
<b>DIAT</b>	desisopropil atrazina
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxígeno
<b>EAOP</b>	Proceso electroquímico de oxidación avanzada (Electrochemical Advanced Oxidation Process)
<b>EDAR</b>	Estación depuradora de aguas residuales
<b>EF</b>	Proceso electro-Fenton
<b>ENH</b>	Electrodo normal de hidrógeno
<b>EPA</b>	U.S. Environmental Protection Agency
<b>FEF</b>	Proceso fotoelectro-Fenton
<b>FEFS</b>	Foto Electro-Fenton Solar
<b>FISQ</b>	Foro Intergubernamental sobre Seguridad Química
<b>HFCVD</b>	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
<b>HPHT</b>	High Pressure High Temperature
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta presión
<b>IC</b>	Carbono inorgánico (Inorganic Carbon)
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>LEMMA</b>	Laboratorio de Electroquímica de Materiales y del Medio Ambiente de la Universidad de Barcelona
<b>MCE</b>	Eficiencia de corriente de mineralización (Mineralization Current Efficiency)
<b>NPOC</b>	Carbono orgánico no purgable (Non Purgeable Organic Carbon)
<b>OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Oxidación anódica con cátodo de difusión de oxígeno
<b>OA-SS</b>	Oxidación anódica con cátodo de acero

## ACRÓNIMOS

---

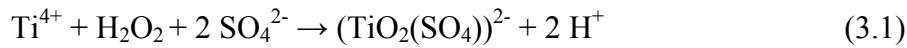
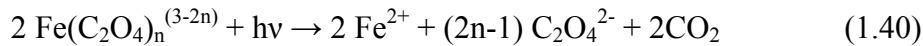
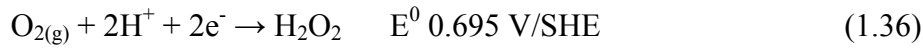
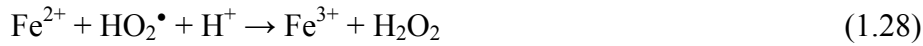
<b>PNUMA</b>	Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
<b>PPCP</b>	Contaminante emergente (Pharmaceutical and Personal Care Product)
<b>PTFE</b>	Politetrafluoroetileno
<b>PUR</b>	Pesticida de Uso Restringido
<b>TC</b>	Carbono total (Total Carbon)
<b>TOC</b>	Carbono Orgánico Total (Total Organic Carbon)
<b>UVA</b>	Radiación Ultravioleta A





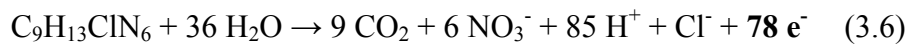
## ECUACIONES

---



$$\text{MCE} = [\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}} / \Delta(\text{TOC})_{\text{teórico}}] \times 100 \quad (3.2)$$

$$n \cdot F \cdot V_s \cdot \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}} \cdot 4.32 \times 10^7 \cdot m \cdot I \cdot t \times 100 \quad (3.3)$$



$$\square\square\square = \square \square \square\square \quad 103 \square\square \quad (3.7)$$



# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**



### **1- Introducción**

#### **1.1- El consumo de agua y la huella hídrica**

Las actividades humanas consumen y contaminan grandes cantidades de agua, principalmente en agricultura y en menor medida en los sectores industrial y doméstico. Debido a la deslocalización en la producción de bienes, el agua ha pasado a ser un recurso global, y por ello se tiende a hablar cada vez más de mercados locales y mercados globales de agua. De esta consideración surge el concepto de huella hídrica, entendida como un indicador del uso del agua no sólo en su uso directo por el productor y el consumidor, sino también del uso indirecto. La huella hídrica de un producto es el volumen de agua necesaria para producirlo, medido a lo largo de toda la cadena de suministro. Vista esta consideración, se pueden distinguir varios tipos de huella hídrica. La huella hídrica azul se refiere al consumo de agua azul (aguas superficiales y aguas profundas), la huella hídrica verde es el consumo de agua verde (agua de lluvia que no se desaprovecha) y la huella hídrica gris se refiere a la polución y es el volumen de agua necesaria para asimilar la contaminación producida de acuerdo con los cánones legales establecidos. Respecto a la medida clásica de agua consumida, en la que sólo se tiene en cuenta el agua azul consumida, la huella hídrica ofrece una perspectiva más amplia, ya que es una medida del agua consumida y también de la contaminada (Hoekstra et al., 2011).

El agua de uso indirecto es denominada por algunos autores como agua virtual, o aquella que se utiliza para producir bienes que no se consumen dentro de la cuenca hidrográfica sino que son exportados, con lo cual hay una transferencia de agua virtual a larga distancia en muchas ocasiones. Cuando una nación importa o exporta un producto, está importando o exportando su equivalente agua virtual. Podemos hablar por tanto, de un comercio global de agua virtual. El contenido de agua virtual de un producto es equivalente a su huella hídrica, la diferencia consiste en que el agua virtual se refiere exclusivamente al volumen, mientras que la huella hídrica es un indicador espaciotemporal que además del tipo de agua empleado en la producción o generación del bien (huella hídrica azul y

## 1. INTRODUCCIÓN

verde), se refiere a la contaminación como el volumen de agua dulce necesario para asimilar la carga de contaminantes que genera dicho producto (huella hídrica gris).

La huella hídrica global de un consumidor promedio en el período de 1996-2005 fue de 1169 m<sup>3</sup>/año (azul y verde), el 91% de la cual son productos agrícolas, 5% productos industriales, y 4% uso doméstico. Los países industrializados presentan huellas hídricas per cápita entre 1008 y 2207 m<sup>3</sup>/año según los patrones de consumo de cada país, así un país gran consumidor de carne puede fácilmente duplicar la huella hídrica de un país eminentemente consumidor de cereales y verduras.

Si observamos el mapa mundial de huella hídrica de la figura 1.1, podemos observar que España se encuentra en una zona de elevado estrés hídrico, con un consumo entre 2100 y 2500 m<sup>3</sup> por habitante y por año:

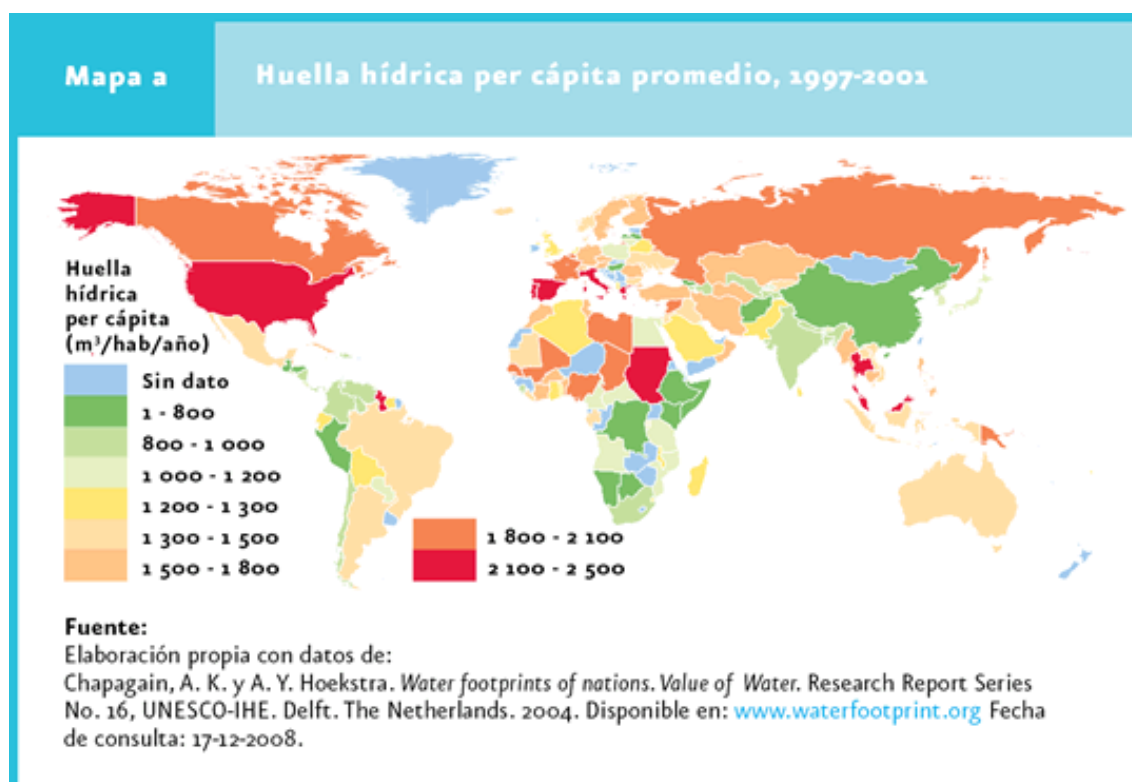


Figura 1.1- Mapamundi de huella hídrica.

En una representación del consumo por países, como el de la figura 1.2, podemos ver que España se sitúa en quinto lugar de entre los países de mayor huella hídrica mundial.

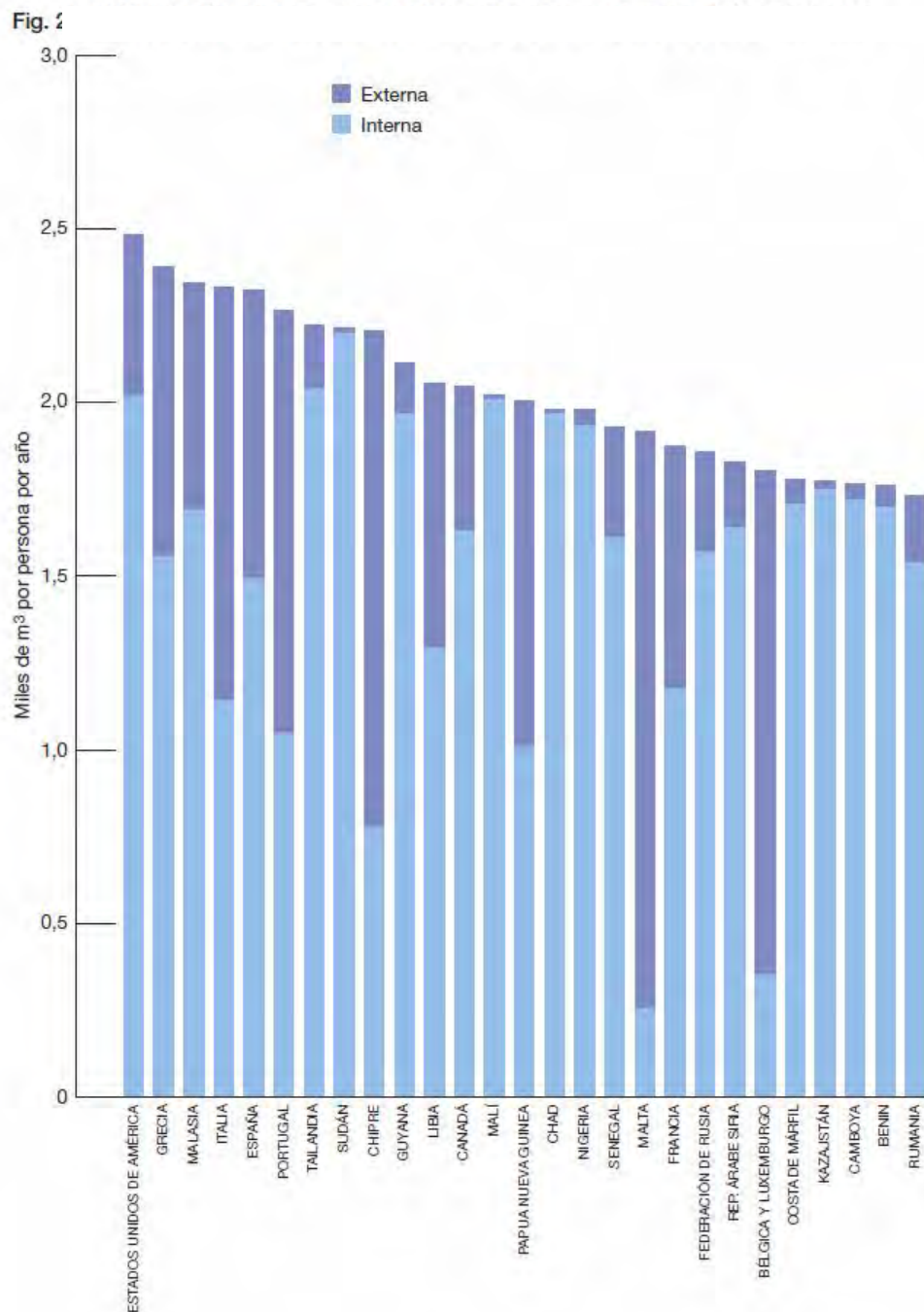


Figura 1.2- Huella hídrica del consumo por persona, por país, 1997-2001.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

El agua, pese a ser un recurso de bajo coste, es de los pocos bienes cuyo consumo no está incentivado por una reducción del precio, a la vez que somos completamente desconocedores de la huella hídrica de los productos que consumimos. Algunos especialistas son partidarios de incluir en el etiquetado del producto su impacto en el medio hídrico desde su fase de diseño a su condición de residuo. Esta información concienciaría a los consumidores sobre la relación real entre un bien de consumo y los impactos en los medios hídricos derivados de la fase de producción, para dar la posibilidad de optar por aquellos productos que más se ajusten a nuestros criterios de compra.

La gestión sostenible del agua debería contemplar todos los aspectos descritos, de forma que se podría reducir el impacto sobre el medio ambiente y la mejora de los beneficios socioeconómicos que el uso del agua genera. El aumento de la eficiencia y productividad en el uso del agua puede ser una herramienta para mejorar la sostenibilidad y la competitividad y también ayudaría a reducir la pobreza y la desigualdad (Aldaya et al., 2011).

### 1.2- Los contaminantes orgánicos persistentes

La presencia de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en el medio ambiente, plantea cada vez más problemas para la salud humana. Por ello el Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), pidió en 1995 que se iniciara un proceso de evaluación de una lista inicial de 12 COP y que el Foro Intergubernamental sobre Seguridad Química (FISQ) elaborara recomendaciones respecto a la adopción de medidas a nivel internacional, incluido un instrumento internacional jurídicamente vinculante. Como consecuencia de esta decisión se rubricó el Convenio de Estocolmo, tratado de ámbito internacional cuya finalidad es proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los COP, fijando para ello medidas que permitan reducir y/o eliminar las emisiones de estos contaminantes.

El grupo de contaminantes que inicialmente están afectados por este convenio se clasifican en tres grupos:

CATEGORÍA	COMPUESTO
<b>PROHIBIDOS</b>	Aldrina
	Clordano
	Dieldrina
	Endrina
	Heptacloro
	Hexaclorobenceno
	Mirex
	Toxafeno
	Bifenilos policlorados (PCBs)
<b>PROHIBIDOS SALVO EXCEPCIÓN</b>	DDT
<b>REDUCIR SU GENERACION NO INTENCIONAL</b>	Dioxinas
	Furanos
	Hexaclorobenceno
	Bifenilos policlorados

Tabla 1.1- Lista inicial de COP según el Convenio de Estocolmo 1995.



## 1. INTRODUCCIÓN

Esta lista de doce contaminantes del Convenio ha sido ampliada, a través del Comité constituido a tal efecto, para valorar la inclusión de nuevas sustancias, de acuerdo con la información científica y técnica disponible.

Según la directiva 2008/105/CE, la última lista de contaminantes persistentes y otras sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, es la siguiente:

Nº CAS	Sustancia prioritaria	Concentración máx. permitida/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Nº CAS	Sustancia prioritaria	Concentración máx. permit./ $\mu\text{g L}^{-1}$
(1) 15972-60-8	Alacloro	0.3-0.7	(18) 608-73-1	Hexaclorociclohexano	0.002-0.04
(2) 120-12-7	Antraceno	0.1-0.4	(19) 34123-59-6	Isoproturón	0.3-1.0
(3) 1912-24-9	Atrazina	0.6-0.2	(20) 7439-92-1	Plomo y sus compuestos	7.2
(4) 71-43-2	Benceno	8-50	(21) 7439-97-6	Mercurio y sus compuestos	0.05-0.07
(5) Varios	Difeniléteres bromados	0.0002-0.0005	(22) 91-20-3	Naftaleno	1.2-2.4
(6) 7440-43-9	Cadmio y sus compuestos	0.08-1.5*	(23) 744-02-0	Níquel y sus compuestos	20
(6bis) 56-23-5	Tetracloruro de carbono	12	(24) 25054-52-3	Nonilfenoles	0.3-2
(7) 85535-84-8	C10-13-cloroalcanos	0.4-1.4	(25) 1806-26-4	Octilfenoles	0.01-0.1
(8) 470-90-6	Clorfenvinfos	0.1-0.3	(26) 608-93-5	Pentaclorobenceno	0.007-0.0007
(9) 2921-88-2	Cloropirifós	0.03-0.1	(27) 87-86-5	Pentaclorofenol	0.4-1.0
(9 bis) 2921-88-2	Plaguicidas tipo ciclodieno	0.005-0.01	(28) no aplica	Hidrocarburos poliaromáticos	No aplicable
(9 ter) varios	DDT	0.025	(29) 122-34-9	Simazina	1-4
(10) 203-458-1	1,2-Dicloroetano	10	(29bis) 127-18-4	Tetracloroetileno	10
(11) 75-09-2	Diclorometano	20	(29ter) 79-01-6	Tricloroetileno	10
(12) 117-81-7	Di(2etilhexil) ftalato (DEHP)	1.3	(30) 688-73-3	Compuestos de tributilestaño	0.0002-0.0015
(13) 330-54-1	Diurón	0.2-1.8	(31) 12002-48-1	Triclorobencenos	0.4
(14) 115-29-7	Endosulfán	0.0005-0.01	(32) 67-66-3	Triclorometano	2.5
(15) 206-44-0	Fluoranteno	0.1-1	(33) 1582-09-8	Trifluralina	0.3
(16) 118-74-1	Hexaclorobenceno	0.01-0.05			
(17) 87-68-3	Hexaclorobutadien	0.1-0.6			

Tabla 1.2- Lista de COP y cantidades máximas permitidas según la directiva 2008/105/CE.

Dentro de los COP, incluimos los denominados contaminantes emergentes, tabla 1.3, que son sustancias relacionadas con productos de uso frecuente farmacéutico, veterinario, cosmético, de limpieza o cotidianos en la vida doméstica. A diferencia del resto de COP, de algunos de estos contaminantes

emergentes tenemos constancia de su poder carcinógeno, mutagénico o disruptor endocrino, pero hay muchas dudas sobre sus efectos reales en el medio acuático.

<b>CONTAMINANTES EMERGENTES</b>		
<b>Antibióticos de uso humano y veterinario</b>	Tetraciclinas Macrólidos Fluoroquinolonas Sulfonamidas	
<b>Otros medicamentos</b>	<b>Con prescripción</b>	Metformina Cimetidina Ranitidina
	<b>Sin prescripción</b>	Cafeína Codeína Ibuprofeno
<b>Insecticidas domésticos</b>	Diazinón Clorpirifós Clordano Lindano Metil-paratión	
<b>Metabolitos de detergentes</b>	Nonilfenol Octilfenol	
<b>Retardantes de llama</b>	Trifosfatos	
<b>Plastificantes</b>	Ftalatos	
<b>Antioxidantes</b>	Derivados butílicos	
<b>Hormonas sexuales y esteroides</b>	<b>Biogénicos</b>	Estradiolos Testosterona Progesterona
	<b>Anticonceptivos</b>	Etinilestradiol Mestranol
	<b>Esteroides</b>	Colesterol

Tabla 1.3- Contaminantes emergentes (Balaguer et al. 2007).

### 1.3- Tratamientos de aguas residuales

El agua es un recurso limitado, ya que menos de 1% del ciclo del agua está disponible para nuestro consumo, por ello es necesario aplicar métodos de depuración para eliminar los contaminantes que las actividades humanas introducen en el medio hídrico.

Los contaminantes presentes en el agua tienen procedencias y tipologías muy distintas, a saber, restos sólidos de materia orgánica, hidrocarburos, productos de limpieza, disolventes orgánicos, colorantes, herbicidas, pesticidas, desinfectantes, etc. y por tanto, las técnicas de depuración empleadas también pueden ser de índole muy diversa, como la coagulación, la flotación y la depuración biológica. Ahora bien existen compuestos orgánicos de uso en nuestra actividad cotidiana, los COP, que escapan a estos tratamientos y no sólo eso sino que además inhabilitan los métodos de descontaminación biológica al destruir los cultivos de microorganismos o no son metabolizados por ellos (biorefractarios). En particular, la aparición de grandes cantidades de herbicidas en nuestras aguas está asociada al fenómeno de la sobreexplotación agraria. Cada vez se necesita una mayor optimización de los cultivos, pues se precisan crecientes cantidades de alimentos para abastecer a la superpoblación y ser competitivos económicamente. Así, se recurre a sustancias químicas como herbicidas, plaguicidas, etc., que eliminan la competencia natural de insectos y plantas por esos recursos naturales.

En las últimas décadas se han buscado técnicas y métodos de descontaminación capaces de destruir los compuestos resistentes a los tratamientos convencionales, especialmente centrados en la oxidación química, como la oxidación anódica, la extracción supercrítica, la oxidación en aire húmedo o la incineración (Andreozzi et al., 1999; Brillas et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2003; Tarr, 2003; Pera-Titus et al., 2004; Martínez-Huitle et al., 2006; Sirés et al., 2012). La oxidación química, en especial la basada en cloro, no es inocua ya que da lugar a graves intoxicaciones, lo que ha impulsado la investigación de nuevos procesos oxidativos compatibles con el medio ambiente. Durante algunos años, por ejemplo, se implantaron técnicas basadas en el ozono como pre-tratamiento a los procesos de oxidación química.

En definitiva, la evolución de las técnicas de tratamiento de aguas contaminadas tiende a aplicar métodos medioambientalmente compatibles, más eficaces y con menor coste energético.

Como vemos, garantizar la salubridad de las aguas es cada vez más difícil y, hoy en día, se sabe que plantas de descontaminación biológicas (basadas en microorganismos que metabolizan contaminantes) no son suficientes. Los microorganismos son fulminados por contaminantes de actividad biológica y quedan inoperantes. Ello hace necesario la implantación de pre- o post-etapas complementarias que eliminen la toxicidad de muchas moléculas antes o después de pasarlas a una planta de descontaminación biológica. La búsqueda y optimización de estos procesos son el impulso de numerosos estudios, como el que aquí presentamos, que pretenden buscar técnicas adecuadas a este propósito o, idealmente, pudiera descontaminar las aguas residuales en tan sólo esta etapa. Nuestro grupo, desde hace años, está poniendo a punto técnicas capaces de mineralizar totalmente las moléculas orgánicas biorecalcitrantes en tiempos razonablemente cortos.

Los procesos de depuración constan de varias etapas, generalmente una separación física o tratamiento primario, seguida de una mineralización o transformación de tipo biológico, químico o electroquímico. Según el uso de agua y de los contaminantes, las dos primeras etapas se seleccionan entre múltiples posibilidades, que se muestran en la figura 1.3.

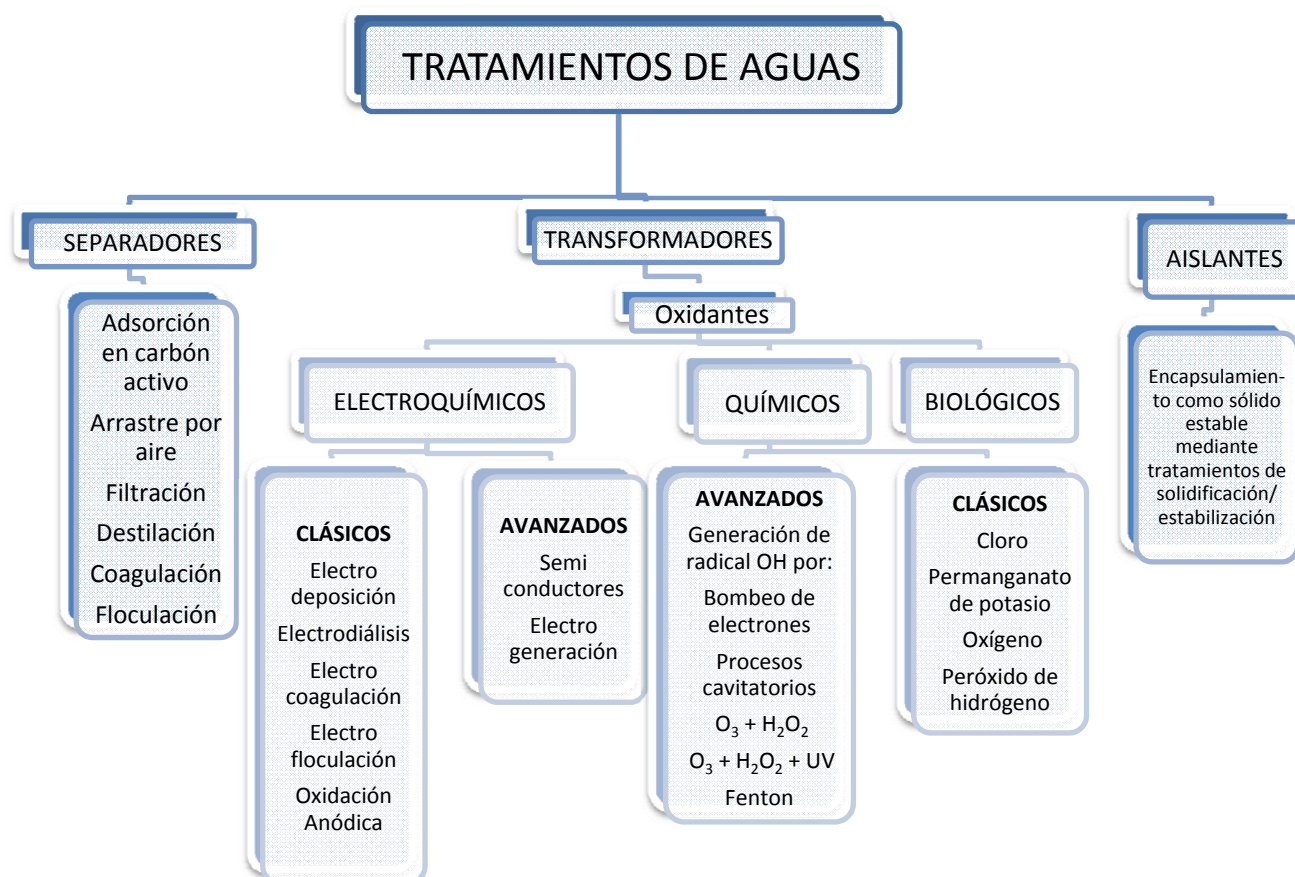


Figura 1.3- Esquema de las técnicas de descontaminación de aguas residuales (Skinner 1990).

Los tratamientos primarios se fundamentan en técnicas de separación como la coagulación, la floculación, la sedimentación, los procesos de membrana o la adsorción sobre carbón activo.

Estos tratamientos consiguen separar los contaminantes del agua sin eliminarlos. Por otra parte, los tratamientos secundarios de naturaleza biológica, muy utilizados en los últimos años, presentan el inconveniente de ser lentos y muy sensibles a la presencia de compuestos tóxicos. Por ello, resulta necesario disponer de tratamientos que permitan la mineralización de los contaminantes presentes en el agua, como los basados en procesos de oxidación. Entre estos cabe destacar los procesos electroquímicos, que se perfilan como unos de los más versátiles, eficientes y seguros en lo que al medio ambiente se refiere.

### 1.4- Procesos químicos de oxidación

i) Los procesos químicos de oxidación clásica se basan en la adición directa a la disolución acuosa contaminada de oxidantes fuertes como el cloro o el hipoclorito de sodio, el permanganato de potasio o el peróxido de hidrógeno, puesto que todos ellos presentan interesantes propiedades oxidantes, según se muestra en la tabla 1.4

<b>Especie</b>	<b>E<sup>0</sup>/V</b>	<b>Especie</b>	<b>E<sup>0</sup>/V</b>
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
Radical hidroxilo	2.80	Dióxido de cloro	1.57
Oxígeno atómico	2.42	Ácido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de hidrógeno	1.78	Bromo	1.09
Radical hidroperoxilo	1.70	Yodo	0.54

Tabla 1.4- Potencial estándar de algunos oxidantes frente al ENH a 25°C.

Estos procesos se han utilizado frecuentemente para tratar aguas contaminadas con concentraciones bajas de compuestos orgánicos, puesto que en estos casos resultan baratos y de sencillo manejo, pero presentan problemas ambientales:

- ❖ El cloro comporta la generación de derivados organoclorados con una clara acción carcinogénica.
- ❖ El permanganato de potasio puede ser utilizado en un amplio rango de pH, si bien es más caro que el cloro y da lugar a la formación de un residuo sólido de dióxido de manganeso.
- ❖ El oxígeno puro, además de costoso, es un oxidante débil que no alcanza a mineralizar los contaminantes orgánicos.
- ❖ El ozono es un oxidante fuerte pero es un gas tóxico, inestable y de difícil manejo. Su generación in situ requiere un gasto energético considerable y al ser poco soluble en agua reacciona con dificultad con los compuestos orgánicos.
- ❖ El peróxido de hidrógeno es un oxidante que no genera residuos potencialmente peligrosos. Para que actúe de manera eficiente frente a la mayoría de los contaminantes orgánicos requiere de la presencia de catalizadores metálicos, como en la reacción de Fenton.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

ii) Los procesos químicos de oxidación avanzada (AOPs) se caracterizan por la generación in situ de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) en cantidad suficiente para degradar los compuestos orgánicos presentes en el medio (Pera-Titus et al, 2004). El radical hidroxilo es un potente oxidante, con un potencial estándar de reducción de 2.80 V frente al ENH. Este radical actúa de manera no selectiva sobre los compuestos orgánicos en medio acuoso resultando muy efectivo para destruir compuestos aromáticos refractarios a la acción de otros oxidantes. Además, este radical permite alcanzar la mineralización completa de la mayoría de los compuestos orgánicos transformándolos en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos (Flox et al., 2005; Özcan et al. *Water Res.*, 2008).

Dependiendo de la fuente a través de la cual se generan estos radicales o de los catalizadores empleados para optimizar el proceso, podemos clasificar los AOPs en:

a) Procesos sin aporte de energía externa:

Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )

Ozonización catalítica ( $\text{O}_3/\text{catalizador}$ )

Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ )

Método Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

b) Procesos con aporte de energía externa:

❖ Energía radiante (UV y energía solar)

Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

Fotocatálisis heterogénea ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalizador}/\text{UV}$ )

Método Foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ )

Ozonización y radiación ultravioleta ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )

Ozonización fotocatalítica ( $\text{O}_3/\text{catalizador}/\text{UV}$ )

Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

❖ Energía ultrasónica (US)

Ozonización y ultrasonidos ( $\text{O}_3/\text{US}$ )

Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ )

❖ Energía eléctrica (Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada o EAOPs)

Oxidación anódica (OA)

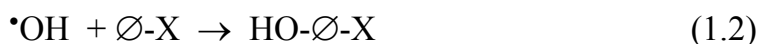
Electro-Fenton y Fotoelectro-Fenton (EF y FEF)

Estos procesos de oxidación avanzada se han aplicado en los últimos años para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos y pesticidas pero presentan algunas limitaciones: el elevado coste energético y/o en reactivos que se requiere para generar los radicales hidroxilo. Además, estos métodos resultan muy eficientes para disoluciones con una baja demanda química de oxígeno ( $DQO < 5.0 \text{ g L}^{-1}$ ) mientras que para aguas más contaminadas resultan más económicos los métodos biológicos que, por otro lado, son lentos y requieren un control de la cantidad y la calidad de la alimentación necesaria para mantener la población bacteriana del reactor en niveles óptimos. Sin embargo, una de las principales ventajas de estos métodos es que se trata de tecnologías medioambientalmente limpias y sobre ellos se están desarrollando procesos competitivos desde un punto de vista económico. La viabilidad de los AOPs depende, pues, de la eficacia del agente oxidante, o sea, del radical  $\bullet\text{OH}$ . De hecho, este radical es la segunda especie conocida con mayor poder oxidante, después del flúor, tal como muestra la tabla 1.4. Es una especie altamente reactiva con un corto tiempo de vida, pero suficiente para poder reaccionar eficientemente con los contaminantes orgánicos, siguiendo cuatro posibilidades de evolución:

(1) Si el substrato posee enlaces C-H, el radical puede extraer átomos de hidrógeno:



(2) Si el substrato posee dobles enlaces, puede hidroxilarse a través de un mecanismo de adición electrófila, como ocurre con un halobenceno ( $\text{Ø-X}$ ):



(3) Transferencia de electrones radical-substrato:





## 1. INTRODUCCIÓN

---

(4) Independientemente del sustrato, se puede dar una recombinación entre radicales, la mayoría de veces favorecida por la propia solvatación (efecto jaula):



Se ha visto que las técnicas para generar radicales hidroxilo son diversas, y a continuación se hará mayor énfasis en las técnicas electroquímicas, objeto de este trabajo.

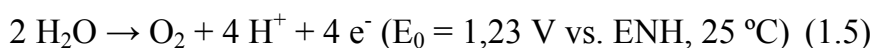
### 1.4.1- Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs)

Los procesos electroquímicos se presentan como eficaces herramientas para tratar aguas contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos y/o refractarios a ser eliminados mediante los procesos tradicionales. Estos procesos ofrecen una serie de ventajas como son su versatilidad y su eficiencia energética, ya que se trabaja a temperaturas y presiones ambientales. Además son compatibles con el medio ambiente no siendo necesaria la adición de productos químicos, eliminando por tanto los riesgos asociados a su manipulación, transporte y almacenamiento, o su extracción del agua tras ser tratada (Martinez-Huitle et al., 2006).

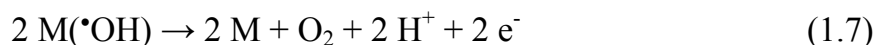
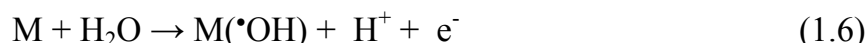
#### 1.4.1.1- Oxidación anódica (OA)

La oxidación anódica es el proceso EAOP más común para el tratamiento de aguas residuales con bajo contenido de materia orgánica (Boye et al., 2002; Marselli et al., 2003; Martinez-Huitle et al., 2004; Cañizares et al., 2005; Flox et al., 2005; Polcaro et al., 2005; Boye et al., 2006; Sirés et al., 2006; Panizza et al., *Sep. Purif. Technol.* 2007; Sáez et al., 2007; Weiss et al., 2007; Cañizares et al., 2008; Özcan et al., *Water Res.* 2008; Panizza et al., 2008; Sirés et al., 2008; Zhao et al., 2008; Mamián et al., 2009).

La oxidación anódica (OA) se basa en el uso de ánodos con un elevado sobrevoltaje para el desprendimiento de oxígeno, capaces de generar radicales hidroxilo adsorbidos en su superficie ( $\cdot\text{OH}(\text{ads})$ ) a partir de la oxidación del agua. Este proceso conduce al desprendimiento de  $\text{O}_2$  según la reacción:



que tiene lugar en dos etapas, generándose radicales hidroxilo como intermedio (Martínez-Huitle et al., 2006; Panizza et al., *Chem. Rev.* 2009).



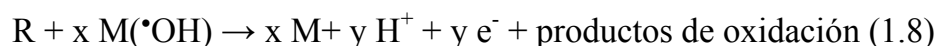
Se han planteado dos estrategias para tratar contaminantes orgánicos en medio acuoso por oxidación anódica:

i) La conversión electroquímica, en que los compuestos orgánicos no biodegradables son transformados selectivamente en compuestos más sencillos y más fácilmente biodegradables.

ii) La combustión electroquímica, en que todos los contaminantes orgánicos son transformados en CO<sub>2</sub> (mineralizados) de forma no selectiva.

En ambos casos, se aplican voltajes elevados para que ocurra simultáneamente la oxidación por transferencia electrónica directa de los contaminantes y del agua sobre el ánodo. Algunos ánodos, como el platino, favorecen la conversión electroquímica con baja eficiencia de corriente. Otros ánodos, como el de diamante dopado con boro (BDD), permiten la combustión electroquímica con mayor eficiencia de corriente (Lei et al. 2010) (Zhao et al. 2010).

Para seguir el mecanismo de oxidación de los compuestos orgánicos que son oxidados en la superficie del ánodo, se considera que la reacción (1.8), por la que el contaminante orgánico reacciona con el radical hidroxilo generado a través de la reacción (1.6), compite con la reacción (1.7) en la que este radical da lugar a oxígeno molecular.



El mecanismo según el que transcurre la oxidación distingue entre electrodos activos y electrodos no activos y se muestra en la figura 1.4

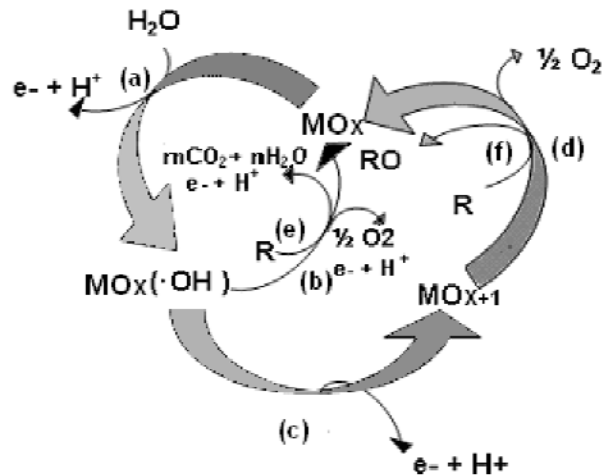
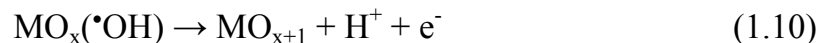
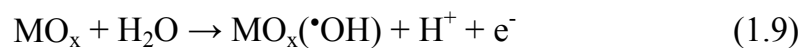
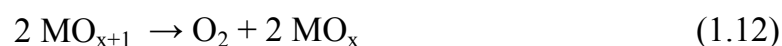


Figura 1.4. Electrogeneración de radicales  $\cdot\text{OH}$  en electrodos BDD. Esquema de la oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos en ánodos no activos (reacciones a, b y e) y en ánodos activos (reacciones a, c, d y f). (a): descarga del  $\text{H}_2\text{O}$  para formar radicales hidroxilo adsorbidos; (b) desprendimiento de  $\text{O}_2$  por oxidación electroquímica de los radicales hidroxilo; (c): formación del superóxido del metal ( $\text{MO}_{x+1}$ ); (f): oxidación parcial del compuesto orgánico R, vía el superóxido del metal; (d): desprendimiento de  $\text{O}_2$  por descomposición química del óxido de metal; (e): combustión del compuesto orgánico vía radicales hidroxilo. (Marselli et al., 2003).

La superficie del ánodo M está constituida por un óxido  $\text{MO}_x$  y el proceso de oxidación se inicia por la descarga del  $\text{H}_2\text{O}$  en medio ácido (o del  $\text{OH}^-$  en medio alcalino) sobre el ánodo para dar lugar a radicales hidroxilo adsorbidos según la reacción (1.9) con capacidad de transferir oxígeno a la red del óxido metálico produciendo el superóxido metálico  $\text{MO}_{x+1}$  a través de la reacción (1.10):

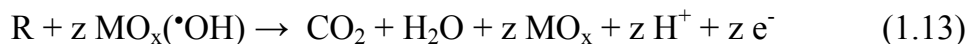


Esto presupone la existencia de  $\cdot\text{OH}$  fisisorbido y  $\text{MO}_{x+1}$  sobre la superficie anódica. En ausencia de contaminantes, ambos producen  $\text{O}_2$  de acuerdo con las reacciones (1.11) y (1.12):



En cambio, en presencia de un contaminante orgánico R, el  $\cdot\text{OH}$  fisisorbido causa su combustión completa mediante la reacción (1.13), mientras que el

$\text{MO}_{x+1}$  quimisorbido da lugar a la formación de productos parcialmente oxidados RO según la reacción (1.14):



Así, los ánodos activos presentan una concentración de  $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$  próxima a cero, que tiene lugar cuando la reacción (1.10) es mucho más rápida que la reacción (1.9). La combustión electroquímica, por el contrario, tiene lugar en ánodos con una elevada concentración superficial de radicales hidroxilo al ser insignificante la velocidad de la reacción (1.10). La eficiencia de corriente del proceso dependerá de la proporción relativa entre combustión y conversión, representadas por las reacciones (1.13) y (1.14) respectivamente (Liu et al., 2009; Brillas et al., *Chemosphere* 2010; Ammar et al., 2006; Zhao et al., 2010).

La combustión electroquímica comporta la hidroxilación (1.15) o la deshidrogenación (1.16) de los contaminantes orgánicos (R o R'H) con radicales hidroxilo. En este último caso, el  $\text{O}_2$  puede reaccionar con el radical orgánico  $\text{R}'\bullet$  resultante dando lugar al radical hidroperoxilo  $\text{R}'\text{OO}\bullet$  por la reacción (1.17), suficientemente activo para coger un átomo de hidrógeno de otro contaminante  $\text{R}''\text{H}$  por la reacción (1.18). Los hidropéroxidos  $\text{R}'\text{OOH}$  así obtenidos son relativamente inestables y pueden romper su estructura molecular para generar otros intermedios. Las reacciones de escisión continúan hasta producir finalmente  $\text{CO}_2$ , agua e iones inorgánicos.

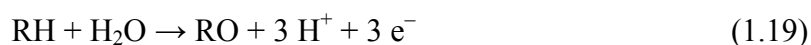


La combustión electroquímica directa predomina cuando se usa un ánodo de BDD. Cuando se utiliza un ánodo de platino, la molécula a oxidar queda

## 1. INTRODUCCIÓN

---

adsorbida en los sitios activos de la superficie del platino, con la formación y ruptura de enlaces y la incorporación de oxígeno a la molécula orgánica mediante la reacción (1.19):

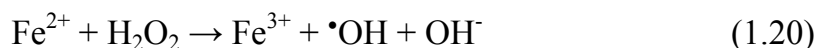


Una vez formados los radicales  $\cdot\text{OH}(\text{ads})$  y en presencia de compuestos orgánicos, la reacción puede tener lugar según dos modelos: entre radical hidroxilo adsorbido y molécula no adsorbida y entre molécula adsorbida y radical hidroxilo también adsorbido (Cunill et al., 2004).

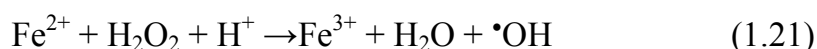
### 1.4.1.2- Proceso Fenton y electro-Fenton

El origen de este método se remonta al año 1876, cuando Henry John Horstman Fenton efectuó sus primeros ensayos con peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II) para destruir ácido tartárico (Fenton, 1876) y posteriormente en 1894 publicó un estudio más profundo sobre la oxidación con este agente (Fenton, 1894).

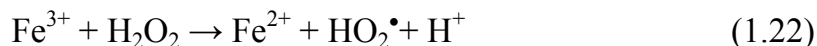
El mecanismo de Fenton se inicia con la formación de radical hidroxilo, según la reacción (1.20):



que en medio ácido se expresa según la ecuación (1.21)

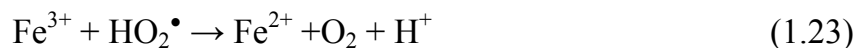


El pH óptimo de reacción está entre 2.8 y 3.0 y sólo se requiere una cantidad catalítica de  $\text{Fe}^{2+}$  ya que este ión se regenera según una reacción Fenton-like (1.22) entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (Haber et al., 1932; Haber et al., 1934).



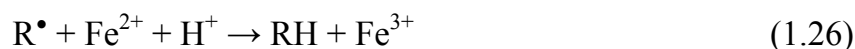
El ión hidroperoxilo formado presenta un bajo poder oxidante en comparación con el radical hidroxilo, según se observa en la tabla 1.4, por lo cual permanece inactivo frente a la materia orgánica.

El ión hidroperoxilo también contribuye a la regeneración del hierro (II) (1.23), así como los radicales orgánicos ( $\text{R}\cdot$ ) (1.24) y el ión superóxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) (1.25):





La reacción de Fenton (1.20) coexiste con otras reacciones parásitas que compiten con ella:



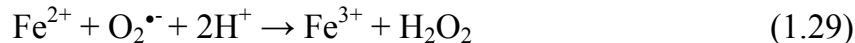
Esta reacción es competitiva con (1.24), ya que el radical  $\text{R}^{\bullet}$  puede reaccionar tanto con  $\text{Fe}^{3+}$  para regenerar  $\text{Fe}^{2+}$ , como con  $\text{Fe}^{2+}$  para dar  $\text{Fe}^{3+}$ .

Las reacciones de inhibición promueven la desaparición de radicales reactivos en competencia con el sustrato orgánico. Las consecuencias son la limitación en la concentración usada de  $\text{Fe}^{2+}$ , que no suele superar 1.0 mM (Stuglik et al., 1981) y la disminución del poder oxidante del sistema Fenton.

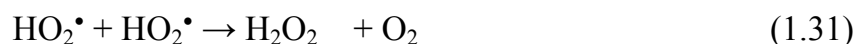
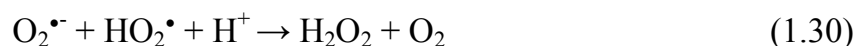
Por ejemplo, en la reacción parásita (1.27) hay consumo de radicales hidroxilo por el reactivo Fenton:



En las reacciones (1.28) y (1.29) hay consumo de reactivo de Fenton por radicales hidroperoxilo y superóxido:



Otras reacciones parásitas, en las que intervienen especies radicales como (1.30), (1.31), (1.32), (1.33) y (1.34), son poco significativas debido a la baja concentración de aquéllas en el reactor:



La eficiencia del reactivo de Fenton depende de factores como la temperatura, pH, concentración de peróxido y de catalizador.

La actividad catalítica de las especies de hierro está determinada por el pH (Gallart et al., 1999) de modo que a pH 2.8 la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  disponible en el medio de reacción es máxima.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

A este pH alrededor de la mitad del  $\text{Fe}^{3+}$  libre siempre está presente en el medio, por tanto, se precisa un estricto control del pH para poder operar en estas condiciones. Por el contrario a valores de pH superiores a 5.0, las especies de Fe(III) precipitan en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

La temperatura también es una variable importante, cuando ésta aumenta, mejora la cinética del proceso, pero también se ve favorecida la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Por tanto, los dos componentes del reactivo de Fenton,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , están muy relacionados por diversos factores, como se ha visto.

### ❖ Ventajas del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales

- i) Fácil de implementar en plantas depuradoras existentes debido a su sencillez de operación
- ii) Los reactivos son manipulables y fácilmente dosificables
- iii) No precisa aporte de energía

### ❖ Desventajas del proceso Fenton

- i) Alto coste del transporte y almacenaje del  $\text{H}_2\text{O}_2$
- ii) Puesto que es necesario acidificar el agua a tratar a un valor próximo a 2.8, esto supone un gasto en reactivos
- iii) El Fe(III) debe ser eliminado al final del tratamiento
- iv) Se pueden formar complejos entre Fe(III) y los ácidos carboxílicos producto de la degradación de la materia orgánica, que no se destruyen por efecto del radical  $\cdot\text{OH}$ .

En las aplicaciones para la depuración de aguas residuales, el método Fenton se acopla a procesos de coagulación, de filtrado con membranas o de degradación biológica para degradar casi completamente la materia orgánica presente (Mantzavinos et al., 2004; Lucas et al., 2007).

La tecnología electro-Fenton (EF) se basa en la generación continua de peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un cátodo alimentado con oxígeno gas o con aire, que al entrar en contacto con el catalizador  $\text{Fe}^{2+}$  añadido a la disolución a tratar, produce radicales  $\cdot\text{OH}$  en el seno de la disolución según la reacción de Fenton (1.21).

Las principales ventajas de este método indirecto de electrooxidación, comparado con el proceso químico de Fenton son:

- i) La producción in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que evita el transporte y los riesgos asociados a éste.
- ii) La posibilidad de controlar la cinética de degradación, controlando el flujo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado.
- iii) Se obtienen mayores porcentajes de degradación de contaminantes orgánicos, ya que el  $\text{Fe}^{2+}$  se regenera de forma continua en el cátodo.
- iv) Si los parámetros están optimizados, se puede conseguir un elevado grado de mineralización a un coste relativamente bajo.

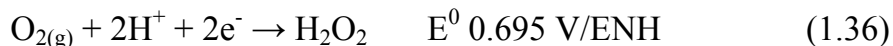
(Oturán et al., 2007; Brillas et al., *Chemosphere* 2003; Ventura et al., 2002; Oturan et al., 2005; Flox et al., 2007; Sirés et al., *Chemosphere* 2007; Sirés et al., *Electrochim. Acta* 2007; Oturan et al., 2008; Kesraoui-Abdessalem et al., 2008; Hammami et al., *Chemosphere* 2008; Oturan et al., 2009; Balci et al., 2009).

En EF, el  $\text{Fe}^{3+}$  soluble se puede reducir catódicamente a  $\text{Fe}^{2+}$  mediante la reacción (1.35):



Esta rápida regeneración del  $\text{Fe}^{2+}$  acelera la producción de  $\cdot\text{OH}$  de la reacción (1.21), lo cual hace que este método electroquímico de oxidación avanzada tenga mayor poder degradativo que la oxidación anódica o el proceso Fenton, aplicados separadamente (Boye et al., 2003; Panizza et al., *Water Res.* 2009; Hammami et al., 2007; Sirés et al., 2010; Oturan et al., 2011; Wang et al., 2008; Cruz-González et al., 2010; Cruz-González et al., 2012).

Para la electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es necesario utilizar, como ya se ha comentado, un cátodo de difusión de oxígeno o aire, en el cual se produce la reducción bieletrónica del oxígeno, según la reacción (1.36):



En disoluciones alcalinas, el oxígeno gas se reduce a ion hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^-$ ), la base conjugada del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , según la reacción (1.37):





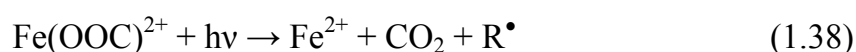
## 1. INTRODUCCIÓN

---

Este sistema de producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se ha mostrado efectivo en el tratamiento de numerosos contaminantes orgánicos. (Brillas et al., 2006; Garrido et al., 2007; Guinea et al., 2008; Garcia-Segura et al., *Electrochim. Acta* 2011; Garcia-Segura et al., *Water Res.* 2011).

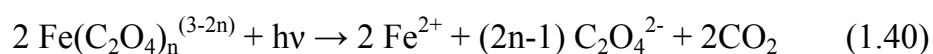
### 1.4.1.3- Proceso Foto electro-Fenton (FEF)

Una variante del proceso Fenton es el método foto electro-Fenton , donde la disolución se somete a radiación UVA de  $\lambda_{\text{max}} = 360$  nm (Brillas et al. 2004). La radiación acelera la degradación de los contaminantes debido a la fotodescomposición de los complejos de Fe(III) formados con algunos productos de la degradación como los ácidos carboxílicos de la reacción (1.38) así como favorece la regeneración del catalizador y la producción de radicales hidroxilo, según la reacción (1.39):



(Skoumal et al., 2008; Skoumal et al., 2009; Almeida et al., 2011; Sun et al., 1993; Zepp et al., 1992).

A modo de ejemplo, el ácido oxálico forma complejos como  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  y  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  que absorben fotones desde 250 a 280 nm y que se descarboxilan según la reacción (1.40) (Brillas et al., 2009).



En general y según la bibliografía consultada, la eliminación del carbono orgánico total (TOC), sigue la secuencia EF < FEF < FEFS, donde FEFS es foto electro-Fenton solar. Cuando se utiliza luz solar como fuente de fotones para tratar contaminantes orgánicos, se observa una mayor velocidad en la descarboxilación de los complejos Fe(III)-oxalato, debido a la mayor intensidad de radiación que incide sobre la disolución. Por otro lado la fuente de energía utilizada es de más bajo coste y es una fuente de energía renovable.

## 1.5- Los herbicidas Atrazina, Desmetrina y Cianazina

### 1.5.1- Atrazina

La atrazina o 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, posee la estructura de la figura 1.5:

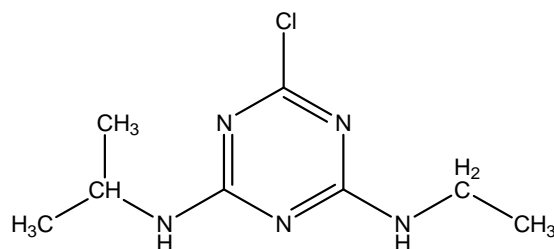


Figura 1.5- Estructura del herbicida atrazina.

De fórmula molecular  $C_8H_{14}ClN_5$  su n° CAS es 1912-24-9 y en forma pura es un polvo blanco cristalino. El fabricante básico es Ciba-Geigy Corp.

Pertenece a la clase química de las triazinas y según el documento de Perfiles de Información sobre Plaguicidas de la Red de extensión Toxicológica Exttoxnet, revisado en 1996, se comercializa bajo los nombres Aatrex, Aktikon, Alazine, Atred, Atranex, Atrataf, Atratol, Azinotox, Crisazina, Farmco Atrazine, G-30027, Gesaprim, Giffex 4L, Malermis, Primatol, Simazat, y Zeapos. Se puede encontrar en forma seca fluyente, líquida fluyente, líquida, granular dispersable en agua y en polvo humedecible.

Este herbicida posee acción inhibidora de la fotosíntesis, de modo que la planta muere por clorosis. Se utiliza para controlar hierbas de hoja ancha y malezas en maíz, sorgo, caña de azúcar, piña, árboles de Navidad y reforestación de coníferas. También se usa como herbicida no selectivo en tierras industriales no cultivadas y en tierras sin siembra (Balci et al., 2009).

La atrazina ha sido clasificada como Pesticida de Uso Restringido (PUR) debido a su potencial como contaminante del agua superficial. Estos productos pueden ser adquiridos y usados sólo por solicitantes certificados. La atrazina es clase III en materia de toxicidad, es decir, es ligeramente tóxica para los humanos y otros animales.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

La atrazina puede ser absorbida oralmente, dermatológicamente y mediante inhalación. Entre los signos de envenenamiento están el dolor abdominal, diarrea y vómito, irritación de los ojos, irritación de las membranas mucosas y reacciones de la piel. En las exposiciones a corto plazo se ha observado en animales la alteración en la concentración en sangre de hormonas como estrógenos, prolactina y progesterona, que pueden aumentar el riesgo de cáncer de mama. En las exposiciones a largo plazo, los individuos estudiados mostraron alteraciones en su electrocardiograma, pérdida de peso, y fetotoxicidad. No induce mutagénesis pero sí carcinogénesis.

La atrazina puede ser degradada de forma natural en aguas superficiales por fotólisis y mediante microorganismos vía la desalquilación e hidrólisis del cloro sustituyente. La hidrólisis y la degradación microbiana también tienen lugar en suelos, pero con mayor dependencia del pH, temperatura y humedad. Los tiempos de vida del compuesto oscilan entre los 20 y los 100 días y la mayoría de sus metabolitos permanecen en el medio por períodos largos de tiempo, por lo que se ha detectado frecuentemente en suelos y ríos (House et al., 1997; Nagaraju et al., 2007).

Se ha estudiado la degradación de este contaminante orgánico persistente por medios biológicos (Yassir et al., 1999; Chan et al., 2004), químicos, fotoquímicos (Ince, 1999; Krysová et al., 2003) y mediante AOPs con generación de  $\cdot\text{OH}$  por diversos métodos, como la combinación  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (Nélieu et al., 2000),  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (Pelizzetti et al., 1990; Minero et al., 1996; McMurray et al., 2006; Hincapié et al., 2006; Zhang et al., 2007),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Beltrán et al., 1993),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (De Laat et al., 1999; Arnold et al., 1995) y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  o  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$  (Lapertot et al., 2007; WHO, 1996; Lawton et al., 2006)

### 1.5.2- Desmetrina

La desmetrina o 2-isopropilamino-4-metilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, posee la estructura de la figura 1.6:

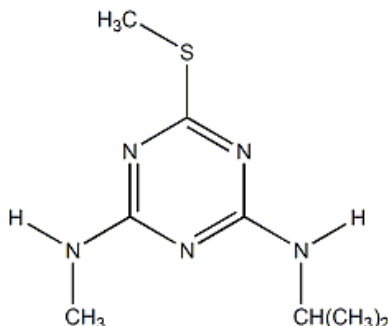


Figura 1.6- Estructura del herbicida desmetrina.

Su fórmula molecular es  $C_8H_{15}N_5S$  y su n° CAS el 1014-69-3. El fabricante es Syngenta y se comercializa bajo el nombre de Semeron.

Pertenece a la familia de los herbicidas s-triazínicos metiltio derivados por poseer el grupo  $-SCH_3$  en la posición 2 del anillo triazínico.

Su persistencia en el suelo varía en función del tipo de terreno, así se ha encontrado que la desmetrina en suelos arenosos desaparece más rápidamente que en los arcillosos.

Su degradación implica la oxidación del grupo metiltio a sulfóxido, la hidrólisis con introducción del grupo hidróxido en la posición 2 y la dealquilación de los grupos amino sustituidos.

Los restos de desmetrina derivados de su aplicación permanecen en el suelo durante tres meses aproximadamente.

Pese a su estabilidad puede ser degradada lentamente por los microorganismos presentes en el suelo. La desmetrina en medio acuoso es susceptible de hidrólisis y de oxidación por radicales hidroxilo producidos fotoquímicamente en el agua. Se desconoce si es biodegradable en aguas naturales. Se ha ensayado su degradación mediante  $TiO_2/UV$  (Lodebank et al., 1998), por cloración (Mascolo et al., 1994) y mediante biodegradación con cepa *Rhodococcus* sp. (Fujii et al., 2007).

## 1. INTRODUCCIÓN

---

La desmetrina presente en el aire puede sufrir también reacción en fase gaseosa con los radicales hidroxilo generados fotoquímicamente. (White-Stevens, 1977).

La desmetrina se aplica en varios cultivos a las dos semanas de la siembra de berzas, ajos, puerro, algunas coníferas y césped.

Su toxicidad es baja tanto en el hombre como en animales de sangre caliente.

### 1.5.3- Cianazina

La cianazina o 2-(4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triazina)-2-metilpropionilo, de fórmula molecular  $C_9H_{13}ClN_6$  y n° CAS 21725-46-2, se comercializa bajo los nombres de Bladex, Fortrol, Fortol, DW 3418 y WL 19805 y posee la estructura de la figura 1.7:

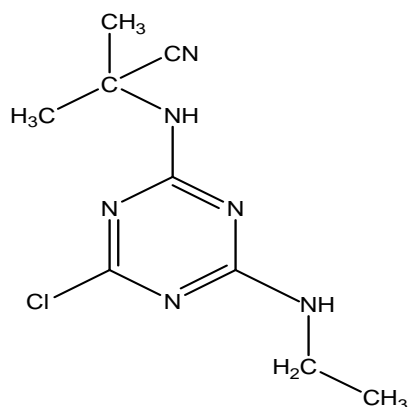


Figura 1.7- Estructura del herbicida cianazina.

Es un polvo blanco cristalino, perteneciente a la familia de los herbicidas s-triazínicos. Es moderadamente persistente en el medio ambiente y también puede ser degradado en el medio natural a través de radicales hidroxilo generados fotoquímicamente. En agua es estable a la fotólisis y a la hidrólisis.

Se toxicidad varía de ligera a extremada para los peces y de ligera a moderada para el zooplancton. Es altamente tóxico para el fitoplancton y ligeramente tóxico para moluscos, pero no es tóxico para las abejas y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer lo reconoce como carcinogénico.

La cianazina se utiliza como tratamiento pre y post emergencia en cultivos de maíz, soja, alfalfa, algodón y trigo y se ha detectado en suelos y ríos de América y Europa en contenido relativamente alto, de varios  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Hatfield et al., 1999; Usenko et al., 2007; Von der Ohe et al., 2011) y se ha demostrado su toxicidad para algunas algas y bacterias (Caux et al., 1996; Ma et al., 2001; Ma et al., 2010).

Este herbicida, así como otros de la familia de las s-triazinas, han sido detectadas tanto en aguas profundas como superficiales debido a su estabilidad en condiciones ambientales (Homes et al., 2001; Locke et al., 2002; Waria et al., 2009; Daneshvar et al., 2012).

Sus efectos toxicológicos, igual que otras s-triazinas, son principalmente su actuación como disruptores endocrinos y productores de tumores de mama. Estudios recientes también han puesto en evidencia la capacidad de estos compuestos de provocar feminización en cierta especie de ranas africanas macho (LeBlanc et al., 2011).

### **1.6- Mecanismo de inhibición de la fotosíntesis de los compuestos s-triazínicos**

Como ya se ha comentado, los compuestos s-triazínicos se clasifican en el grupo cuyo efecto herbicida radica en la inhibición de la fotosíntesis. Este tipo de plaguicidas tuvo su desarrollo en la década de los sesenta del siglo XX y hoy en día más de la mitad de los herbicidas de uso agronómico inciden, de una forma u otra, en el proceso de fotosíntesis.

La fotosíntesis es el proceso mediante el cual algunos organismos (bacterias, algas, y plantas superiores), captan y transforman la radiación luminosa en compuestos de alto poder reductor o de elevada energía de enlace. Estos productos se utilizan en la asimilación de los constituyentes de la materia viva.

Debido a la complejidad del proceso fotosintetizador, las posibilidades de actuación de los herbicidas sobre el mismo son muy variadas. Cabe distinguir entre inhibidores de la síntesis de pigmentos fotosintetizadores, obstrutores de los intercambios gaseosos del cloroplasto, secuestradores de electrones en el flujo

## 1. INTRODUCCIÓN

---

electrónico de la fotosíntesis y desacoplantes e inhibidores de la transferencia energética en el proceso de fosforilación.

En la fotosíntesis intervienen los pigmentos, que son los componentes coloreados del vegetal, clorofilas y carotenoides, que debido a su estructura tienen la capacidad de captar energía lumínica, pasando a formas excitadas de alto poder reductor. Durante el proceso de fotosíntesis se producen intercambios gaseosos con el exterior del organismo, como la toma de dióxido de carbono y desprendimiento de oxígeno en los vegetales superiores. Estos intercambios tienen lugar a través de los poros de la superficie foliar de la planta.

Los pigmentos captadores de luz se hallan situados en los cloroplastos, además de otros compuestos que pueden existir en forma reducida y oxidada, transfieren electrones a una cadena de transporte, que finalmente, llega al aceptor último que es el fosfato de dinucleótido adenín nicotinamida ( $\text{NADP}^+$ ), compuesto producto del mecanismo por el cual todos los seres vivos obtienen energía, la fosforilación oxidativa. En estos procesos de donación y aceptación de electrones, se libera energía y ésta, al menos en parte, se acopla durante el proceso de fosforilación a la síntesis de enlaces energéticos en forma de trifosfato de adenosina (ATP).

En los cloroplastos se distinguen las membranas externas, la solución estomática y una estructura lamelar, constituida por sacos membranales donde se alojan los pigmentos fotoactivos y los restantes componentes de la cadena de transporte electrónico, así como el sistema de síntesis de compuestos energéticos. La mitad de estos compuestos son lípidos y la otra mitad proteínas, de una gran heterogeneidad estructural.

La fotosíntesis tiene lugar en dos etapas, las llamadas reacciones de la fase luminosa, en las que la energía de la luz se utiliza para la síntesis de ATP y NADPH, y las reacciones de fase oscura, en la que estos productos se utilizan para impulsar la síntesis de carbohidratos a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La membrana tilocoidal es el lugar de las reacciones fotosintéticas de la fase luminosa, mientras que las reacciones de la fase oscura tienen lugar en el estoma. El equivalente del tiloide en las bacterias fotosintéticas es una porción de la membrana plasmática denominada cromatóforo.

La clorofila es el principal fotorreceptor de la fotosíntesis. Inicialmente, la luz es absorbida por un sistema de antenas receptoras de la luz que constan de clorofila y pigmentos accesorios. A continuación, la excitación resultante migra, por transferencia, de excitón, hasta que alcanza la clorofila del centro de reacción, donde resulta atrapada. En el proceso de sucesivas transferencias del electrón, intervienen una menaquinona ( $Q_A$ ) y una ubiquinona ( $Q_B$ ), que se reducen a semiquinonas y se oxidan posteriormente, cediendo un electrón a la plastoquinona (PQ), en un proceso cíclico de transporte electrónico desde el citoplasma hacia el exterior de la célula, en una ordenación por eslabones transportadores.

En la zona de transporte centrada en las tres quinonas indicadas ( $Q_A$ ,  $Q_B$  y PQ) actúan la mayoría de los herbicidas que inhiben la cadena de transporte electrónico de la fotosíntesis. En presencia de este tipo de herbicidas, queda inhibida la reducción de la plastoquinona, al mismo tiempo que se reduce el componente  $Q_A$ , por no poder drenarse hacia la plastoquinona los electrones excitados por la luz.

Los herbicidas s-triazínicos, se enlazan covalentemente a las membranas y cuando el complejo membrana-herbicida se somete a radiación ultravioleta se observa la unión entre la s-triazina y la proteína membranal que media el transporte entre los componentes  $Q_A$  y  $Q_B$ . Así pues la hipótesis supone que el complejo herbicida-proteína membranal interrumpe el flujo de electrones entre la proteína y las quinonas, justo en la zona en que aquélla actúa como canalizadora del flujo de electrones, interrumpiendo el curso normal. El mecanismo se puede basar en una competencia entre el herbicida y la quinona  $Q_B$  por un mismo lugar de enlace o bien tienen diferentes lugares de unión aunque próximos de forma que el herbicida altera la capacidad de enlace de la quinona o bien sucede una combinación de los dos efectos simultáneamente. (Barón et al., 1987; Voet et al., 2006).





## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS**



### 2- Objetivos

En el Laboratori d'Electroquímica de Materials i del Medi Ambient (LEMMA) del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona se han desarrollado numerosos trabajos sobre la aplicación de EAOPs a la destrucción de contaminantes orgánicos persistentes, COPs, particularmente los contaminantes emergentes, PPCPs. En este contexto, el objetivo principal del presente trabajo es ampliar estos tratamientos, a escala de laboratorio, a los herbicidas s-triazínicos, el más importante de los cuales es, en cuanto a su uso, la atrazina.

Se ha hablado de la problemática que genera el uso de compuestos de esta familia de herbicidas a nivel medioambiental, ya que son detectados frecuentemente en suelos, aguas superficiales y aguas profundas (Herranz et al., 2008), siendo por ello la atrazina el primer compuesto elegido para su estudio de degradación electroquímica. Se quiso también estudiar los herbicidas desmetrina y cianazina, por poseer similares grupos activos para la inhibición de la fotosíntesis, de modo que se pudiera comparar el comportamiento de los tres frente a los mismos métodos de mineralización.

Para cumplir con el objetivo general antes descrito, se planteó como objetivo específico degradar cada compuesto de forma comparativa usando cuatro métodos electroquímicos: oxidación anódica con ánodo de BDD, cátodo de acero (OA-SS) y cátodo de difusión de oxígeno con  $H_2O_2$  electrogenerado (OA- $H_2O_2$ ); electro-Fenton con un ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno (EF) y fotoelectro-Fenton con un ánodo de BDD, cátodo de difusión de oxígeno y luz UVA (FEF).

## 2. OBJETIVOS

---

Hacer el seguimiento de la destrucción de cada contaminante, siguiendo:

- El descenso del carbono orgánico total (TOC) de sus disoluciones acuosas para cada método electroquímico ensayado, teniendo en cuenta el efecto de la intensidad de corriente, de la concentración inicial del contaminante y del pH.
- La cinética de desaparición del herbicida en las anteriores condiciones optimizadas.
- La identificación y el seguimiento de la evolución de los intermedios aromáticos y los ácidos carboxílicos generados en cada método.
- El seguimiento de los cationes y aniones liberados durante cada proceso degradativo ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ).

Por último y como objetivo final, establecer el o los mejores métodos electroquímicos que pueden ser útiles para su tratamiento teniendo en cuenta tanto la eficiencia como el coste energético, y, por otro, su mecanismo de degradación.

## **CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL**



### 3- Parte experimental

#### 3.1- Reactivos

Todas las disoluciones se prepararon con agua de alta pureza obtenida con un sistema Millipore Milli-Q, con una resistividad inferior a 18 M $\Omega$  cm y una cantidad de materia orgánica menor de 0,1 mg L<sup>-1</sup>.

Los herbicidas Atrazina, Desmetrina y Cianazina fueron suministrados por la casa Sigma con una pureza superior al 95%.

El resto de reactivos utilizados en el presente trabajo se muestran en las tablas siguientes clasificados según sean reactivos orgánicos auxiliares (tabla 3.1), reactivos inorgánicos auxiliares (tabla 3.2), intermedios heteroaromáticos investigados (tabla 3.3) y ácidos carboxílicos (3.4).

PRODUCTO	USO	SUMINISTRADOR	PUREZA (%)
Acetonitrilo	Fase móvil HPLC	Panreac	99.9
Ácido p-hidroxi benzoico	Fase móvil HPLC	Panreac	99
N,N-dietiletanol amina	Fase móvil HPLC	Panreac	99
Ácido tartárico	Fase móvil HPLC	Aldrich	99
Ácido dipicolínico	Fase móvil HPLC	Panreac	99
Ácido bórico	Fase móvil HPLC	Panreac	99
Eter-18-corona-6	Fase móvil HPLC	Aldrich	99

Tabla 3.1. Productos orgánicos auxiliares



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

PRODUCTO	USO	SUMINISTRADOR	PUREZA (%)
<b>Sulfato de sodio</b>	Electrolito de fondo	Merck	99.5
<b>Hidróxido de sodio</b>	Ajuste pH	Panreac	98-99
<b>Ácido sulfúrico</b>	Ajuste pH	Merck	95-97
<b>Sulfato de hierro (II) heptahidratado</b>	Reactivo Fenton	Fluka	98
<b>Dihidrogenofosfato de potasio</b>	Fase móvil HPLC	Panreac	98
<b>Cloruro de amonio</b>	Sustancia patrón	Panreac	99.5
<b>Nitrato de potasio</b>	Sustancia patrón	Panreac	99
<b>Nitrito de potasio</b>	Sustancia patrón	Panreac	96
<b>Peróxido de hidrógeno</b>	Sustancia patrón	Panreac	33 m/v

Tabla 3.2. Productos inorgánicos auxiliares

PRODUCTO	USO	SUMINISTRADOR	PUREZA (%)
<b>Amelina</b>	Sustancia patrón	Sigma	97.5
<b>Ácido cianúrico</b>	Sustancia patrón	Sigma	98
<b>Desetil desisopropil atrazina</b>	Sustancia patrón	Sigma	96
<b>Desisopropil atrazina</b>	Sustancia patrón	Sigma	96
<b>Desetil atrazina</b>	Sustancia patrón	Sigma	96
<b>Cianazina</b>	Sustancia patrón	Sigma	96
<b>Desmetrina</b>	Sustancia patrón	Sigma	96

Tabla 3.3. Intermedios heteroaromáticos

PRODUCTO	USO	SUMINISTRADOR	PUREZA (%)
<b>Ácido oxálico</b>	Sustancia patrón	Probus	99
<b>Ácido fórmico</b>	Sustancia patrón	Merck	99
<b>Ácido oxámico</b>	Sustancia patrón	Avocado	98
<b>Ácido acético</b>	Sustancia patrón	Merck	99

Tabla 3.4. Ácidos carboxílicos

### 3.2- Materiales

Se emplearon ánodos de platino de 2.0 cm x 2,5 cm del 99,99% de pureza de la casa SEMPSA, o de diamante dopado con boro (BDD) sobre Si conductor de 2,0 x 5,0 cm suministrada por CSEM, y cátodos de acero inoxidable (AISI 304) y de difusión de oxígeno proporcionados por E-TEK, cuyo montaje y funcionamiento se describe en el 3.2.2. El área electroactiva fue en todos los casos de 3 cm<sup>2</sup> y la distancia entre electrodos se mantuvo en 1 cm con el objetivo de obtener una buena reproducibilidad, minimizar la caída óhmica y trabajar al menor voltaje de celda posible.

#### 3.2.1- El ánodo de diamante dopado con boro (BDD)

El BDD se comporta como un semiconductor tipo p debido al dopaje con átomos de boro, ya que el diamante no es un conductor eléctrico, si bien la hibridación sp<sup>3</sup> de los átomos de carbono le confieren estabilidad química y elevada dureza.

Este tipo de electrodos se sintetizan mediante dos técnicas principalmente:

- (i) HPHT (High Pressure High Temperature) en la que la temperatura de síntesis está entre 2073 y 2573°C y las presión entre 50 y 100 kbar.
- (ii) HF-CVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition): se trata de crear un plasma de carbono, mezclado con hidrógeno/metano o acetona/metano, que se deposita sobre un sustrato de silicio, wolframio, molibdeno y niobio con unos núcleos de crecimiento formados por micropartículas de diamante. En el proceso de aplicación de una temperatura de 2200-2800°C al filamento, el plasma se activa y forma depósitos de BDD de entre 1 y 2.4 mm. La rugosidad conseguida es de 0.1-0.5 µm. Los electrodos así sintetizados fueron suministrados por CSEM (Centre Suisse d'Electrochimie et de Microtechnique SA).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.2.2- Cátodo de difusión de oxígeno

El cátodo de carbón-politetrafluoroetileno de difusión de  $O_2$  (carbón-PTFE difusión  $O_2$ ) ha presentado buenas eficiencias en la generación de  $H_2O_2$  por la reacción 1.36 (Brillas et al., 2004; García-Segura et al., *Electrochim. Acta* 2011)

El cátodo de difusión de oxígeno (Figura 3.1), consta de una tela de carbón-politetrafluoroetileno (carbón-PTFE) de E-TEK en contacto con una malla de níquel que hace de colector electrónico. El contacto con el colector es un hilo de Ni-Cr que se conecta directamente a la fuente de alimentación. Este cátodo, que dispone de cubierta de polipropileno, es hueco y tiene como orificio de entrada del gas un conducto de vidrio, por el que se introduce el aire, y otro de salida, con el fin de evitar una posible sobrepresión. El área electroactiva es de  $3\text{ cm}^2$ .

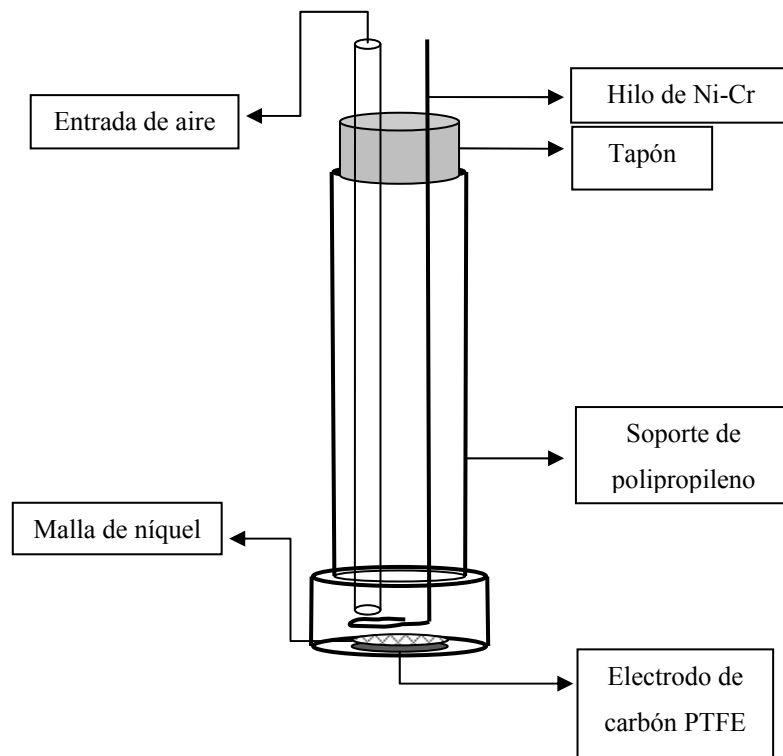


Figura 3.1. Esquema del montaje del cátodo de difusión de oxígeno

En la cara externa del electrodo de carbón-PTFE, en contacto con la disolución, tiene lugar la generación del  $H_2O_2$  en medio ácido descrita en la reacción 1.36. A este material se le dio una forma circular de 2 cm de diámetro y se colocó en la parte inferior del tubo de polipropileno, el cual va roscado al cuerpo principal.

Para evitar la inundación del electrodo se colocaron juntas de silicona con el objetivo de sellar las uniones.

En la parte interior del montaje y en contacto con la tela de carbón-PTFE se colocó una malla de níquel, de las mismas dimensiones que el electrodo, para distribuir uniformemente la conductividad eléctrica por toda la superficie del electrodo, así como para mejorar su resistencia mecánica. Esta malla actúa como colector de corriente, en contacto con un hilo de Ni-Cr conectado a la fuente de corriente.

El aire se introdujo a través de un tubo de vidrio por el soporte de polipropileno hasta pocos milímetros de la malla colectora. El flujo de aire se ajustó a un caudal de 14 mL/min mediante un caudalímetro. El exceso de aire inyectado vuelve a la atmósfera por un orificio de salida perforado en el tapón, que actúa como cierre superior del montaje del electrodo.

### 3.2.3- Acondicionamiento de los electrodos

El acondicionamiento de los electrodos previamente a su utilización es interesante para conseguir unas condiciones reproducibles. En la Tabla 3.5 se especifican las condiciones requeridas para cada electrodo.

ELECTRODO	TRATAMIENTO PREVIO
Acero	Agua Milli-Q y pulido en caso de formación de depósitos
Cátodo de difusión de oxígeno	Agua Milli-Q y previamente HCl 1:1 en caso de formación de depósitos de hierro. Secado con calor.  Primer uso: electrólisis durante 3 h a 300 mA en disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 mM a pH=3
Platino	Agua Milli-Q con quemado de impurezas a la llama oxidante si es necesario
BDD	Agua Milli-Q. Electrólisis en disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 mM a 300 mA y pH=3 durante 20 min si es necesario

Tabla 3.5. Acondicionamiento de los diferentes tipos de electrodos.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

---

#### 3.2.4- Celda electrolítica

Las electrólisis se realizaron en una celda de un solo compartimiento de vidrio de 150 mL encamisada para la termostatación de la disolución, que se muestra en la figura 3.2, agitada mediante un agitador magnético AGIMATIC Selecta a 700 r.p.m.



Figura 3.2. Celda electrolítica encamisada de 100 mL

Para los procesos foto electro-Fenton (FEF), se utilizó luz UVA suministrada por una lámpara Philips de 6 W, cuyo espectro luminoso se sitúa entre 300 y 420 nm con una longitud de onda máxima a 360 nm. La lámpara se colocó a 7 cm por encima de la superficie de la disolución. En la figura 3.3 se muestra un esquema del montaje de la celda.

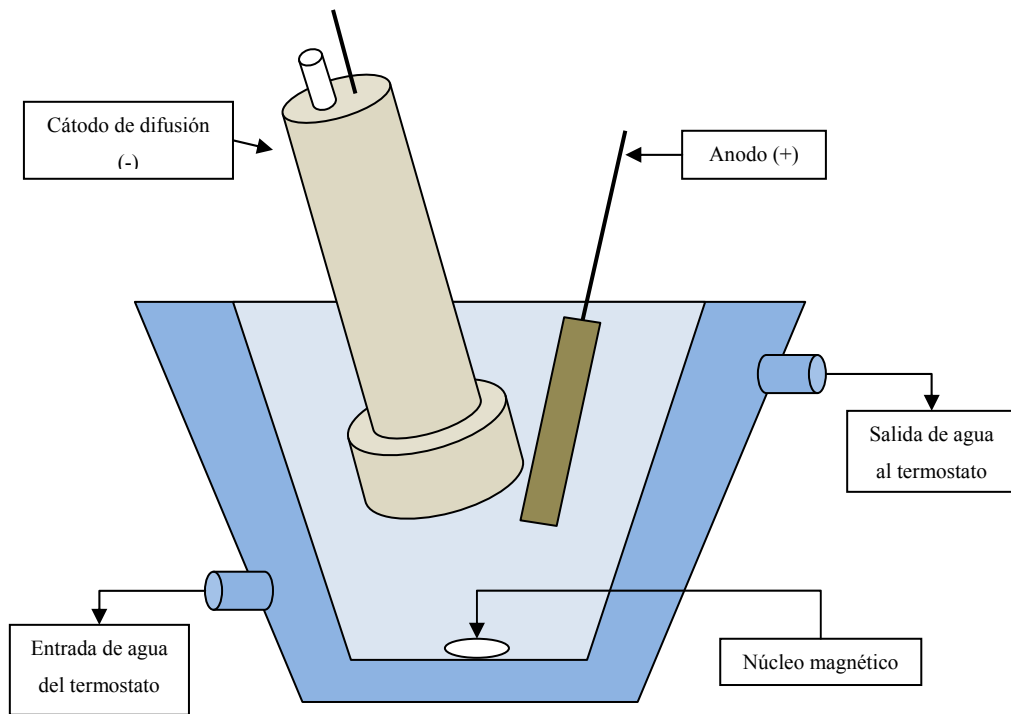


Figura 3.3. Esquema del montaje de la celda electrolítica

En la figura 3.4 se muestra el aspecto final del montaje experimental de la celda de tratamiento de los herbicidas.

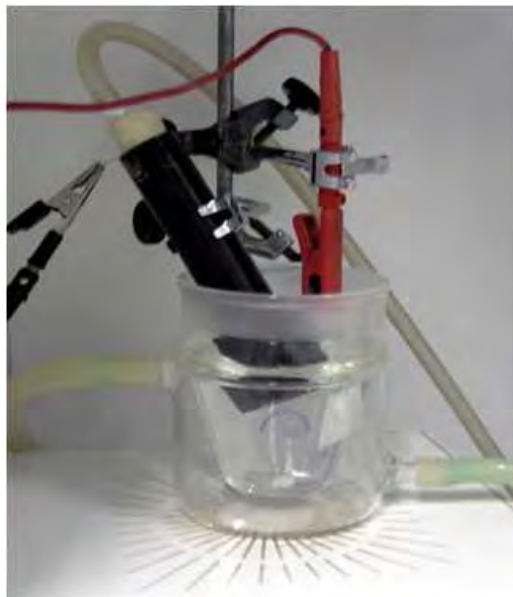


Figura 3.4. Montaje de la celda electrolítica de laboratorio.

#### **3.3- Aparatos**

Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones galvanostáticas a densidad de corriente (j) constante, suministrada por un potencióstato-galvanostato Amel modelo 2049. El voltaje de celda se determinó mediante un multímetro digital Demestres modelo 605 DM.

La temperatura de la disolución en la celda se controló haciendo circular agua desde un baño termostático DC1 de la casa Haake y la disolución se mantuvo constantemente homogeneizada por agitación magnética.

El pH de las disoluciones se midió con un pH-metro 2000 de la casa Crison.

#### **3.3.1- Métodos de análisis**

##### **3.3.1.1- Determinación del carbono orgánico total**

El seguimiento del proceso de degradación de los herbicidas estudiados se hizo mediante la medida del Carbono Orgánico Total (TOC) con un Shimadzu TOC-VCSN. Con esta finalidad fue necesario calibrar el instrumento. El proceso de calibración se hizo con dos sustancias patrón, a saber, hidrogenoftalato de potasio para el TOC y carbonato e hidrogenocarbonato de sodio para el carbono inorgánico (IC), con lo cual se obtuvieron valores con una reproducibilidad de  $\pm 2\%$ .

Para la medida del carbono total (TC) se inyectan 3 mL de la disolución de análisis a la cámara de reacción a 680°C, donde tiene lugar la combustión completa de aquella en presencia de Pt como catalizador. La materia orgánica se oxida completamente en estas condiciones a dióxido de carbono y se detecta en una celda IR, cuya señal es directamente proporcional al área de pico medida y por tanto a la concentración en carbono del compuesto.

Para la medida del carbono inorgánico (IC) es necesario acidificar la muestra con un 1% de ácido clorhídrico 2M con la finalidad de convertir los compuestos de carbonato y de hidrogenocarbonato en dióxido de carbono, el cual, mediante una corriente de aire técnico, es introducido directamente en la celda de detección y cuantificado igual que en la medida del TC.

La diferencia entre el TC y el IC da como resultado el valor de TOC correspondiente a la muestra.

Si inicialmente se acidifica la muestra a un pH inferior a 2, se borbotea aire para eliminar el CO<sub>2</sub> formado y la muestra resultante se inyecta en la cámara de combustión, se obtiene el valor de carbono orgánico no purgable (NPOC), equivalente al TOC calculado anteriormente, pero más adecuado cuando los valores de TC e IC son comparables.

#### 3.3.1.2- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

##### (i) Cromatografía líquida en fase reversa

La cuantificación de los herbicidas, así como la separación y cuantificación de los intermedios de reacción heteroaromáticos, se siguió por cromatografía líquida en fase reversa con un cromatógrafo Waters modelo 600 con detector de Diodo Array modelo 996, controlado mediante un software Millennium 32.

La columna utilizada con esta finalidad fue una Spherisorb ODS 5 µm de 150 mm x 4.6 mm. La fase móvil consistió en una mezcla acetonitrilo/tampón fosfato pH = 3, 40:60 (v/v) a razón de 0.8 mL/min.

Antes del análisis, las muestras y los patrones fueron filtrados con filtros Whatman PTFE de 0.45 µm de tamaño de poro.

##### (ii) Cromatografía líquida de exclusión iónica

Los análisis mediante cromatografía de exclusión iónica se utilizaron para la determinación de los ácidos carboxílicos generados en la degradación electroquímica del herbicida. El cromatógrafo utilizado fue el mismo que para los análisis cromatográficos en fase reversa, la columna fue una Aminex HPX-87H de 5 µm y 300 mm x 7,8 mm y la fase móvil consistió en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 mM a un flujo de 0.6 mL/min a temperatura ambiente.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

---

#### (iii) Cromatografía líquida iónica

Para la determinación y cuantificación de los iones inorgánicos generados en la electrólisis, se utilizó la técnica de cromatografía iónica, con un cromatógrafo Shimadzu 10 Avp LC acoplado a un detector de conductividad Shimadzu CDD 10 Avp.

Para el análisis de catión amonio se utilizó una columna Shodex ICYK-421, 125mm x 4.6 mm a 40 °C y una fase móvil consistente en una mezcla ácido tartárico 5.0 mM, ácido dipicolínico 2.0 mM, ácido bórico 24.2 mM y éter corona 15.0 mM, con un flujo de 1.0 mL/min. El análisis de iones nitrato, sulfato y cloruro se realizó con una columna aniónica ShimPack IC-A1S de dimensiones 100 mm x 4.6 mm termostaticada a 40 °C y la fase móvil utilizada en este caso consistió en una mezcla de ácido p-hidroxibenzoico 1.0 mM y N,N-dietiletanolamina 1.1 mM (pH = 7.9) a 1.5 mL/min.

En las tablas 3.6 y 3.7 se resumen los compuestos analizados, sus tiempos de retención correspondientes, así como las condiciones cromatográficas empleadas en cada caso.

Compuestos	Condiciones cromatográficas
<i>Atrazina, desmetrina, cianazina y derivados heteroaromáticos.</i>	Cromatografía en fase reversa. Waters modelo 600. Detector Diodo Array modelo 996, controlado mediante un software Millenium 32. Columna cromatográfica: Spherisorb ODS 5 µm de 150 mm x 4.6 mm. Fase móvil: acetonitrilo/tampón fosfato pH = 3, 40:60 Flujo: 0.8 mL/min. Temperatura ambiente
<i>Ácidos carboxílicos</i>	Cromatografía líquida de exclusión iónica. Waters modelo 600. Detector Diodo Array modelo 996, controlado mediante un software Millenium 32. Columna cromatográfica: Aminex HPX-87H de 5 µm y 300 mm x 7,8 mm. Fase móvil: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 mM. Flujo: 0.6 mL/min Temperatura ambiente.
<i>Aniones (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</i>	Cromatografía líquida iónica. Shimadzu VP Series (LC-10AD) Detector de conductividad Shimadzu CDD 10 Avp. Columna cromatográfica: ShimPack IC-A1S de 100 mm x 4.6 mm. Fase móvil: ácido p-hidroxibenzoico 1.0 mM y N,N-dietiletanolamina 1.1 mM (pH = 7.9). Flujo: 1.5 mL/min. Temperatura 40 °C.
<i>Cationes (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</i>	Cromatografía líquida iónica. Shimadzu VP Series (LC-10AD) Detector de conductividad Shimadzu CDD 10 Avp. Columna cromatográfica: Shodex ICYK-421, 125mm x 4.6 mm. Fase móvil: ácido tartárico 5.0 mM, ácido dipicolínico 2.0 mM, ácido bórico 24.2 mM y éter corona 15.0 mM. Flujo: 1.0 mL/min. Temperatura 40 °C.

Tabla 3.6. Técnicas cromatográficas de análisis empleadas para los compuestos generados en la degradación electroquímica de los herbicidas.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

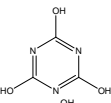
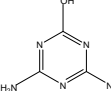
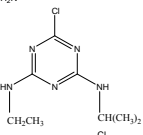
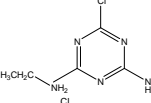
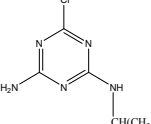
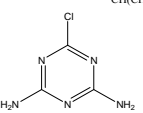
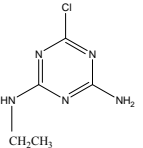
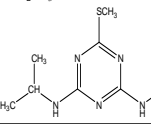



Compuestos	Estructura/fórmula	t <sub>R</sub> /min
<b>1- Compuestos heteroaromáticos</b>		
<i>Acido cianúrico</i>		1.8
<i>Ammeline</i>		2.5
<i>Atrazina</i>		7.4
<i>Cianazina</i>		8.03
<i>Desetil atrazina</i>		3.1
<i>Desetil desisopropil atrazina</i>		2.83
<i>Desisopropil atrazina</i>		3.66
<i>Desmetrina</i>		7.5
<b>2- Aniones</b>		
<i>Cloruro</i>	Cl <sup>-</sup>	3.2
<i>Nitrato</i>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.2
<i>Sulfato</i>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.6
<b>3- Cationes</b>		
<i>Amonio</i>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.0
<b>4- Ácidos carboxílicos</b>		
<i>Acido fórmico</i>		13.4
<i>Acido oxálico</i>		6.4
<i>Acido oxámico</i>		11.7

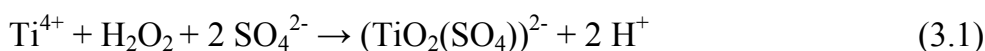
Tabla 3.7. Compuestos analizados y tiempos de retención correspondientes.

### 3.3.1.3- Determinación del peróxido de hidrógeno generado

En los métodos aplicados en este trabajo de tesis, existe acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la disolución, bien sea por su electrogeneración en el cátodo de difusión de oxígeno, como sucede en los sistemas OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF, ó por su formación en reacciones competitivas que consumen radicales hidroxilo (reacción 1.34).

Para la determinación y seguimiento de la evolución de peróxido de hidrógeno se empleó la espectrofotometría en el visible puesto que es una técnica más rápida y sensible que la volumetría con permanganato, donde otras especies reductoras pueden interferir en la valoración.

La cuantificación espectrofotométrica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulado en la disolución durante la electrólisis es posible gracias a la formación de un complejo amarillo-anaranjado del peróxido de hidrógeno con Ti(IV), en medio sulfúrico, según la reacción 3.1



(Welcher, 1975).

Este complejo posee un máximo de absorción a 408 nm. A pequeñas concentraciones de titanio (hasta 0,5 mg Ti/mL) la intensidad del color es proporcional a la concentración del complejo y por tanto se cumple la ley de Lambert-Beer. Se puede así cuantificar la concentración del complejo en función de la absorbancia medida, a través de una recta de calibrado elaborada con patrones del reactivo Ti(IV) mezclado con cantidades exactas de peróxido de hidrógeno, previamente valorado con permanganato de potasio y realizando las medidas de las absorbancias en las mismas condiciones que las de las muestras.

La intensidad del color aumenta débilmente con el aumento de temperatura, por lo que todas las disoluciones se midieron a 20-25 °C.

El procedimiento analítico consiste primero en la preparación del reactivo y los patrones de Ti(IV) seguido de las medidas de absorbancia para poder trazar la recta de calibrado correspondiente, representando gráficamente la absorbancia medida frente a la concentración de peróxido de hidrógeno.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

---

Se preparó una disolución 20 mM de Ti(IV) calentando la disolución de  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$  en ácido sulfúrico 96-98 % a 70 °C hasta que la mezcla se volvía completamente transparente y después se procedió a enfriarla hasta temperatura ambiente. A continuación se enrasó el matraz con agua Milli-Q hasta aforo de 1L.

Teniendo en cuenta que el Fe(III) puede provocar interferencias en este método por formación de especies coloreadas de sus hidroxocomplejos, se añadió a las muestras una gota de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  antes de las medidas espectrofotométricas.

Se valoró la disolución comercial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con permanganato de potasio previamente estandarizado con oxalato de sodio (secado en estufa a 105-110 °C). Una vez conocida la concentración del reactivo comercial se prepararon disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 0 y 100 mM.

Las medidas de absorbancia se realizaron mediante un espectrofotómetro de doble haz Unicam UV4 Prisma a 25 °C regulado con un baño termostático. Se tomaron 0,5 mL de cada una de las disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a las que se añadió 4 mL del reactivo de titanio (IV) y 1,5 mL de disolución 0,05M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , enrasándose luego a 10 mL con agua Milli-Q. La absorbancia de estas muestras se determinó frente a un blanco que contenía la misma disolución exceptuando el peróxido de hidrógeno.

### 3.4- Eficiencia de corriente de mineralización (MCE)

El parámetro de la eficiencia de corriente de mineralización, siglas en inglés de Mineralization Current Efficiency (MCE), nos permite hacer una valoración comparativa del coste energético de cada uno de los procesos aplicados. Se define como la relación porcentual existente entre la cantidad de carbono orgánico total mineralizado del compuesto respecto a la cantidad esperada o teórica, en función de la carga eléctrica aplicada, en el supuesto de que toda la carga aplicada se emplee en transformar el compuesto en dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos y en ausencia de reacciones parásitas o paralelas. MCE se calcula según la ecuación 3.2:

$$\text{MCE} = [\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}} / \Delta(\text{TOC})_{\text{teórico}}] \times 100 \quad (3.2)$$

donde  $\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}$  es el descenso experimental del TOC y  $\Delta(\text{TOC})_{\text{teórico}}$  representa el descenso del TOC para un tiempo determinado.

El  $\Delta(\text{TOC})_{\text{teórico}}$  se calculó según las condiciones electroquímicas aplicadas, de forma que se obtiene la ecuación 3.3 para el cálculo de MCE.

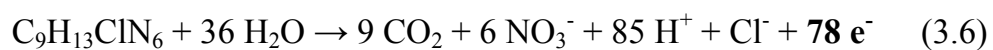
$$n \cdot F \cdot V_s \cdot \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}} \cdot 4.32 \times 10^7 \cdot m \cdot I \cdot t \times 100 \quad (3.3)$$

donde  $n$  es el número de electrones empleados en la reacción de oxidación del herbicida,  $F$  es la constante de Faraday (96480 C/mol),  $V_s$  es el volumen de disolución tratado (L),  $m$  es el número de átomos de carbono de la molécula de herbicida,  $I$  es la corriente aplicada (A), y  $4.32 \times 10^7$  es un factor de conversión de homogeneización de unidades. La representación gráfica de MCE frente a la carga específica ( $Q$ ) consumida cumple la finalidad antes planteada. (Guinea et al., 2008; Skoumal et al., 2008).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

---

El número de electrones se determinó considerando la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos hasta  $\text{CO}_2$  e iones inorgánicos según las siguientes reacciones que corresponden a la atrazina (3.4), la desmetrina (3.5) y la cianazina (3.6):



### 3.5- Cálculo del coste energético

Se define el coste energético  $E_{TM}$  como la energía consumida en la mineralización total de los compuestos orgánicos a un tiempo dado  $t_{TM}$  (h). El valor de la  $E_{TM}$  en kWh  $m^{-3}$  se determinó según la siguiente expresión para los experimentos realizados:

$$E_{TM} = \frac{V \cdot I \cdot t_{TM}}{V_S} \cdot 10^3 \quad (3.7)$$

Donde:

V = potencial desarrollado en la celda electrolítica (V)

I = valor de intensidad aplicado (A)

$t_{TM}$  = tiempo de mineralización total (h)

$V_S$  = volumen de disolución electrolizada ( $m^3$ )





## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



### **4. Resultados y discusión**

En esta sección se describen los experimentos realizados y se discuten los resultados obtenidos a través del trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral, el cual ha permitido publicar tres artículos que se presentan al final del presente trabajo.

Inicialmente se abordó el estudio de la degradación (destrucción del contaminante inicial) y mineralización (conversión del contaminante en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e iones inorgánicos) del herbicida s-triazínico atrazina, de uso extendido en agricultura, por métodos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs).

Tras el estudio comparativo del poder de mineralización y la eficiencia de los métodos ensayados en la mineralización de disoluciones acuosas de atrazina, se ampliaron estos tratamientos a los herbicidas desmetrina y cianazina con el fin de comprobar se aplicabilidad a la descontaminación de aguas con herbicidas s-triazínicos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### **4.1- Estudio de la mineralización de la atrazina en medio acuoso ácido mediante los procesos de oxidación anódica, electro-Fenton y fotoelectro-Fenton.**

Con el objetivo de comprobar la efectividad de los EAOPs en el tratamiento de aguas contaminadas con atrazina, se estudió la mineralización de disoluciones acuosas ácidas de atrazina por oxidación anódica con cátodo de acero (OA-SS), oxidación anódica con cátodo de difusión de oxígeno (OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton (FEF). En todos los casos se utilizó un ánodo de BDD por su elevado sobrepotencial al desprendimiento de oxígeno, su baja capacidad de adsorción y superficie inerte y su estabilidad frente a la corrosión en medio ácido (Panizza et al., *Chem. Rev.* 2009; Panizza et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2007; Boye et al., 2002; Sáez et al., 2007; Klavarioti et al., 2009; Santos et al., 2010).

El área geométrica de los electrodos en contacto con la disolución a tratar fue de 3 cm<sup>2</sup> y la distancia entre los electrodos fue de 1 cm aproximadamente.

Se electrolizaron 100 mL de una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M como electrolito de fondo y pH constante ajustado inicialmente con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio y regulado, cuando fue necesario, durante la electrólisis. Los ensayos se llevaron a cabo a intensidad constante y a 35°C de temperatura.

Las técnicas analíticas empleados fueron el análisis del TOC y los métodos cromatográficos apropiados para la detección y cuantificación de cada uno de los compuestos identificados, tal y como se especifica en los apartados correspondientes.

**4.1.1-** Efecto de la corriente aplicada en la mineralización de la atrazina

El efecto de la intensidad de corriente se ensayó aplicando 33, 100 y 150 mA cm<sup>-2</sup> a una disolución de 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina a pH 3.0 y 35°C, empleando los métodos de OA-SS, OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.

Se observa que para todos los métodos ensayados, OA-SS, OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF, la degradación a 33 mA cm<sup>-2</sup> es similar en 6 horas de tratamiento ( $Q = 6 \text{ AhL}^{-1}$ ), lo cual parece indicar que la mineralización está limitada por la lenta destrucción de intermedios persistentes mediante los radicales hidroxilo adsorbidos en el ánodo (BDD(<sup>•</sup>OH)), sin participación significativa de otros oxidantes electrogenerados. En los ensayos realizados a 100 mA cm<sup>-2</sup> se observa un apreciable incremento en la caída de TOC, como corresponde a una mayor generación de BDD(<sup>•</sup>OH), capaces de oxidar más rápidamente los intermedios persistentes generados. El mayor poder oxidante de FEF a esta intensidad es atribuible al incremento en la electrogeneración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que conlleva un aumento en la concentración de <sup>•</sup>OH por las reacciones 1.21 y 1.39. Es destacable que la caída de TOC con el tiempo de electrólisis es más rápida en OA-SS que en otros métodos, incluso que en FEF (figura 4.1), lo que puede ser debido a la reducción en el cátodo de acero de algunos intermedios persistentes, como se discute en el apartado 4.1.4. En cambio, cuando se aplican corrientes de 150 mA cm<sup>-2</sup>, sólo se observa un leve incremento de la degradación en todos los casos, indicando que el proceso está controlado por transferencia de masa de los intermedios persistentes hacia el ánodo. El exceso de corriente es consumido en las reacciones parásitas 1.7, 1.27, 1.34 y 4.1.



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

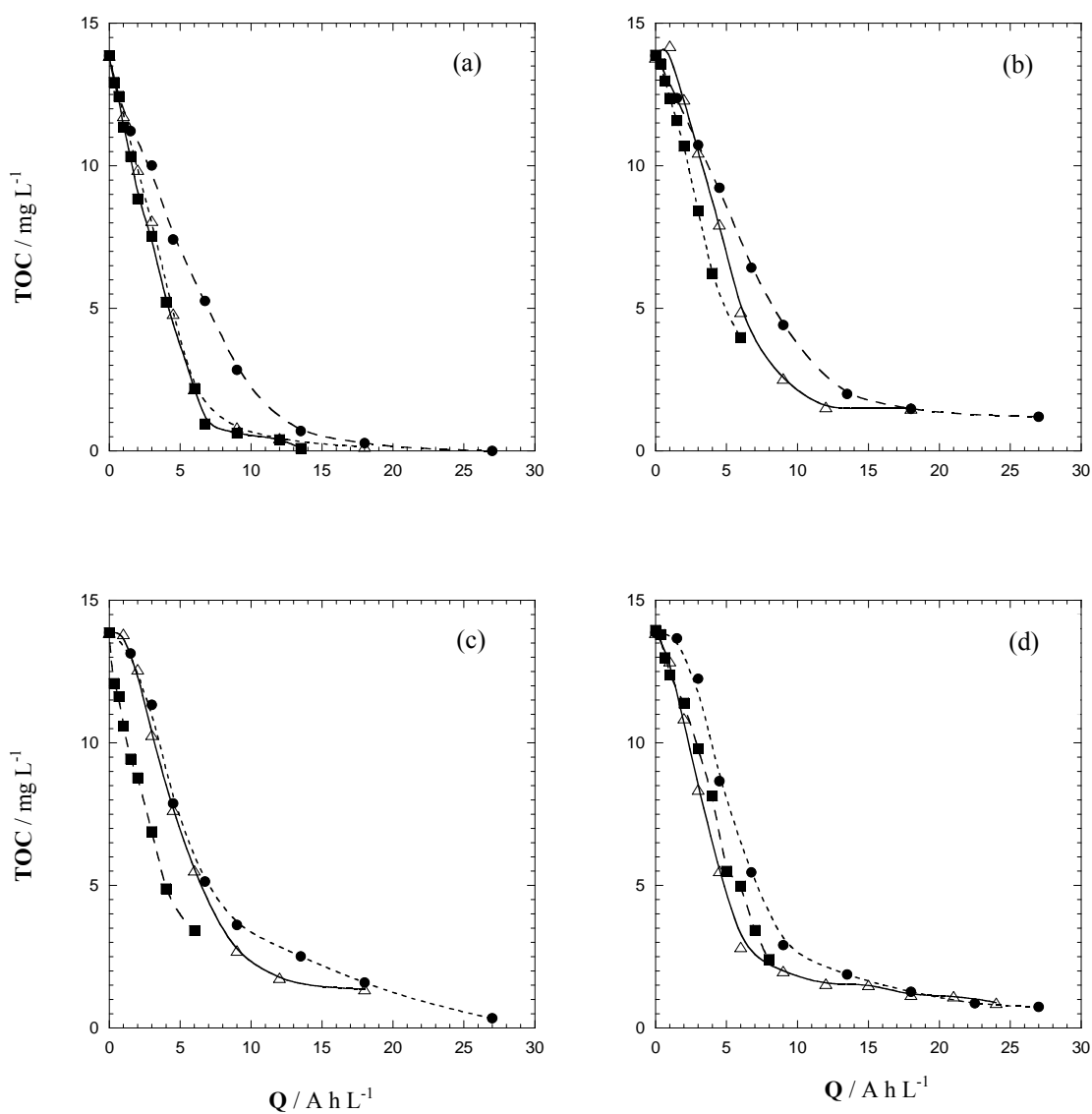


Figura 4.1- Descenso de TOC frente a la carga específica para una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina a pH = 3 y 35°C. (■) 33 mA cm<sup>-2</sup>, (△) 100 mA cm<sup>-2</sup>, (●) 150 mA cm<sup>-2</sup>. (a) OA-SS; (b) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (c) EF y (d) FEF.

### 4.1.2- Eficiencia de corriente de mineralización

Los valores de la eficiencia de corriente de mineralización (MCE en %) se han calculado según las ecuaciones 3.3 y 3.4.

Las curvas correspondientes a los ensayos a 100, 300 y 450 mA en función del tiempo, para los métodos de OA-SS, OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF se muestran en la figura 4.2.

En la degradación de la atrazina se alcanzan valores bajos de MCE por la lenta reacción de los intermedios con los oxidantes electrogenerados. Los valores máximos de MCE decrecen a medida que se incrementa la corriente de 100 a 300 y 450 mA. Esta tendencia concuerda con la formación de cantidades relativas menores de BDD( $\cdot$ OH) y  $\cdot$ OH a medida que se aumenta la corriente aplicada, debido a la aceleración de las reacciones parásitas (Panizza et al., *Chem. Rev.* 2009; Brillas et al., 2009; Marselli et al., 2003).

La existencia de un valor máximo de MCE es indicativa de la rápida conversión a CO<sub>2</sub> de algunos intermedios a tiempos cortos de electrólisis, mientras que se producen paralelamente otros intermedios persistentes, que se destruyen a tiempos más largos.

A partir de las conclusiones obtenidas en los puntos 4.1.1 y 4.1.2, el valor de corriente óptimo para la degradación de la atrazina se establece en 300 mA (valor que corresponde a una densidad de corriente de 100 mA cm<sup>-2</sup>) porque permite alcanzar altos grados de mineralización con eficiencias similares a las obtenidas a valores de corriente menores.

En el estudio del efecto del pH sobre el grado de mineralización, que se aborda en el apartado 4.1.3, se ha tomado este valor de corriente para todos los ensayos.



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

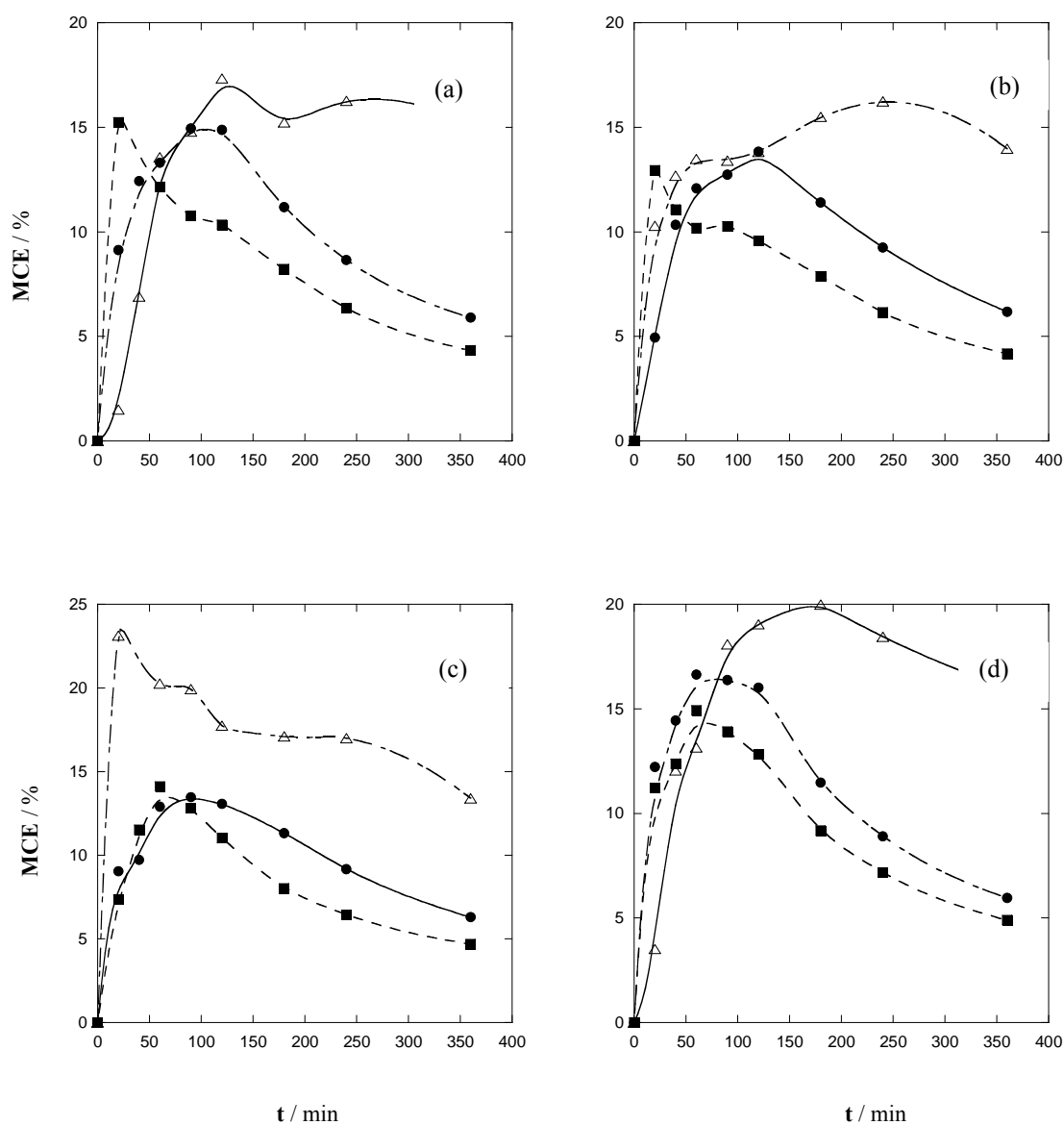


Figura 4.2- Eficiencia de corriente de mineralización para la degradación de 100 mL de disolución con  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina a pH 3.0,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  mediante (a) OA-SS, (b) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (c) EF y (d) FEF. Corriente: ( $\Delta$ ) 100 mA, ( $\bullet$ ) 300 mA y ( $\blacksquare$ ) 450 mA.

#### 4.1.3- Influencia del pH de la disolución

Se investigó el efecto del pH de la disolución en un rango de 2.0 a 6.0 para todos los procesos. Las disoluciones cuyo pH inicial era superior a 4 experimentaban un rápido descenso del pH durante la electrólisis, por lo cual se controló y reguló el pH mediante adición de NaOH 0.05 M. Los ensayos cuyo pH inicial era de 2.0 y 3.0 no precisaron reajuste de acidez durante la electrólisis. Los resultados de caída de TOC con la carga específica Q, se muestran en la figura 4.3.

En OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se puede observar el leve efecto que ejerce el pH en la degradación de la atrazina; las curvas de caída de TOC-Q para los valores de pH 2.0 y 3.0 son sólo ligeramente más pronunciadas que las obtenidas a pH 6.0, alcanzándose en todos los casos un 85% de mineralización para un valor de 12 A h L<sup>-1</sup> (240 min). Este comportamiento a pH 6.0 está asociado a la formación de intermedios que reaccionan más lentamente con los BDD(<sup>•</sup>OH).

Se ha observado el mismo comportamiento para los procesos OA-SS y EF pero existe una mayor influencia de esta variable en FEF, donde se aprecia una caída de TOC similar para los ensayos a pH 2.0 y 3.0, que se hace progresivamente menor a medida que el pH aumenta de 3.0 a 6.0. Esta tendencia se puede relacionar con la menor producción de <sup>•</sup>OH por la reacción de Fenton, cuyo máximo se encuentra a un pH de 2.8. A pesar de que el radical hidroxilo no es el reactivo limitante, la disminución en la cantidad de <sup>•</sup>OH generada al aumentar el pH, conlleva una menor producción de intermedios que pueden ser fotolizados, disminuyendo así el grado de mineralización del proceso. En FEF se alcanza alrededor del 93% de mineralización a 18 A h L<sup>-1</sup>, indicando así que un 7% de intermedios persistentes no se pueden degradar por este método.

A la vista de los resultados, se concluye que el pH óptimo para la degradación de la atrazina mediante EAOPs con ánodo de BDD, está entre 2.0 y 3.0.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

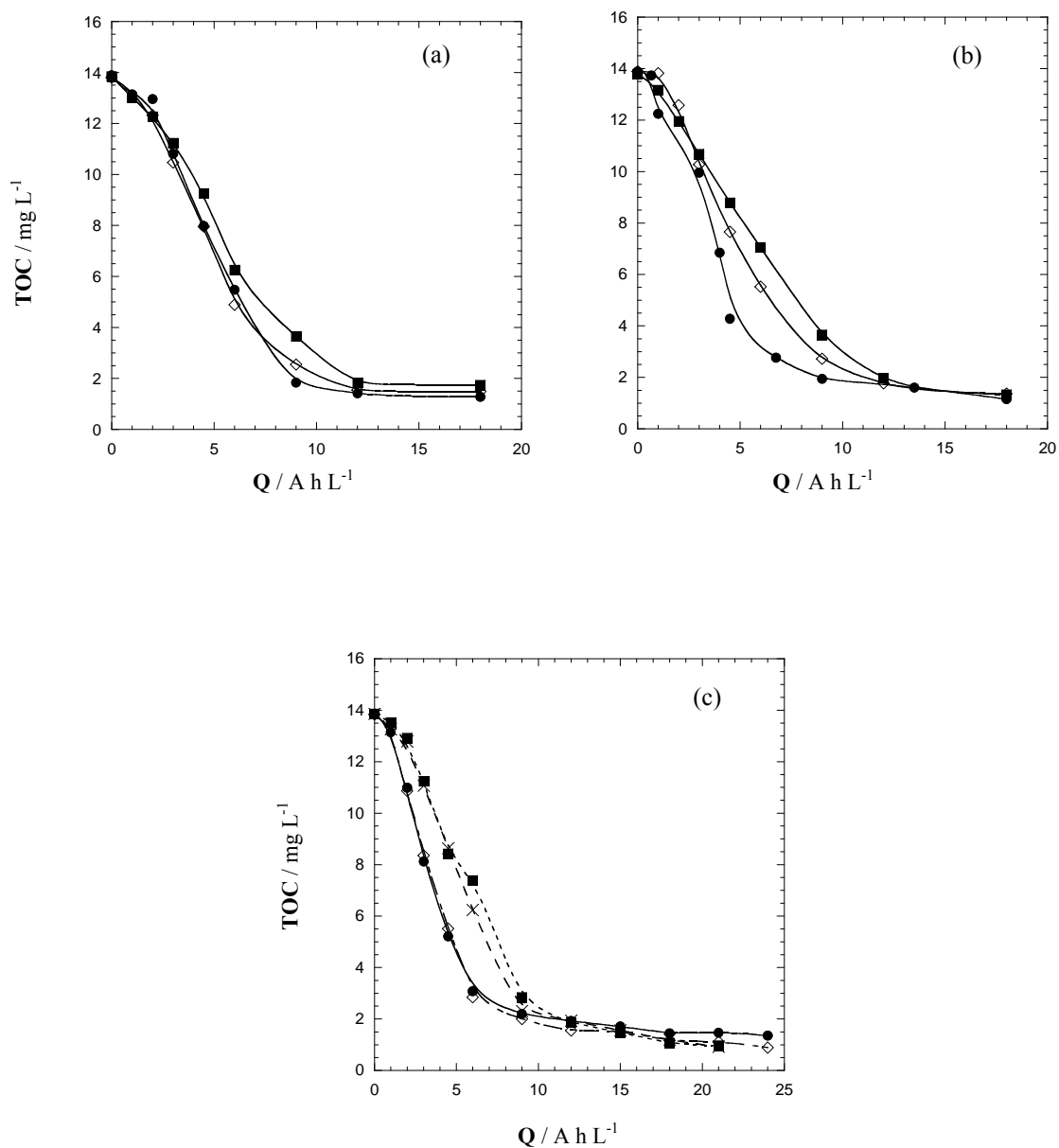


Figura 4.3- Descenso de TOC frente a la carga específica para una disolución con  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina a  $300 \text{ mA}$  y  $35^\circ\text{C}$ , para (a) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) EF y (c) FEF. (●) pH 2, (◇) pH 3, (×) pH 4 y (■) pH 6.

#### 4.1.4- Efecto del método de degradación empleado

Se ensayó la influencia del EAOP aplicado a la degradación de la atrazina, electrolizando durante 6 h disoluciones con  $30 \text{ mg L}^{-1}$  del herbicida a pH 3.0,  $35^\circ\text{C}$  y 300 mA. Los métodos empleados fueron OA-SS, OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEF y en la figura 4.4 se recogen los resultados de caída de TOC con la carga específica.

Se observa que en tales casos hay una gradual caída de TOC hasta las 4 h de tratamiento ( $12 \text{ AhL}^{-1}$ ) donde se alcanza un 90-92 % de mineralización de la atrazina, de forma que el 10% restante corresponderá a intermedios persistentes que no pueden ser destruidos por la acción de los oxidantes electrogenerados ni por transferencia electrónica directa en el ánodo ni, en OA-SS, por reducción electroquímica en el cátodo de acero.

Se evidencia que la capacidad degradativa sigue la secuencia:

$$\text{OA-H}_2\text{O}_2 \approx \text{EF} < \text{OA-SS} \approx \text{FEF}$$

Este comportamiento, inusual dada la bibliografía precedente, en compuestos aromáticos, ya se observó en el estudio del efecto de la intensidad aplicada. El comportamiento similar entre OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  y EF se podría atribuir a la naturaleza persistente de algunos intermedios, que se destruyen mediante BDD( $\cdot\text{OH}$ ), pero no por  $\cdot\text{OH}$  producidos en la reacción de Fenton, así como que exista una oxidación parcial de la atrazina y de sus intermedios en el ánodo por transferencia electrónica directa.

El hecho de que OA-SS sea ligeramente más efectivo que OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , tendría justificación si pensamos que se produce una reducción paralela de los intermedios generados en el cátodo de acero, generando especies que son más fácilmente destruidas en el ánodo mediante BDD( $\cdot\text{OH}$ ).

Por otro lado la superioridad que presenta el método FEF frente a EF y OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  se puede deber a la fotodescomposición adicional de algunos intermedios, lo cual aumenta la mineralización de la materia orgánica.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

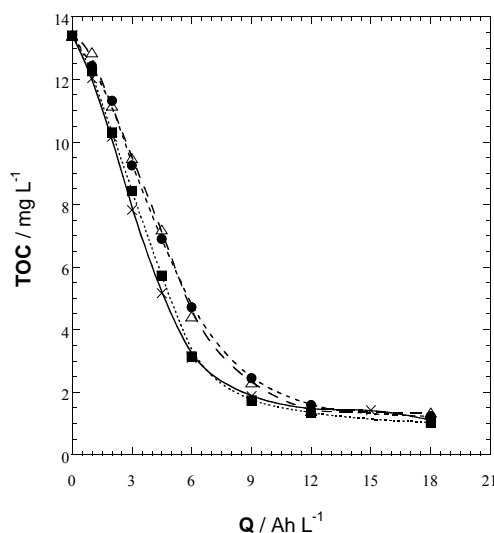


Figura 4.4- Descenso del TOC frente a la carga específica para la degradación de una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina de 30 mg L<sup>-1</sup> a pH 3.0, 300 mA y 35°C con ánodo de BDD. (■) OA-SS, (△) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (●) EF, (×) FEF.

### 4.1.5- Coste energético y porcentaje de mineralización

Se ha calculado el coste energético de la mineralización de la atrazina por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a 100, 300 y 450 mA de corriente, según la ecuación 3.7. Las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 y la tabla 4.1 recogen los resultados obtenidos y se comparan con los porcentajes de mineralización de la atrazina en las condiciones experimentales seleccionadas, que se indican en los pies de figura. En los ensayos a 100 mA se aprecia que el coste energético aumenta al pasar de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a EF y FEF, mientras que el porcentaje de mineralización obtenido es similar para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF (43%) y aumenta con FEF (61%). Para los ensayos a 300 mA, también se obtienen porcentajes de mineralización similares para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF (91%) y mayores para FEF (95%), mientras que el coste energético disminuye a medida que el método es más oxidante. A 450 mA se observa un porcentaje de mineralización similar para EF y FEF (97-98%) y ligeramente menor para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (92%), mientras que el coste energético es del mismo orden para los tres métodos.

En general se puede afirmar que los mayores porcentajes de mineralización se consiguen mediante EF y FEF a 450 mA, pero el coste energético se quintuplica al

pasar de 100 a 300 mA y se duplica de 300 a 450 mA, siendo los valores de coste a 450 mA prácticamente 10 veces los valores a 100 mA. Por tanto, el hecho de que los porcentajes de mineralización sean sensiblemente iguales a 300 y 450 mA y que el coste energético es mayor a 450 que a 300 mA, reafirma la selección del valor 300 mA como valor de corriente óptimo para la realización de los ensayos de degradación en celda de la atrazina.

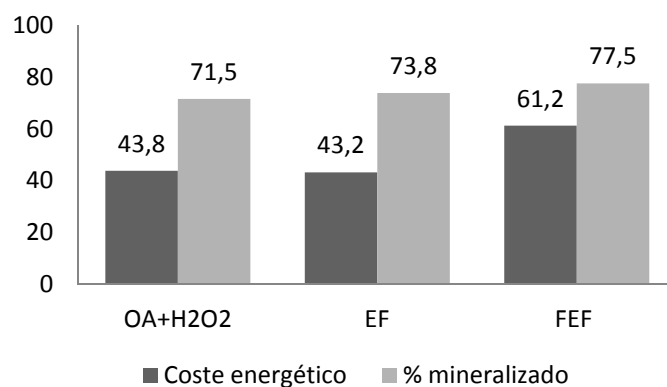


Figura 4.5- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos a las 6 horas de tratamiento para disoluciones de atrazina con 30 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 100 mA.

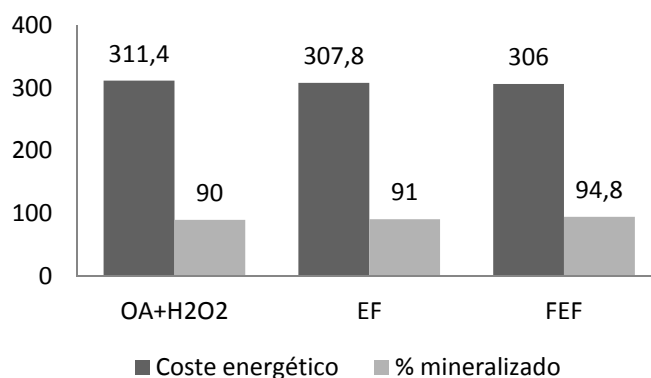


Figura 4.6- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos a las 6 horas de tratamiento para disoluciones de atrazina con 30 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 300 mA.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

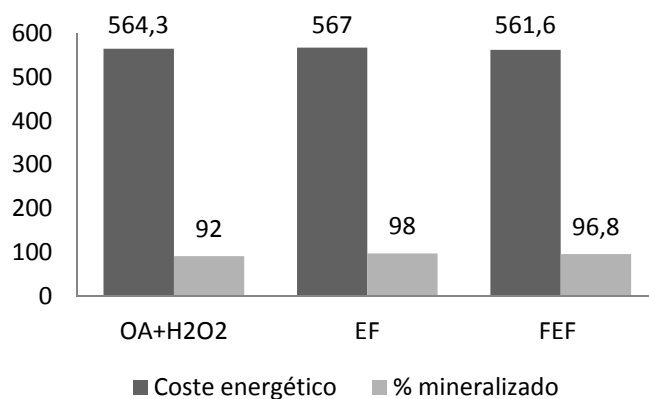


Figura 4.7- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos a las 6 horas de tratamiento para disoluciones de atrazina con 30 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 450 mA.

Método	I /mA	V/ V	E <sub>TM</sub> / kWh m <sup>-3</sup>	% mineralizado
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	7,3	<b>43,8</b>	<b>71,5</b>
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	17,3	<b>311,4</b>	<b>90</b>
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	450	20,9	<b>564,3</b>	<b>92</b>
EF	100	7,2	<b>43,2</b>	<b>73,8</b>
EF	300	17,1	<b>307,8</b>	<b>91</b>
EF	450	21	<b>567</b>	<b>98</b>
FEF	100	10,2	<b>61,2</b>	<b>77,5</b>
FEF	300	17	<b>306</b>	<b>94,8</b>
FEF	450	20,8	<b>561,6</b>	<b>96,8</b>

Tabla 4.1- Costes energéticos y porcentajes mineralizados a las 6 horas de tratamiento por los diferentes métodos ensayados para la degradación de 100 mL de disolución de atrazina de 30 mg L<sup>-1</sup> a pH 3.0 y 35°C.

#### 4.1.6- Cinética de degradación de la atrazina

La cinética de degradación del herbicida atrazina fue seguida mediante análisis por HPLC en fase reversa. La atrazina muestra, en las condiciones especificadas en el capítulo 3, un pico bien definido a un tiempo de retención de 7.4 minutos, en las condiciones experimentales especificadas en el capítulo 3. Se estudió el proceso para los diferentes métodos y en diferentes condiciones de corriente aplicada. Los resultados se muestran en las figuras 4.8 y 4.9.

La figura 4.8 (a) muestra una similar caída de la concentración de atrazina para OA-SS y OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 100 mA y pH 3.0, que no desaparece de la disolución hasta los 100 minutos de electrólisis, debido a que el compuesto sólo es atacado por BDD(<sup>•</sup>OH) generados por la reacción 1.6. Para los ensayos de EF y FEF se observa en la misma figura una caída más rápida de la concentración de atrazina, que desaparece en 40 minutos de electrólisis, debido a la presencia de <sup>•</sup>OH generados por la reacción de Fenton 1.21. La similitud entre los métodos EF y FEF en el comportamiento cinético evidencia la poca participación de la reacción fotocatalítica 1.39 en la generación de <sup>•</sup>OH y este hecho explicaría que la atrazina no se fotoliza directamente por radiación UVA, como se comprobó experimentalmente.

Los resultados cinéticos concentración-tiempo de reacción se ajustaron a ecuaciones integradas de velocidad de distintos órdenes cinéticos y se obtuvieron buenas correlaciones cuando la caída de concentración con el tiempo se ajustó a una reacción de pseudo primer orden.

En lo relativo a las constantes cinéticas experimentales obtenidas, se muestran los resultados en la tabla 4.2. Se observa que las constantes cinéticas para OA-SS y OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tienen valores del mismo orden, lo que avala que existe una producción constante de BDD(<sup>•</sup>OH) por la reacción 1.6. La constante cinética para los métodos de EF y FEF es 3.6 veces la obtenida en OA-SS, indicando que la atrazina reacciona más rápidamente con los <sup>•</sup>OH generados en la reacción de Fenton 1.21.

Se ha investigado la influencia de la corriente aplicada en el valor de la constante cinética en OA-SS, de forma que al verse acelerada la degradación del compuesto



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

a medida que la intensidad de corriente aplicada aumenta, también se ven incrementados los valores de las constantes cinéticas correspondientes.

Se observa, tabla 4.2, que la constante de velocidad al pasar de 100 mA a 300 y 450 mA aumenta 4.4 y 7.6 veces respectivamente, mientras que el incremento de la intensidad es sólo de 4 y 4.5 veces respectivamente. Este hecho sugiere la existencia de una reducción electroquímica de la atrazina en el cátodo de acero, que se favorece con el aumento de la intensidad de corriente aplicada, tal y como se puede evidenciar en la figura 4.4: si comparamos OA-SS con OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se muestra para éste último método una menor disminución del TOC a 300 mA.

Método	Intensidad / mA	pH	k / s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
OA-SS	100	3	6.44×10 <sup>-4</sup>	0.988
OA-SS	300	3	2.8×10 <sup>-3</sup>	0.981
OA-SS	450	3	4.9×10 <sup>-3</sup>	0.982
OA-SS	100	12	1.87×10 <sup>-4</sup>	0.983
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	3	6.13×10 <sup>-4</sup>	0.980
EF	100	3	2.3×10 <sup>-3</sup>	0.993
FEF	100	3	2.2×10 <sup>-3</sup>	0.996

Tabla 4.2- Constantes cinéticas obtenidas para la degradación de la atrazina suponiendo un pseudo primer orden de reacción.

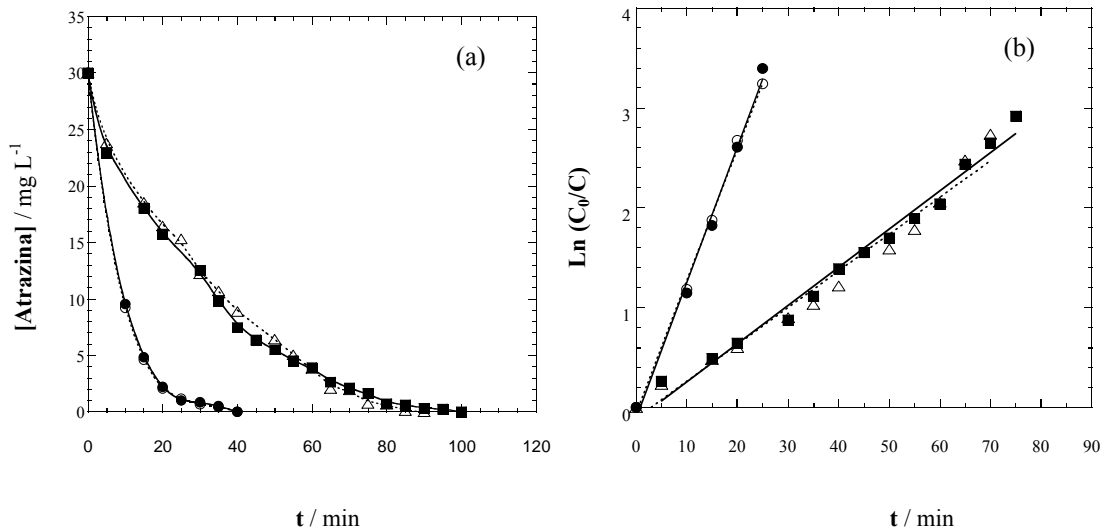


Figura 4.8- Disminución de la concentración de atrazina para la electrólisis de 100 mL de una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina a pH 3.0, 100 mA y 35°C. (a) (■) OA-SS, (△) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (●) EF, (○) FEF. (b) Análisis cinético de los ensayos de (a) suponiendo una reacción de desaparición de pseudo primer orden.

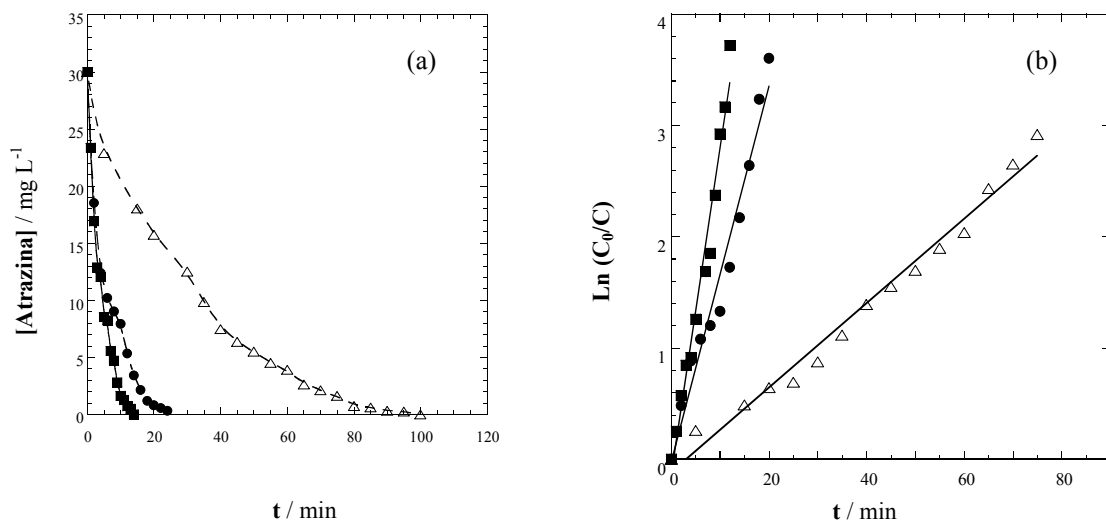


Figura 4.9- Disminución de la concentración de atrazina para la electrólisis de 100 mL de una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina a pH 3.0, mediante OA-SS y 35°C. (a) (△) 100 mA, (●) 300 mA y (■) 450 mA. (b) Análisis cinético de los ensayos de (a) suponiendo una reacción de desaparición de pseudo primer orden.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.1.7- Intermedios heteroaromáticos

Los compuestos heteroaromáticos derivados de la atrazina pueden provenir de la reacción del radical hidroxilo con la molécula de herbicida a través de reacciones de desalquilación, desaminación e hidroxilación, dando derivados como la desetil atrazina, desisopropil atrazina, desetil desisopropil atrazina, desetil desisopropil-2-hidroxiatrazina y ácido cianúrico. Se investigó la presencia de todos estos posibles derivados mediante HPLC en fase reversa y se detectaron desetil atrazina ( $t_R = 3.1$  min), desetil desisopropil atrazina ( $t_R = 2.1$  min) y ácido cianúrico ( $t_R = 1.8$  min). Las concentraciones de estos intermedios se realizó mediante calibrado con disoluciones patrón de los compuestos puros.

En la figura 4.10 se observa la evolución del ácido cianúrico para OA-SS. Este compuesto es el más persistente de los detectados en la degradación de la atrazina, porque no puede ser destruido mediante  $\cdot\text{OH}$  en AOPs (Nélieu et al., 2000; Pelizzetti et al., 1990; Minero et al., 1996; McMurray et al., 2006; Hincapié et al., 2006; Zhang et al., 2007; Beltrán et al., 1993; De Laat et al., 1999; Arnold et al., 1995; Lapertot et al., 2007). Sin embargo otros autores como Polcaro et al. (Polcaro et al., 2005) han demostrado que se puede mineralizar el ácido cianúrico mediante OA-SS, hecho que podemos corroborar con estos resultados experimentales.

Tal y como se muestra en la figura 4.10, la concentración de ácido cianúrico para la degradación mediante OA-SS a 100 mA, alcanza un máximo de  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$  entre 240 y 360 minutos, y a las 9 horas de electrólisis su concentración es de  $0.4 \text{ mg L}^{-1}$ . Cuando el ensayo se realiza a intensidades de corriente mayores, de 300 y 450 mA, el compuesto desaparece totalmente después de haber alcanzado un máximo de  $2.0 \text{ mg L}^{-1}$  para 300 mA y de  $3.9 \text{ mg L}^{-1}$  para 450 mA, ambos a los 60 minutos de electrólisis. La mayor acumulación de ácido cianúrico obtenida a medida que aumenta la intensidad de corriente aplicada, se debe a una destrucción más rápida tanto de la atrazina como de otros compuestos precursores del ácido cianúrico, debido a una mayor producción de BDD( $\cdot\text{OH}$ ) por la reacción 1.6. La permanencia del ácido cianúrico al final de la electrólisis a 100 mA es por tanto indicativa de que una más lenta desaparición de los intermedios no permite la total conversión a ácido

cianúrico. Este hecho se ve corroborado por los ensayos de EF y FEF a 100 mA, que se muestran en las figuras 4.11 y 4.12. Con EF el ácido cianúrico alcanza a los 90 minutos de electrólisis y a 100 mA un máximo de  $4.6 \text{ mg L}^{-1}$  para desaparecer a las 9 horas de ensayo. En FEF en cambio presenta un máximo de  $0.4 \text{ mg L}^{-1}$  a las 3 horas de ensayo para acabar desapareciendo también a las 9 horas, como en EF. Mediante estos dos métodos se encuentra en el medio la presencia de  $\bullet\text{OH}$  generados mediante la reacción de Fenton 1.21, acelerando la acumulación de ácido cianúrico, que reacciona más lentamente con BDD( $\bullet\text{OH}$ ). Este efecto es menos significativo en FEF, donde la fotólisis de los intermedios por la luz UVA, conlleva una menor acumulación de ácido cianúrico.

El intermedio desetil atrazina aparece en OA-SS a 100 mA en una cantidad inferior a  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$ , lo cual es de esperar si se forma a la misma velocidad que se destruye al reaccionar con BDD( $\bullet\text{OH}$ ). En cambio en EF a 100 mA (figura 4.11) se acumulan hasta  $1.4 \text{ mg L}^{-1}$  a los 90 minutos y desaparece totalmente a las 4 horas de experimento. En FEF a la misma intensidad (figura 4.12) este intermedio se acumula hasta los  $2.9 \text{ mg L}^{-1}$  a los 60 minutos, desapareciendo a las 3 horas. Este comportamiento evidencia la sinergia existente entre  $\bullet\text{OH}$  y UVA en FEF, siendo mayor el poder degradativo de este método que el de EF.

Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos para los intermedios de degradación de la atrazina, se propone la secuencia de reacción de la figura 4.13 para la mineralización del herbicida mediante EAOPs.

Los principales oxidantes responsables de la degradación son BDD( $\bullet\text{OH}$ ) en OA y  $\bullet\text{OH}$  en EF y FEF, que convierten la atrazina en desetil atrazina, desetil desisopropil atrazina y el ácido cianúrico.

Se ha detectado y cuantificado la formación de iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  durante la degradación, aspecto que se discute en la siguiente sección.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

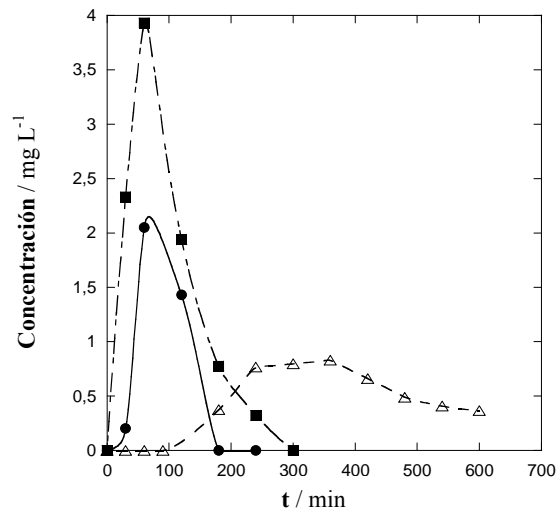


Figura 4.10- Evolución de ácido cianúrico durante la degradación de 100 mL de una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina a pH 3.0 y 35°C mediante OA-SS. (△) 100 mA, (●) 300 mA y (■) 450 mA.

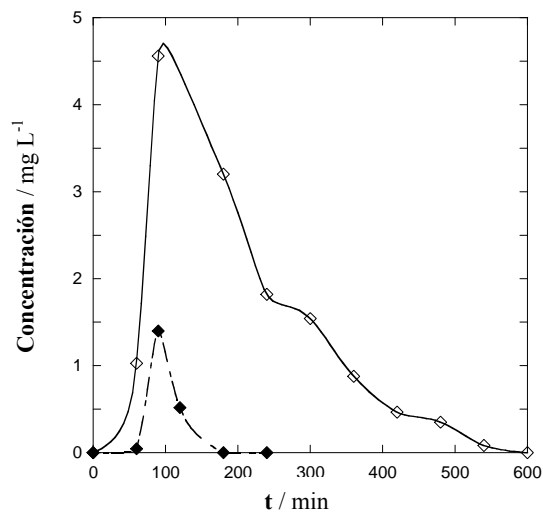


Figura 4.11- Evolución intermedios heteroaromáticos durante la degradación de 100 mL de una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina a pH 3.0, 100 mA y 35°C mediante EF. (◇) ácido cianúrico, (◆) DEAT.

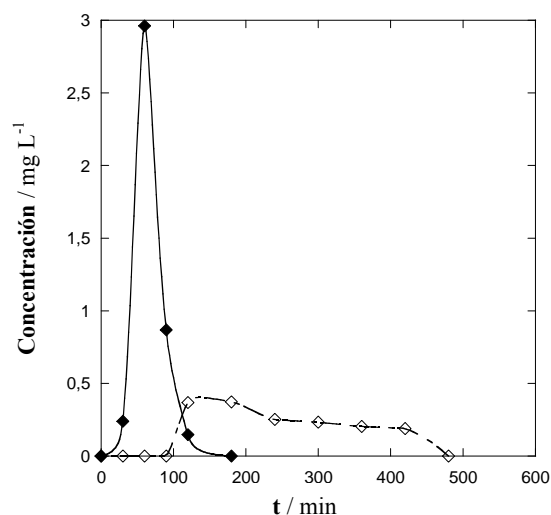


Figura 4.12- Evolución intermediarios heteroaromáticos durante la degradación de 100 mL de una disolución con 30 mg L<sup>-1</sup> de atrazina a pH 3.0, 100 mA y 35°C mediante FEF. (◇) ácido cianúrico, (◆) DEAT.

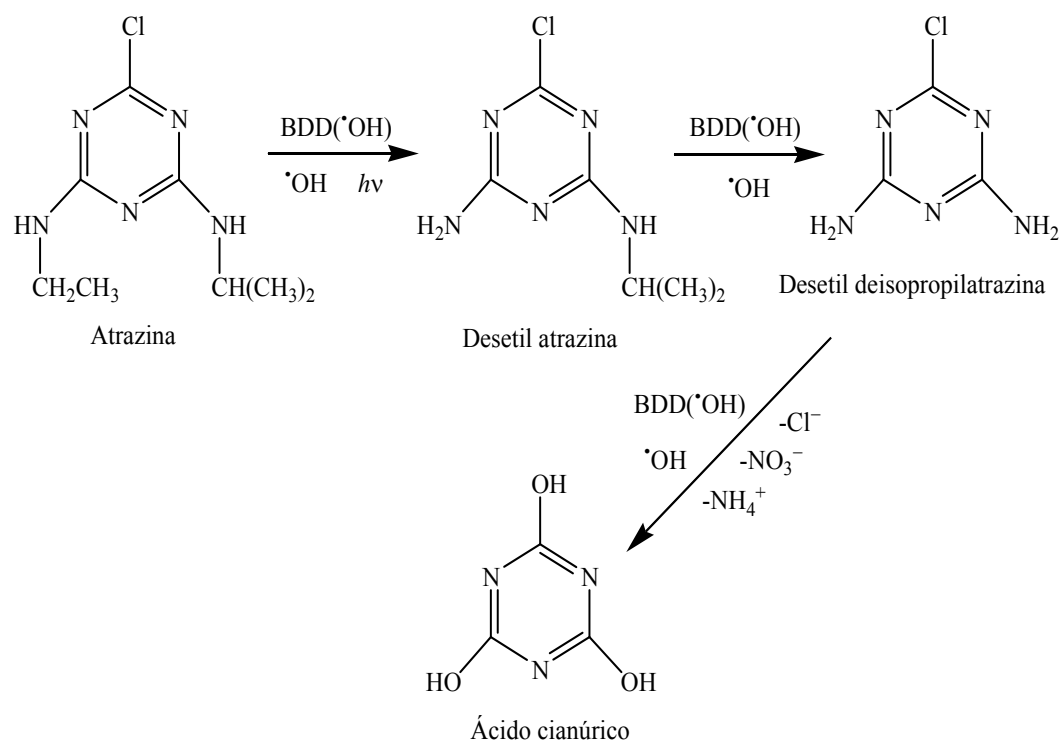


Figura 4.13- Secuencia de reacción propuesta para la degradación de la atrazina mediante EAOPs con ánodo de BDD.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.1.8- Ácidos carboxílicos e iones inorgánicos

Se investigó la formación de ácidos carboxílicos en la mineralización de la atrazina para todos los métodos de degradación, mediante cromatografía de exclusión iónica, pero no se detectó pico alguno para los ensayos de OA-SS y OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo cual sugiere que el BDD(<sup>•</sup>OH) es capaz de destruir ácidos carboxílicos de cadena corta, a la misma velocidad a la que se forman, debido a la lenta degradación de los intermedios aromáticos con estos métodos (Panizza et al., *Chem. Rev.* 2009; Brillas et al., 2009; Cañizares et al., 2003; Cañizares et al., 2008).

Para los ensayos realizados mediante EF y FEF se detectó la presencia de los ácidos oxálico, oxámico y fórmico, debido a una reacción más rápida entre los intermedios aromáticos y <sup>•</sup>OH, generando ácidos carboxílicos que se acumulan porque son más lentamente destruidos por BDD(<sup>•</sup>OH) y <sup>•</sup>OH.

El ácido oxálico (COOH-COOH) se forma por la oxidación de los grupos alifáticos etilo e isopropilo de la atrazina, que se pierden durante las reacciones de desalquilación del compuesto, tal y como se observa en la figura 4.13, dando lugar a la formación de la desetil atrazina y la desetil desisopropil atrazina.

El ácido oxámico (COOH-CO(NH<sub>2</sub>)) aparece por la oxidación del grupo etilamino liberado en la reacción de desaminación.

El ácido fórmico (HCOOH) resulta de la oxidación de cualquiera de los átomos de carbono de la molécula, incluidos los del anillo heteroaromático.

En la figura 4.14 se observa la evolución de los tres ácidos carboxílicos detectados para EF y FEF. El ácido fórmico se acumula hasta los 10.6 mg L<sup>-1</sup> a las 2 horas de experimento para EF mientras que alcanza una concentración máxima de 5.9 mg L<sup>-1</sup> a las 5 horas con FEF, para acabar prácticamente desapareciendo en ambos casos a las 9 horas de tratamiento.

Los ácidos oxálico y oxámico se acumulan en mucha menor concentración, con máximos de 1.26 y 0.19 mg L<sup>-1</sup> respectivamente en EF y de 0.13 y 0.06 mg L<sup>-1</sup> en FEF. Las bajas concentraciones de estos ácidos demuestra el efecto sinérgico de la luz UVA durante la degradación y que la desaparición del ácido oxálico se debe a la fotólisis rápida de los compuestos Fe(III)-oxalato formados (Zuo et al., 1992).

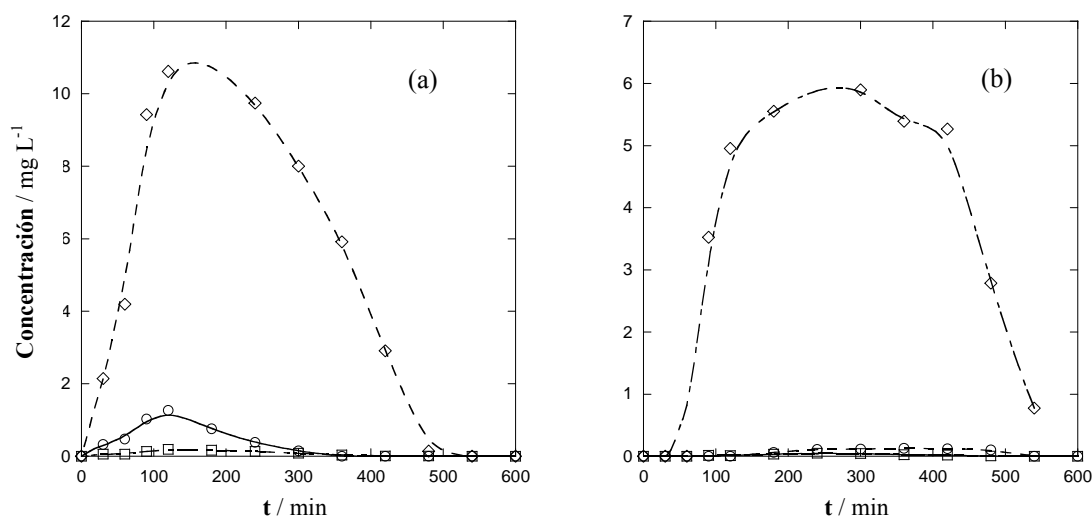


Figura 4.14- Evolución de ácidos carboxílicos generados durante el tratamiento de 100 mL de una disolución con  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina a pH 3.0, 100 mA y  $35^\circ\text{C}$  mediante (a) EF y (b) FEF. ( $\diamond$ ) ácido fórmico, ( $\circ$ ) ácido oxálico y ( $\square$ ) ácido oxámico.

Se investigó la presencia de iones inorgánicos en las condiciones de pH 3.0 y 300 mA mediante cromatografía iónica para la degradación de la atrazina mediante EAOPs. Se detectó la presencia de  $\text{Cl}^-$  en los ensayos de OA-SS, EF y FEF, tal como se indica en la figura 4.15. En todos los métodos se observa que el ión es inestable y desaparece de la disolución, por oxidación a  $\text{Cl}_2$  con BDD( $\cdot\text{OH}$ ) (Ferro et al. 2000). Sin embargo se observa mayor acumulación de este ión para EF y FEF si se compara con OA-SS, indicando que con  $\cdot\text{OH}$  tienen lugar reacciones más rápidas de dechloración de los intermedios aromáticos.

El nitrógeno inicial de la molécula de atrazina se transforma en  $\text{NO}_3^-$  y en  $\text{NH}_4^+$ , aunque este último en menor medida. En las figuras 4.16 y 4.17 se puede observar la influencia del método aplicado, de manera que existe un grado de acumulación similar para EF y FEF, con valores de  $30.0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{NO}_3^-$  y de  $4.0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$ , mientras que se alcanzan acumulaciones menores para OA-SS, del orden de  $17.3 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{NO}_3^-$  y  $3.0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$ .

El grado de conversión del nitrógeno inicial alcanza un valor del 64% mediante OA-SS, mientras que para EF y FEF la conversión es de prácticamente del 100%.



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para los métodos basados en la reacción de Fenton, se puede concluir que la mineralización de los intermedios heteroaromáticos es completa mediante la acción conjunta de BDD( $\bullet\text{OH}$ ) y  $\bullet\text{OH}$ , mientras que para la oxidación anódica, la acción del BDD( $\bullet\text{OH}$ ) es insuficiente para eliminar completamente la presencia de compuestos de nitrógeno, generándose en este último caso especies volátiles  $\text{N}_x\text{O}_y$ , que son liberadas a la atmósfera.

Para EF y FEF se alcanza un 32 % de conversión a  $\text{NH}_4^+$  y un 68% de conversión a  $\text{NO}_3^-$ , mientras que para OA-SS se llega a un 40% de  $\text{NO}_3^-$  y un 24% de  $\text{NH}_4^+$ .

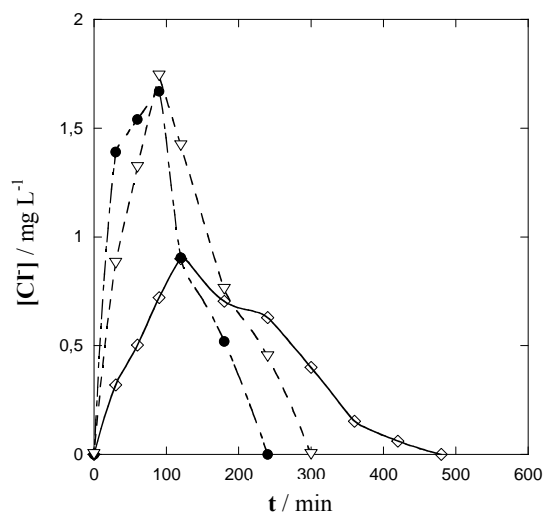


Figura 4.15- Evolución de  $\text{Cl}^-$  para la degradación de 100 mL de una disolución con  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina a pH 3.0, 300 mA y  $35^\circ\text{C}$ . ( $\diamond$ ) OA-SS, ( $\bullet$ ) EF y ( $\nabla$ ) FEF.

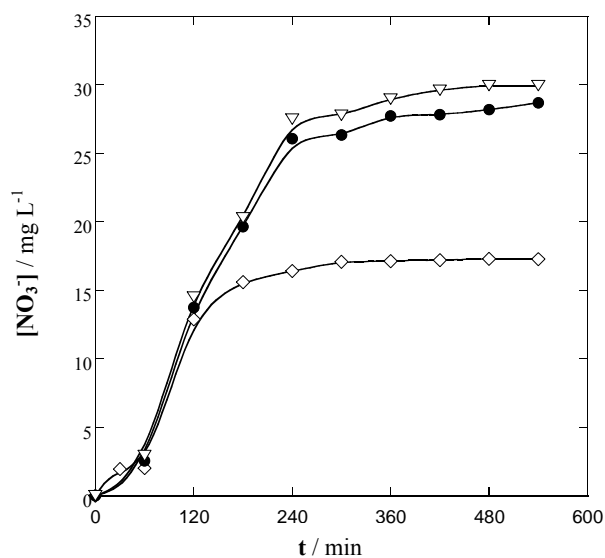


Figura 4.16- Evolución de  $\text{NO}_3^-$  para la degradación de 100 mL de una disolución con  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina a pH 3.0, 300 mA y  $35^\circ\text{C}$ . ( $\diamond$ ) OA-SS, ( $\bullet$ ) EF y ( $\nabla$ ) FEF.

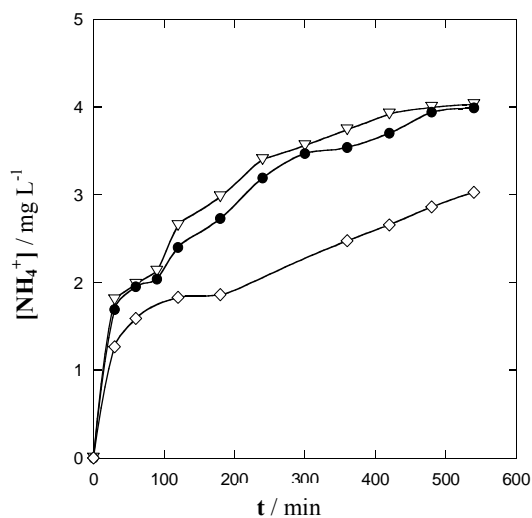


Figura 4.17- Evolución de  $\text{NH}_4^+$  para la degradación de 100 mL de una disolución con  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina a pH 3.0, 300 mA y  $35^\circ\text{C}$ . ( $\diamond$ ) OA-SS, ( $\bullet$ ) EF y ( $\nabla$ ) FEF.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.2- Estudio de la degradación electroquímica de la desmetrina mediante procesos de oxidación avanzada con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno

En este apartado se presentan los resultados y las conclusiones obtenidas del estudio de degradación del herbicida desmetrina mediante EAOPs, como la oxidación anódica con electrogeneración de peróxido de hidrógeno (OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton (FEF). Las condiciones experimentales utilizadas son las mismas que se emplearon con la atrazina, es decir, la electrólisis se llevó a cabo en celda abierta no dividida de 150 mL, con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno.

Se ha estudiado el efecto de la corriente aplicada, del pH y de la concentración del herbicida, su cinética de degradación y se han identificado y seguido los intermedios formados durante el proceso de mineralización electroquímica, a partir de lo cual se propone un esquema degradativo de la desmetrina por EAOPs.

#### 4.2.1- Efecto del método de degradación empleado

En primer lugar se abordó el estudio del efecto que el método degradativo empleado producía en la mineralización de la desmetrina, para ello se electrolizaron disoluciones con 110 mg L<sup>-1</sup> del compuesto a pH 3.0, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M como electrolito de fondo, a 300 mA de corriente y 35°C. En la figura 4.18 se muestran las curvas de caída de TOC para los diferentes métodos, observándose que el poder relativo de oxidación aumenta en la secuencia OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < EF < FEF. La lenta caída de TOC en OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70% de mineralización a los 240 minutos de electrólisis, indica la baja reactividad de la desmetrina y/o de sus derivados orgánicos con BDD(•OH), mientras que el notable aumento de la velocidad de mineralización en EF y FEF, 88 y 95% respectivamente de mineralización al mismo tiempo de electrólisis, es atribuible a la rápida degradación paralela que se produce con •OH. Es destacable que a tiempos altos de electrólisis la caída de TOC en EF se frena más que en FEF, como también se observó con la atrazina. Estos resultados confirman que el efecto sinérgico de la radiación UVA provoca la

destrucción de algunos intermedios resistentes que no desaparecen ni con OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ni con EF. (Skoumal et al., 2009).

Se ha calculado la eficiencia de corriente de mineralización para los tres métodos según las ecuaciones 3.3 y 3.5, las curvas correspondientes se muestran en la figura 4.19.

La secuencia que siguen estas curvas es congruente con las curvas de caída de TOC con el tiempo de electrólisis, de modo que se obtiene mayor MCE para el método de FEF, que alcanza un valor del 11% a los 120 min de ensayo, un 9% para EF a los 120 min y un 8% para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> también a los 120 min de electrólisis. Este resultado es el esperado, teniendo en cuenta la capacidad degradativa de los tres métodos. La existencia de un máximo en todos los casos, se puede justificar por la conversión rápida de algunos intermedios a CO<sub>2</sub>, a tiempos cortos de electrólisis, mientras que otros intermedios persistentes desaparecen más lentamente del medio. La caída de la eficiencia a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, se debe a la disminución en el medio de la concentración de materia orgánica (Panizza et al., *Chem. Rev.* 2009)

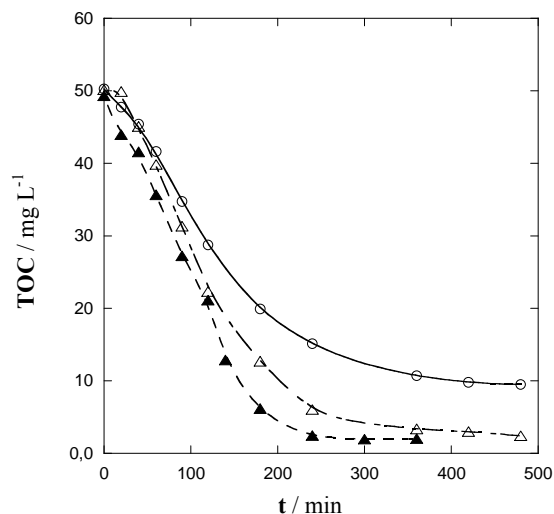


Figura 4.18- Disminución del TOC frente al tiempo para 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> desmetrina a pH 3.0, 35°C y 300 mA, usando un ánodo de BDD y un cátodo de difusión de oxígeno. (○) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (△) EF y (▲) FEF.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

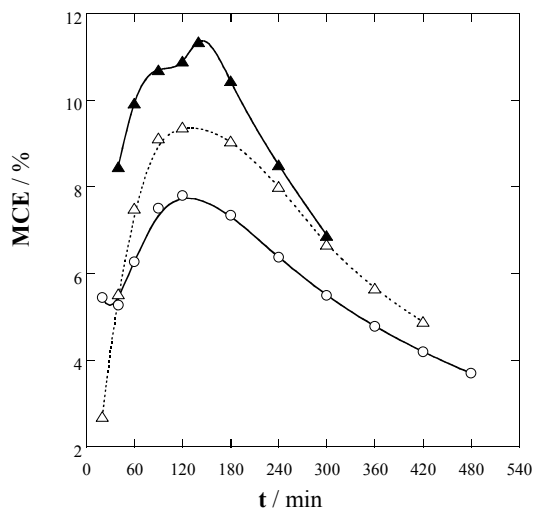


Figura 4.19- % MCE frente al tiempo para 100 mL disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> desmetrina a pH 3.0, 35°C y 300 mA, usando un ánodo de BDD y un cátodo de difusión de oxígeno. (○) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (△) EF y (▲) FEF.

### 4.2.2- Efecto de la corriente aplicada en la degradación de la desmetrina

El efecto de la intensidad de corriente se ensayó aplicando 100, 300 y 450 mA a disoluciones con 110 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina a pH 3.0, que fueron electrolizadas por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF. En la tabla 4.3 se recogen los porcentajes de mineralización a los 180 y 480 minutos de tratamiento.

A 100 mA el grado de mineralización aumenta al pasar de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a EF y FEF. Estos resultados indican que en EF y FEF, la oxidación mediante •OH y luz UVA representa un 10% más a las 3 h y un 20% a las 8 h que la oxidación mediante BDD(•OH), siendo esta última especie, por tanto, el principal agente oxidante. Al aumentar la intensidad a 300 mA, el incremento de porcentaje de TOC mineralizado al pasar de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a EF y FEF supone entre un 18 y 20% a las 3 h y un 15% a las 8h de tratamiento. A 450 mA, el incremento de TOC al pasar de oxidación anódica a métodos Fenton es del 20% a las 3 h y del 15-18% a las 8 h de tratamiento.

Los incrementos en los porcentajes mineralizados con la corriente aplicada se deben, por un lado, a la mayor producción de BDD(•OH) al aumentar la corriente aplicada, según la reacción 1.6, y por otro lado a una mayor producción de •OH

debido a un incremento con la corriente de la concentración generada de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , según la reacción de Fenton 1.21. Este resultado es coherente con las conclusiones de otros autores (Sirés et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2007; Skoumal et al., 2008). Sin embargo, a 450 mA no existe un incremento notable de mineralización respecto a la de 300 mA en todos los métodos, lo cual sugiere que a corriente superiores a 300 mA los radicales hidroxilo generados se invierten en reacciones parásitas no oxidantes, como las reacciones 1.7, 1.27, 1.34 y 4.1. (Marselli et al., 2003; Diagne et al., 2007).

Además, los BDD( $\cdot\text{OH}$ ) generados a corrientes elevadas se pueden reducir dando lugar a especies con menor poder oxidante, como el peroxidisulfato a partir del sulfato utilizado como electrolito de fondo, u ozono, correspondientes a las reacciones 4.2 y 4.3:



(Flox et al. 2005)

% TOC mineralizado						
t / min	180			480		
I / mA	100	300	450	100	300	450
OA- $\text{H}_2\text{O}_2$	27	60	68	65	81	81
EF	36	78	88	83	95	95.6
FEF	38	88	89	80	96	98

Tabla 4.3- Porcentaje de TOC mineralizado al electrolizar 100 mL disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  desmetrina a pH 3.0,  $35^\circ\text{C}$  con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno.

En la figura 4.20 se comprueba que estos resultados son extensivos a cualquier tiempo de electrólisis. La importancia de las reacciones parásitas en la degradación de la desmetrina viene avalada al comparar la caída de TOC con la carga específica,  $Q$ , a las tres intensidades ensayadas, que se recoge en la figura 4.21.

Se observa que el descenso de TOC decae al aumentar la intensidad de corriente, es decir, sigue la secuencia  $100 \text{ mA} > 300 \text{ mA} > 450 \text{ mA}$ , lo que parece indicar que el aumento de la intensidad conlleva un mayor consumo de carga específica en las reacciones parásitas. Este hecho, justificaría además la caída de la eficiencia de

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

corriente de mineralización, que se muestra en la figura 4.22, al aumentar la intensidad de corriente. En la misma figura 4.22 se observa que la eficiencia cae bruscamente una vez alcanzado su valor máximo a las tres intensidades ensayadas, como corresponde a la disminución de materia orgánica y a la generación de intermedios resistentes que favorecen las reacciones parásitas.

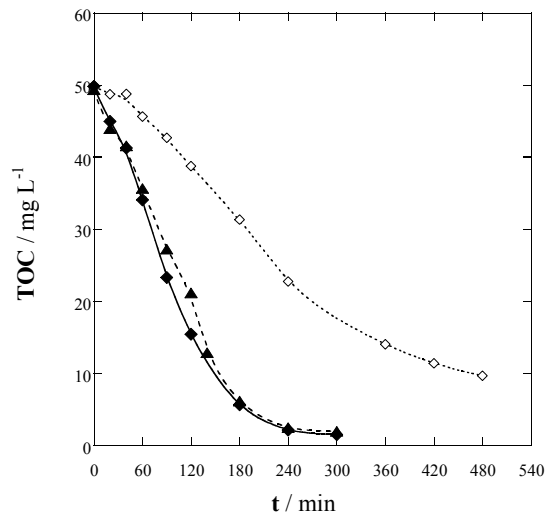


Figura 4.20- Efecto de la corriente aplicada en la degradación de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina por FEF con Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM a pH 3.0 y 35°C. TOC vs t. (◇) 100 mA, (▲) 300 mA y (◆) 450 mA.

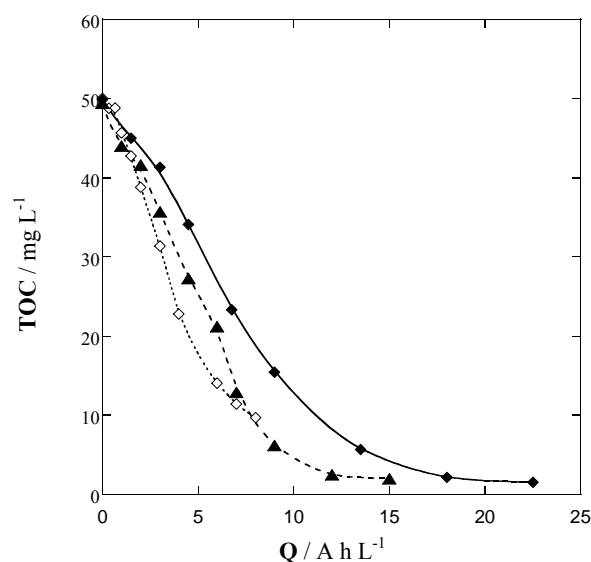


Figura 4.21- Efecto de la corriente aplicada en la degradación de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de desmetrina por FEF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  a pH 3.0 y  $35^\circ\text{C}$ . TOC vs Q. ( $\diamond$ ) 100 mA, ( $\blacktriangle$ ) 300 mA y ( $\blacklozenge$ ) 450 mA.

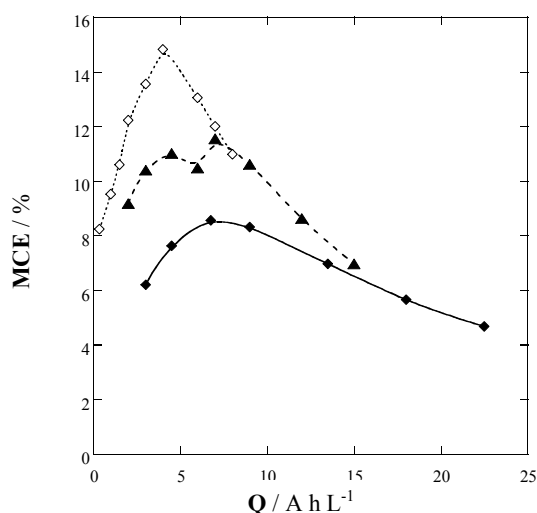


Figura 4.22- Eficiencia de corriente de mineralización frente a la carga específica para el tratamiento de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de desmetrina por FEF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  a pH 3.0 y  $35^\circ\text{C}$ . ( $\diamond$ ) 100 mA, ( $\blacktriangle$ ) 300 mA y ( $\blacklozenge$ ) 450 mA.

A partir de los resultados obtenidos en este apartado, se seleccionó el valor de intensidad de 300 mA para la investigación del efecto del pH en la degradación de la desmetrina, que se trata en el apartado 4.2.3.



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.2.3- Efecto del pH

Con la finalidad de averiguar cuál es el efecto del pH del medio en el proceso de mineralización de la desmetrina, se realizaron ensayos para los métodos de EF y FEF en un rango de pH de 2.0 a 6.0 y 300 mA de intensidad. Aquellas disoluciones en las que el pH inicial era superior a 4.0, sufrían una rápida acidificación durante la electrólisis, por lo cual se tuvo que ajustar el pH de forma constante mediante la adición de una disolución de NaOH 0.05 M. En cambio, para aquellas disoluciones cuyo pH inicial era de 2.0 o 3.0 no fue necesario el reajuste de pH de forma regular.

En la tabla 4.4 se presentan los resultados más relevantes del % TOC mineralizado a distintos valores de pH. El proceso FEF es el que consigue mayores porcentajes de mineralización a los tres valores de pH y un aumento del pH conlleva un menor grado de mineralización. Esta tendencia se refleja en la figura 4.23 donde se ha representado la caída de TOC frente al tiempo para FEF a valores de pH de 2.0, 3.0, 4.0 y 6.0.

Es de destacar que aún cuando el grado de mineralización disminuye al aumentar el pH, el proceso FEF es suficiente para alcanzar prácticamente la mineralización total de la desmetrina, incluso a pH 6.0, lo que remarca que la acción combinada de radiación UVA con los BDD( $\cdot$ OH) y los  $\cdot$ OH tiene poder oxidante suficiente para la mineralización de este herbicida. La misma figura 4.23 señala que en FEF el pH 2.0 es ligeramente mejor que el pH 3.0 para el proceso degradativo, en contraste con lo observado en EF (tabla 4.4) donde la tendencia se invierte. Aceptando que la generación de BDD( $\cdot$ OH) es independiente del pH (Panizza et al., 2009) y que el pH óptimo tanto para la generación de  $\cdot$ OH por la reacción de Fenton 1.21 como fotocatalíticamente por la reacción 1.39 es pH 3.0 (Sun et al., 1993), el hecho de que en FEF los mejores resultados se obtengan a pH 2.0 podría deberse a la formación de intermedios más fotodegradables a pH 2.0 que a pH 3.0. La caída en la velocidad de mineralización al aumentar el pH, tanto en EF como en FEF, tabla 4.3 y figura 4.23, se debe al menor contenido de  $\cdot$ OH a pH mayores de 3.0.

% TOC mineralizado						
t / min	180			300		
pH	2	3	6	2	3	6
EF	80	78	55	92.5	93	68
FEF	93	88	78	96	95	75

Tabla 4.4- Porcentaje de TOC mineralizado al electrolizar 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de desmetrina a 300 mA,  $35^\circ\text{C}$  con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno.

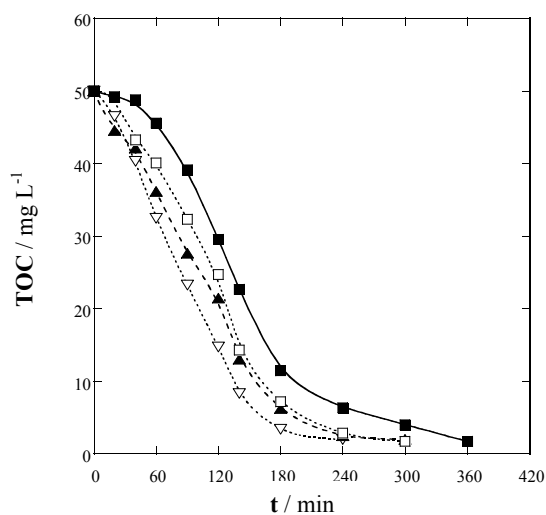


Figura 4.23- Influencia del pH en la caída de TOC para FEF de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de desmetrina con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM a 300 mA y  $35^\circ\text{C}$ .

pH: ( $\nabla$ ) 2.0, ( $\blacktriangle$ ) 3.0, ( $\square$ ) 4.0 y ( $\blacksquare$ ) 6.0.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.2.4- Efecto de la concentración inicial

Para estudiar el efecto de la concentración inicial de la desmetrina en su proceso de mineralización, se degradaron 100 mL con 55 mg L<sup>-1</sup>, 110 mg L<sup>-1</sup>, 220 mg L<sup>-1</sup> y 440 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a 300 mA, pH 3.0 y 35°C.

Como se ejemplifica en la tabla 4.5, a las tres horas de tratamiento, el porcentaje de TOC mineralizado aumenta levemente cuando la concentración del herbicida pasa de 55 a 110 mg L<sup>-1</sup>, pero cae bruscamente al aumentar la concentración hasta 440 mg L<sup>-1</sup>. Esta caída en el grado de mineralización coincide prácticamente con los valores máximos de MCE (figuras 4.24 (b), 4.25 (b) y 4.26 (b)). En el método FEF, por ejemplo, el tiempo necesario para alcanzar la casi total mineralización del herbicida (figura 4.26 (a)) aumenta desde los 240 minutos para 55 mg L<sup>-1</sup> a los 480 minutos para 440 mg L<sup>-1</sup> de concentración inicial, tal y como cabe esperar a partir del grado de mineralización correspondiente. Sin embargo, a un tiempo determinado de electrólisis, la caída de TOC es más pronunciada cuanto mayor es la concentración inicial de desmetrina. Por ejemplo, a las 4 h de tratamiento se han destruido 22, 47, 83 y 139 mg L<sup>-1</sup> de TOC para las concentraciones de herbicida de 55, 110, 220 y 440 mg L<sup>-1</sup> y esto conlleva un aumento de MCE con la concentración inicial del herbicida.

El aumento de la eficiencia con la concentración inicial de desmetrina observada para todos los EAOPs señala que la velocidad de destrucción aumenta porque reaccionan con la materia orgánica mayor cantidad de BDD(<sup>•</sup>OH) y <sup>•</sup>OH. Dado que la corriente aplicada es constante, este hecho podría explicarse por una deceleración de las reacciones parásitas de los BDD(<sup>•</sup>OH) y <sup>•</sup>OH al haber mayor concentración en el medio de compuestos orgánicos.

En FEF, figura 4.26 (b), para la concentración de 440 mg L<sup>-1</sup> la eficiencia decrece desde el 27% inicial al 24% a las 2 h de electrólisis, debido a una producción de intermedios más difícilmente oxidables por radicales hidroxilo y luz UVA.

Cuando estos intermedios son finalmente destruidos o convertidos en especies más fácilmente oxidables, se puede observar que la eficiencia aumenta de nuevo al 27% a las 4 h, para volver a caer a las 8 h al 18% debido a la pérdida o disminución de la concentración de materia orgánica en el medio.

% TOC mineralizado				
<b>[desmetrina]<sub>0</sub> /mg L<sup>-1</sup></b>	<b>55</b>	<b>110</b>	<b>220</b>	<b>440</b>
<b>OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	57	60	51	49
<b>EF</b>	68	78	63	55
<b>FEF</b>	76	88	67	55

Tabla 4.5- Porcentaje de TOC mineralizado a los 180 minutos de tratamiento, para las distintas concentraciones de desmetrina ensayadas y mediante los tres métodos de degradación empleados, en las condiciones correspondientes a las figuras 4.24 (a), 4.25 (a) y 4.26 (a).

% MCE				
<b>[desmetrina]<sub>0</sub> /mg L<sup>-1</sup></b>	<b>55</b>	<b>110</b>	<b>220</b>	<b>440</b>
<b>OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	3.4	7	11	24
<b>EF</b>	4	9	15.5	27
<b>FEF</b>	4.6	10.6	16	26.6

Tabla 4.6- Eficiencias de corriente de mineralización a los 180 minutos de tratamiento, obtenidas para las distintas concentraciones de desmetrina ensayadas y mediante los tres métodos de degradación empleados, en las condiciones correspondientes a las figuras 4.24 (b), 4.25 (b) y 4.26 (b).

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

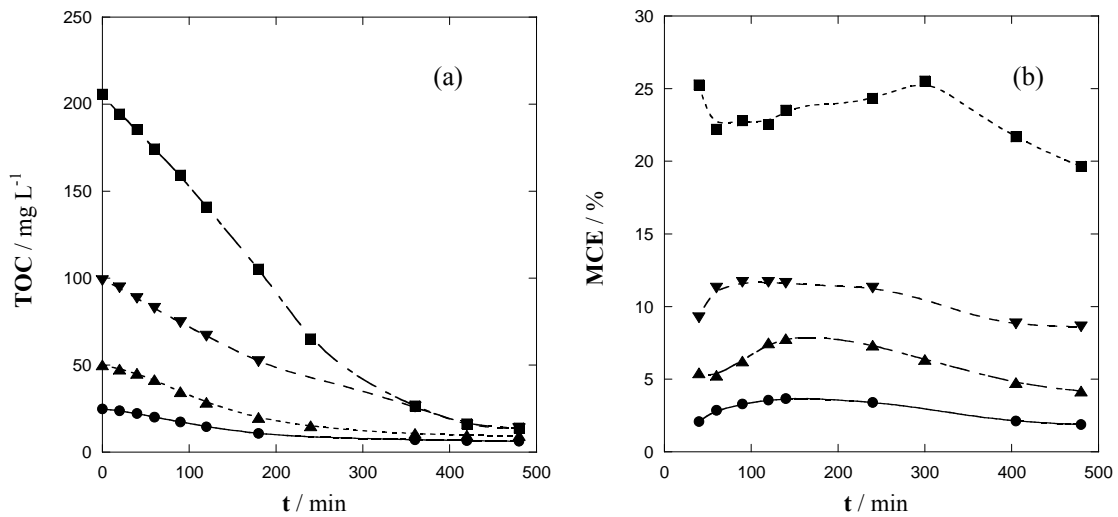


Figura 4.24- (a) Caída de TOC y (b) eficiencia de corriente de mineralización para el tratamiento de 100 mL de desmetrina a 300 mA, pH 3.0 y 35°C mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (●) 55 mg L<sup>-1</sup>, (▲) 110mg L<sup>-1</sup>, (▼) 220 mg L<sup>-1</sup> y (■) 440 mg L<sup>-1</sup>.

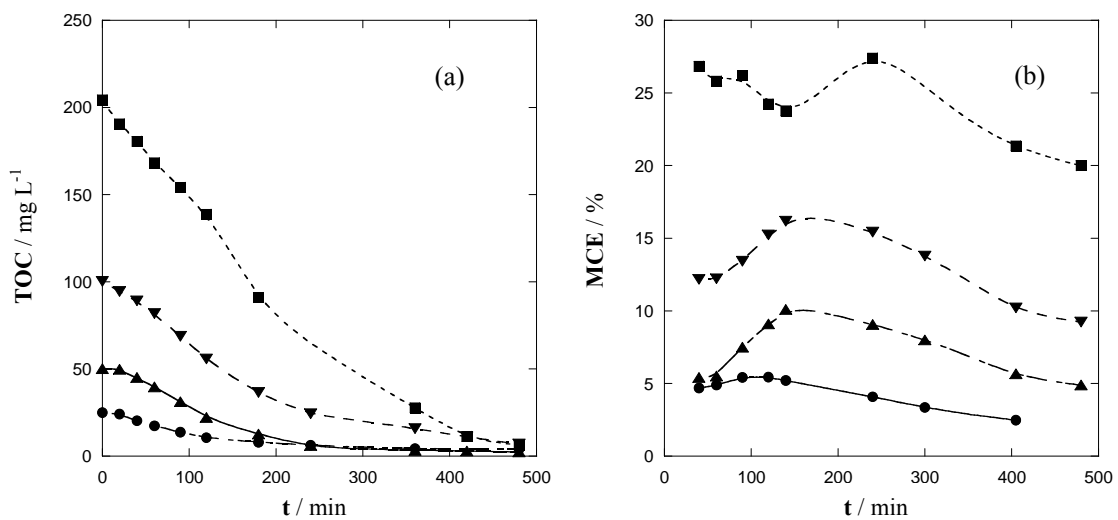


Figura 4.25- (a) Caída de TOC y (b) eficiencia de corriente de mineralización para el tratamiento de 100 mL de desmetrina con Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM a 300 mA, pH 3.0 y 35°C mediante EF. (●) 55 mg L<sup>-1</sup>, (▲) 110mg L<sup>-1</sup>, (▼) 220 mg L<sup>-1</sup> y (■) 440 mg L<sup>-1</sup>.

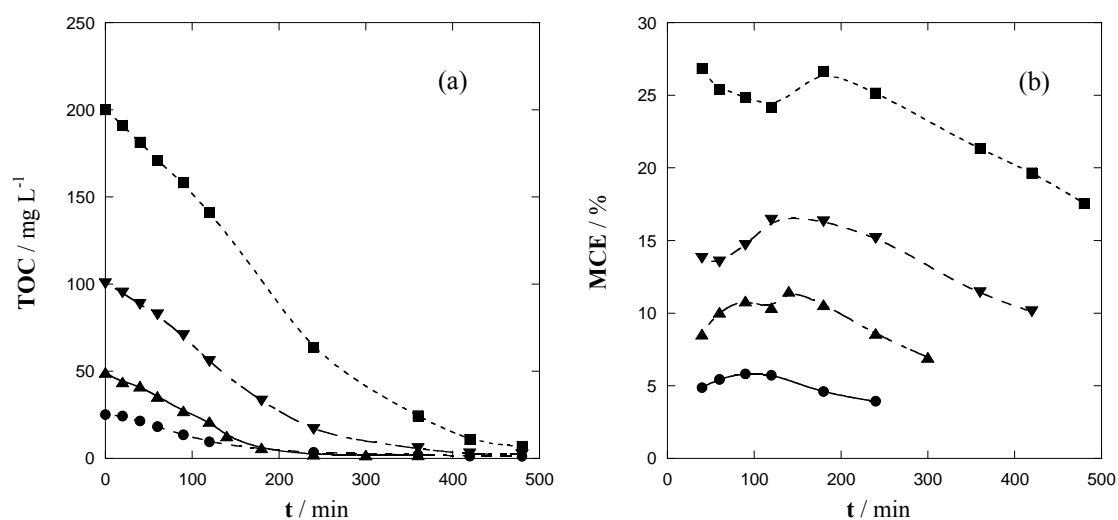


Figura 4.26-(a) Caída de TOC y (b) eficiencia de corriente de mineralización para el tratamiento de 100 mL de desmetrina con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM a 300 mA, pH 3.0 y 35°C mediante FEF. (●) 55  $\text{mg L}^{-1}$ , (▲) 110  $\text{mg L}^{-1}$ , (▼) 220  $\text{mg L}^{-1}$  y (■) 440  $\text{mg L}^{-1}$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.2.5- Coste energético y porcentaje de mineralización

En las figuras 4.27, 4.28 y 4.29 y tabla 4.7 se compara el coste energético calculado según la ecuación (3.7), con el porcentaje mineralizado de desmetrina, para los métodos de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a 100, 300 y 450 mA de intensidad de corriente.

La tendencia que se observa para el herbicida desmetrina es similar a la obtenida con la atrazina. Así, a 100 mA se aprecia que el coste energético aumenta al pasar de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a EF y FEF, a la vez que los porcentajes de mineralización obtenidos son del 27 % para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, del 36 % para EF y del 38 % para FEF. Para los ensayos a 300 mA, también se obtienen porcentajes de mineralización sensiblemente mayores que a 100 mA con un 60 % para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un 78 % para EF y un 88 % para FEF, mientras que el coste energético aumenta a medida que el método es más oxidante. En los ensayos a 450 mA se observa un porcentaje de mineralización similar para EF y FEF (88-89%) y ligeramente menor para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (68%), mientras que el coste energético es similar para los tres métodos.

Los mayores porcentajes de mineralización se consiguen mediante EF y FEF a 450 mA, pero el coste energético se septuplica al pasar de 100 a 300 mA y prácticamente se duplica de 300 a 450 mA, siendo los valores de coste a 450 mA 12 veces los valores a 100 mA. Se puede concluir que el valor de intensidad de 300 mA es el que permite obtener porcentajes de mineralización aceptables a un coste energético menor que a 450 mA.

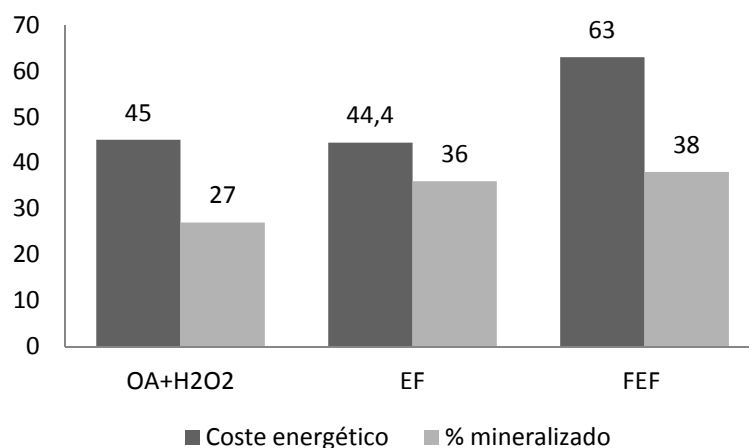


Figura 4.27- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos a las 6 horas de tratamiento para la desmetrina con 110 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 100 mA.

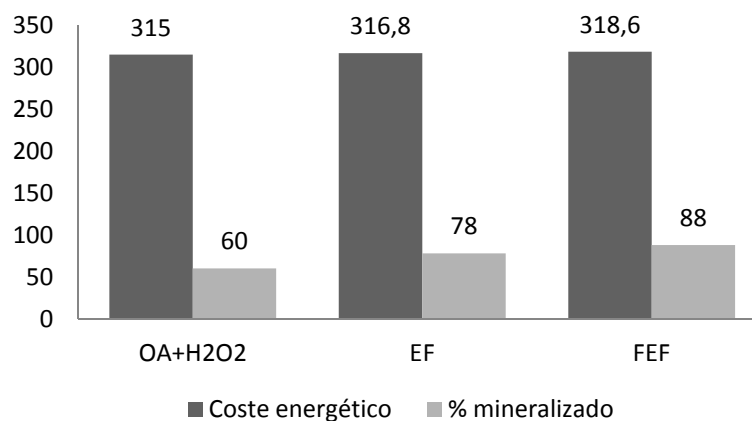


Figura 4.28- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos a las 6 horas de tratamiento para la desmetrina con 110 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 300 mA.



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

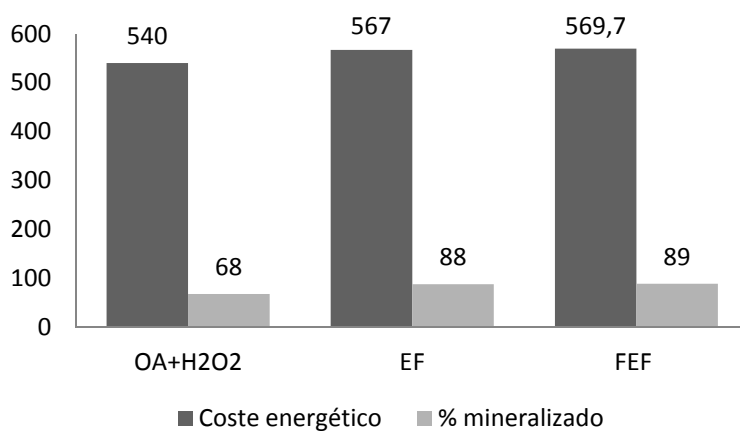


Figura 4.29- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos a las 6 horas de tratamiento para la desmetrina con 110 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 450 mA.

Método	I /mA	V/ V	E <sub>TM</sub> / kWh m <sup>-3</sup>	% mineralizado
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	7,5	45	27
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	17,5	315	60
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	450	21	567	68
EF	100	7,4	44,4	36
EF	300	17,3	311,4	78
EF	450	21	567	88
FEF	100	10,5	63	38
FEF	300	17	306	88
FEF	450	21	567	89

Tabla 4.7- Costes energéticos y porcentajes mineralizados a las 6 horas de tratamiento por los diferentes métodos ensayados para la degradación de 100 mL de disolución de desmetrina de 110 mg L<sup>-1</sup> a pH 3.0 y 35°C.

#### 4.2.6- Cinética de degradación de la desmetrina

La cinética de degradación de la desmetrina se siguió por cromatografía líquida en fase reversa. Este compuesto exhibe un pico de absorción a los 7.5 minutos en las condiciones cromatográficas que se detallan en el capítulo 3.

Se comprobó que la desmetrina no es sensiblemente fotolizable irradiando con UVA 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de desmetrina a pH 3.0 y sin  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en el medio.

El estudio cinético se realizó para los métodos OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEF en condiciones de  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de concentración inicial de desmetrina, pH 3.0, 300 mA y  $35^\circ\text{C}$ . Los resultados de la caída de TOC frente al tiempo se muestran en la figura 4.30 (a) y el correspondiente análisis cinético en la figura 4.30 (b).

En OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  el herbicida se destruye lentamente necesitando 80 minutos de electrólisis para su desaparición total como consecuencia de su reacción con los BDD( $\cdot\text{OH}$ ). La velocidad de desaparición del herbicida aumenta notablemente en EF, 45 minutos de tratamiento son suficientes para su total eliminación como consecuencia de su reacción paralela con los  $\cdot\text{OH}$  generados en la reacción de Fenton 1.21. En FEF se acelera la caída de la concentración de la desmetrina, a los 35 minutos desaparece totalmente, debido a la mayor producción de  $\cdot\text{OH}$  según la reacción 1.39, ya que la desmetrina no es directamente fotodegradable como se vio experimentalmente.

Los resultados experimentales concentración de desmetrina-tiempo se ajustaron a órdenes de velocidad de orden sencillo, obteniéndose buenas correlaciones lineales sólo para reacciones de pseudo primer orden (ver figura 4.30 (b) y tabla 4.8). El comportamiento cinético observado sugiere una formación continua de BDD( $\cdot\text{OH}$ ) en todos los métodos ensayados, así como la generación también constante de  $\cdot\text{OH}$  tanto en EF como en FEF.

Los valores de  $k$  se incrementarían a medida que el método es más oxidante, siguiendo así la secuencia  $\text{OA-}\text{H}_2\text{O}_2 < \text{EF} < \text{FEF}$ , como consecuencia de la mayor generación de  $\cdot\text{OH}$ , aunque en el método FEF el incremento puede ser también debido a la fotólisis de ciertos intermedios de reacción generados.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para una concentración inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  del herbicida y con intensidades de 100, 300 y 450 mA, se realizaron las mismas determinaciones cinéticas, con los resultados de las constantes que se reflejan en la tabla 4.9. Las conclusiones relativas a estos experimentos son concordantes con las expresadas en el párrafo anterior.

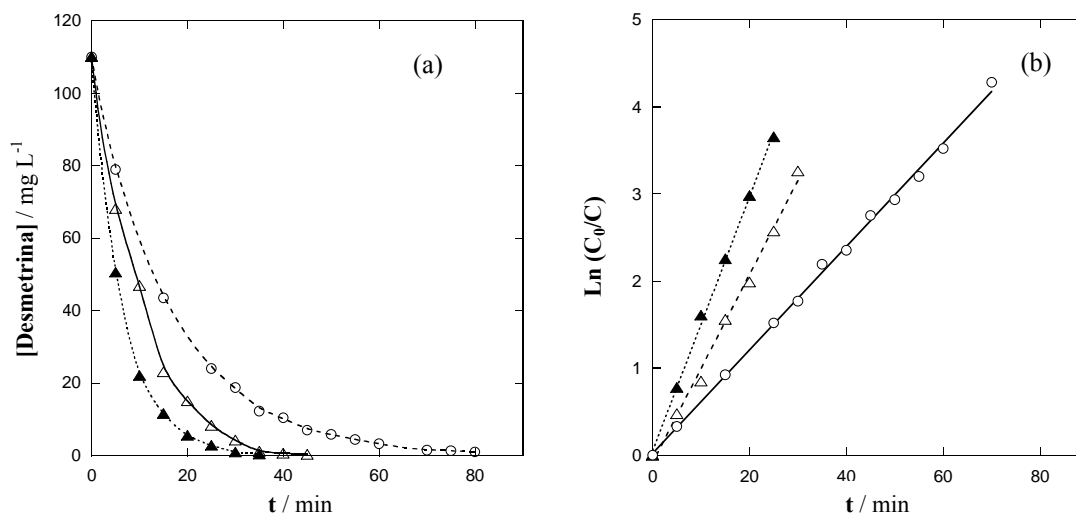


Figura 4.30- (a) Disminución de la concentración de desmetrina con el tiempo de electrólisis para la degradación de 100 mL de una disolución del herbicida de  $110 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 3.0, 300 mA y  $35^\circ\text{C}$ . Para EF y FEF se añadió  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM. (b) Análisis cinético suponiendo una reacción de pseudo primer orden. (O) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , ( $\Delta$ ) EF y ( $\blacktriangle$ ) FEF.

	$k / \text{s}^{-1}$	$R^2$
<b>OA-<math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	$9.9 \times 10^{-4}$	0.998
<b>EF</b>	$1.8 \times 10^{-3}$	0.994
<b>FEF</b>	$2.4 \times 10^{-3}$	0.998

Tabla 4.8- Constante cinéticas obtenidas (figura 4.26 (b)) para los métodos indicados y sus correspondientes coeficientes de correlación.

$k / s^{-1}$			
<b>I / mA</b>	<b>100</b>	<b>300</b>	<b>450</b>
<b>OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	$3.8 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.51 \times 10^{-4}$
<b>EF</b>	$6.1 \times 10^{-5}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$
<b>FEF</b>	$6.66 \times 10^{-5}$	$1.65 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$

Tabla 4.9- Constante cinéticas obtenidas para los métodos e intensidades indicados, con una concentración inicial de 50 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina a pH 3.0 y 35°C. Para EF y FEF se añadió Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM.

#### 4.2.7- Evolución de los intermedios heteroaromáticos

En los experimentos de degradación de la desmetrina realizados para estudiar la formación de intermedios heteroaromáticos, se detectó la presencia de amelina y ácido cianúrico, mediante cromatografía líquida en fase reversa, que presentaron unos picos de absorción bien definidos a unos tiempos de retención de 2.5 y 1.8 minutos respectivamente.

La amelina (desetil desisopropil 2-hidroxi atrazina) puede proceder de la hidroxilación en posición C2 con pérdida del grupo metiltio y de la desalquilación de los dos grupos amino de la desmetrina, mientras que el ácido cianúrico puede resultar de la hidroxilación en posiciones C2, C4 y C6, con la consiguiente pérdida del grupo metiltio y desaminación.

En las figuras 4.31 y 4.32 se muestra la evolución de la amelina y del ácido cianúrico respectivamente en el tratamiento de la desmetrina mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a 300 mA y pH 3.0, valores que se concluyeron como óptimos en apartados anteriores. Para la amelina (figura 4.31) existe una lenta acumulación en el tratamiento mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alcanzando un máximo de 11 mg L<sup>-1</sup> entre la 2 y 3 horas de electrólisis, para luego descender paulatinamente hasta un valor de 1.7 mg L<sup>-1</sup> a las 6 horas de tratamiento. En cambio, para EF y FEF sólo se alcanza un máximo de concentración de este compuesto de alrededor de 4 mg L<sup>-1</sup> a las 2 horas de tratamiento, para acabar desapareciendo totalmente a las 6 horas. Estos resultados sugieren que la amelina se forma y se destruye por acción de BDD(\*OH), mientras que la acción de \*OH favorece la conversión de los

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

compuestos precursores de la amelina en otros intermedios que se mineralizan más fácilmente, reduciendo por tanto la acumulación de amelina en el medio.

El ácido cianúrico (figura 4.32) se acumula en menor concentración cuando el método es más oxidante y para EF y FEF desaparece totalmente a las 5 horas de tratamiento. Estos resultados, resumidos en la tabla 4.10, hacen suponer que al ácido cianúrico proviene de la consecutiva hidroxilación de la desmetrina por reacción con BDD( $\cdot$ OH) porque los  $\cdot$ OH generados en EF y FEF degradan los precursores heteroaromáticos del ácido cianúrico a otros compuestos alternativos, disminuyendo la concentración de aquél con respecto a la obtenida por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El máximo de concentración acumulada se alcanza, para todos los métodos, alrededor de los 60 minutos de experimento, después de los cuales la cantidad disminuye aproximadamente igual para todos los EAOPs, lo cual confirma la suposición de que este ácido se destruye por ataque de BDD( $\cdot$ OH), sin la participación de  $\cdot$ OH (Polcaro et al., 2005).

Dado que la mayor parte de la desmetrina inicial se transforma en ácido cianúrico por todos los EAOPs ensayados, se puede concluir que la producción de este heteroaromático es la vía principal de oxidación de la desmetrina. Estas consideraciones nos han llevado a pensar que la amelina y el ácido cianúrico, que son los intermedios persistentes detectados al final de los tratamientos, se forman mediante caminos paralelos de oxidación de la desmetrina con BDD( $\cdot$ OH), de forma que se propone el mecanismo de degradación que se muestra en la figura 4.33 para este herbicida mediante EAOPs.

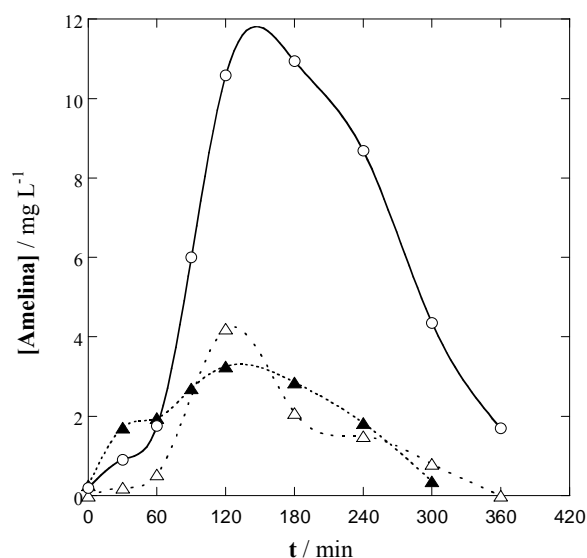


Figura 4.31- Evolución de amelina con el tiempo de electrólisis para la degradación de 100 mL de disolución 110 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina a pH 3.0, 300 mA y 35°C. Para los ensayos de EF y FEF se añadió Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. (O) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (Δ) EF y (▲) FEF.

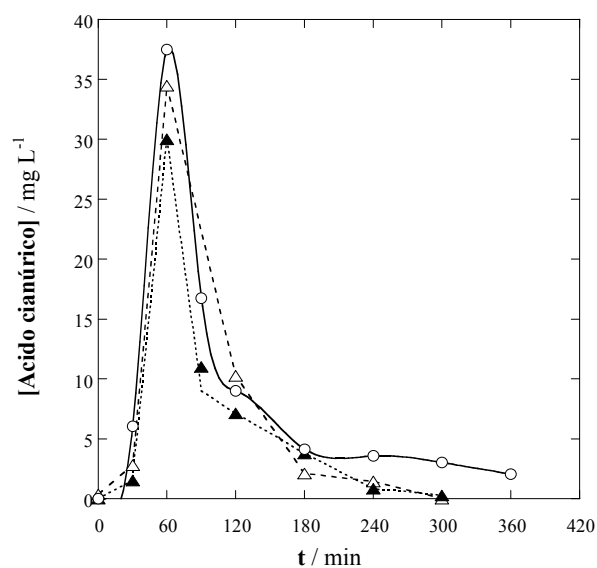


Figura 4.32- Evolución del ácido cianúrico con el tiempo de electrólisis para la degradación de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina a pH 3.0, 300 mA y 35°C. Para los ensayos de EF y FEF se añadió Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. (O) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (Δ) EF y (▲) FEF.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

t / min	[Amelina] / mg L <sup>-1</sup>		[Acido cianúrico] / mg L <sup>-1</sup>		% transformado en ácido cianúrico a los 60 min
	120	360	60	360	
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11	1.7	37	2	55
EF	3.3	0	34	0	51
FEF	4.2	0	30	0	45

Tabla 4.10- Amelina y ácido cianúrico acumulados en los ensayos de las figuras 4.28 y 4.29. Porcentaje de desmetrina transformado en ácido cianúrico.

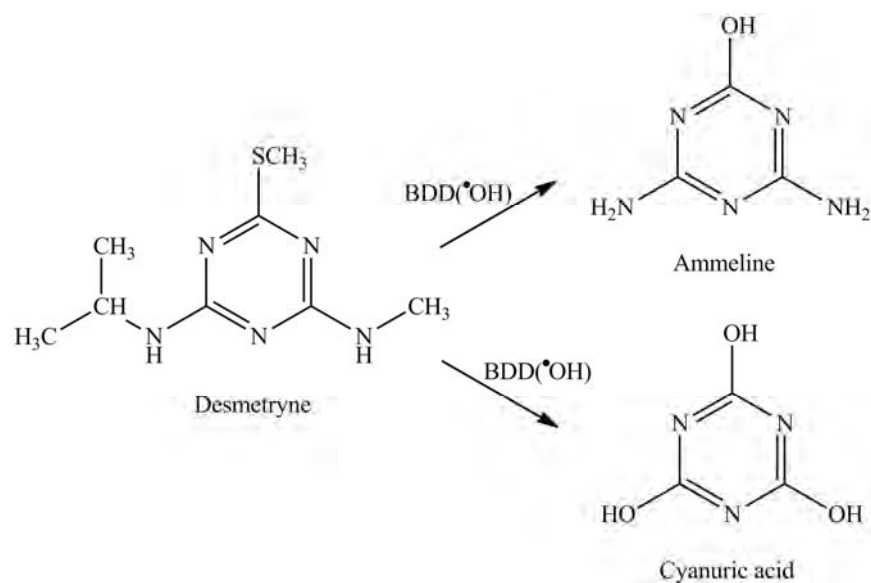


Figura 4.33- Vías propuestas de degradación para la desmetrina mediante EAOPs.

#### 4.2.8- Ácidos carboxílicos generados

Los ácidos carboxílicos generados durante la degradación de la desmetrina se determinaron mediante cromatografía de exclusión iónica. Se detectaron los ácidos oxámico ( $t_r = 8.8$  min) y fórmico ( $t_r = 14.0$  min) que se consideran ácidos carboxílicos finales (Brillas et al., 2009).

El ácido oxámico puede provenir de la oxidación de los grupos etilamino e isopropilamino liberados durante la desaminación, mientras que el ácido fórmico se puede formar a partir de la oxidación de cualquiera de los átomos de carbono del compuesto estudiado, incluyendo los procedentes de la ruptura del anillo heteroaromático.

El ácido oxámico, tal y como se muestra en la figura 4.34, se acumula en menor concentración que el ácido fórmico (figura 4.35), pero ambos desaparecen entre las 3 y 4 horas de electrólisis para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicativo de que son rápidamente destruidos mediante BDD( $\bullet$ OH) y a la misma velocidad a la que se forman porque sus precursores se generan más lentamente.

El ácido oxámico es más persistente, se detecta hasta las 5 horas de tratamiento en EF y FEF, método por el cual es eliminado de forma más lenta. Este fenómeno se puede justificar si suponemos que la oxidación de los precursores de este ácido mediante  $\bullet$ OH en EF favorece la generación de una cantidad mayor de este ácido, que se ve incrementada por la acción de la luz UVA en FEF. Puesto que estos ácidos pueden formar complejos con Fe(III), su lenta eliminación indica que los complejos Fe(III)-oxamato formados son destruidos lentamente por los radicales hidroxilo sin que exista fotólisis significativa por acción de la luz UVA (Brillas et al. 2009).

Para el ácido fórmico se observa un comportamiento diferente, ya que se acumula y destruye en mayor medida por FEF que por EF, debido probablemente a que los complejos Fe(III)-formiato generados desaparecen más rápidamente del medio por acción de la luz UVA.



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

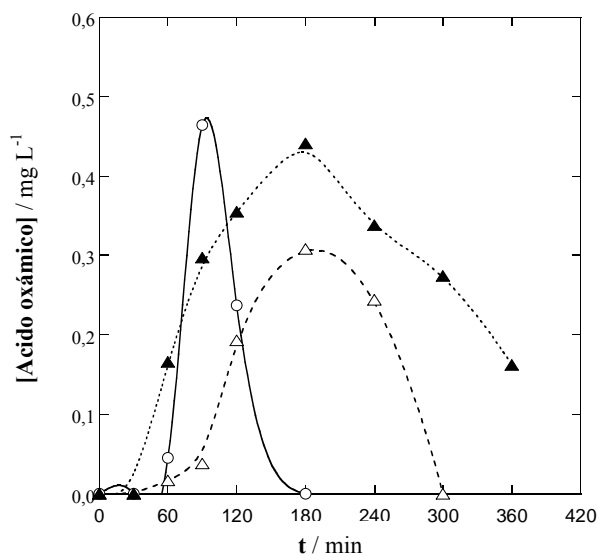


Figura 4.34- Concentración de ácido oxámico formado durante la electroólisis de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina a 300 mA, pH 3.0 y 35°C. Para los ensayos de EF y FEF se añadió Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. (○) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (△) EF y (▲) FEF.

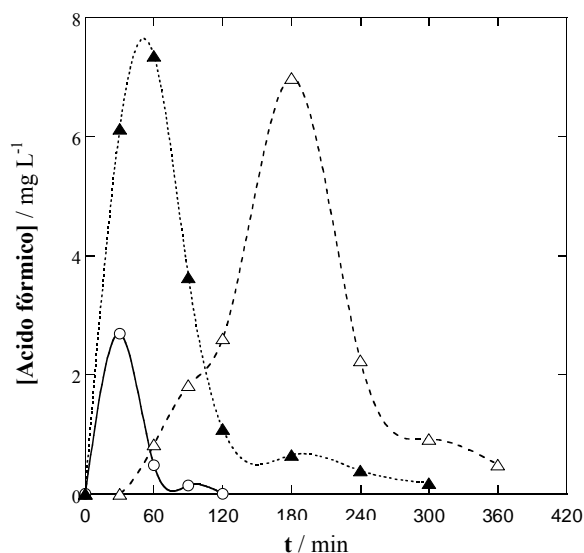


Figura 4.35- Concentración de ácido fórmico formado durante la electroólisis de 100 mL disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de desmetrina a 300 mA, pH 3.0 y 35°C. Para los ensayos de EF y FEF se añadió Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. (○) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (△) EF y (▲) FEF.

#### 4.2.9- Evolución de los iones inorgánicos formados

Durante el tratamiento mediante EAOPs de la desmetrina se formaron los iones inorgánicos  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ , que se cuantificaron mediante cromatografía iónica en las condiciones descritas en el apartado 3.3.1.2.

En los tratamientos de OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEF a 300 mA y a las 6 horas de electrólisis, se detectaron bajas concentraciones de ión amonio, con valores de 0.10 a 0.13  $\text{mg L}^{-1}$ , que representan alrededor del 2.5 % del nitrógeno inicial.

Para el ión nitrato, las cantidades acumuladas alcanzaron valores de 21.6  $\text{mg L}^{-1}$  (14% del nitrógeno inicial) con OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , 18  $\text{mg L}^{-1}$  (11% del nitrógeno inicial) con EF y 13  $\text{mg L}^{-1}$  (8% del nitrógeno inicial) con FEF. En la figura 4.36 se evidencia la mayor acumulación de nitrato a medida que el método es menos oxidante. Puesto que no se alcanza un porcentaje elevado de transformación del nitrógeno inicial a nitrato, podemos concluir que la mayor parte del nitrógeno inicial de la molécula se convierte en derivados nitrogenados volátiles, probablemente especies  $\text{N}_x\text{O}_y$ , que no se mineralizan con BDD( $\bullet\text{OH}$ ) ni  $\bullet\text{OH}$ .

Para confirmar la transformación del átomo de azufre de la desmetrina en ión sulfato, se realizó un experimento electrolizando 100 mL de disolución de desmetrina con 100  $\text{mg L}^{-1}$  usando como electrolito de fondo NaCl 0.05 M y  $\text{FeCl}_2$  0.05 M como reactivo de Fenton, 300 mA y pH 3.0 en condiciones de FEF.

Después de 5 horas de tratamiento se detectaron 38  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ , indicativo que el 85% del azufre inicial se había transformado en ión sulfato, según se propone en la reacción 3.5.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

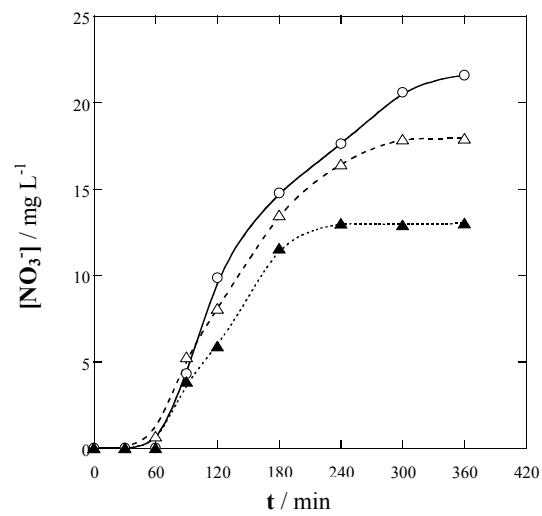


Figura 4.36- Concentración de ión nitrato detectada durante el tratamiento de 100 mL de disolución con  $110 mg L^{-1}$  de desmetrina a 300 mA, pH 3.0 y  $35^{\circ}C$ .

(○) OA- $H_2O_2$ , (△) EF y (▲) FEF.

### **4.3- Estudio de la degradación del herbicida cianazina mediante oxidación anódica, electro-Fenton y foto electro-Fenton, usando un ánodo de diamante dopado con boro y un cátodo de difusión de oxígeno**

La mayoría de los trabajos publicados sobre la degradación de s-triazinas se centran en el tratamiento y eliminación de la atrazina, que es el herbicida de esta familia más frecuentemente utilizado (Balci et al., 2009). Se ha encontrado en la bibliografía que mediante la aplicación de AOPs sólo se consigue la transformación de este compuesto a ácido cianúrico (2,4,6- hidroxí-1,3,5-triazina), derivado que no puede ser destruido mediante los  $\cdot\text{OH}$  presentes en la disolución (Zhang et al., 2007). En cambio, trabajos recientes (Oturán et al., 2012), así como nuestros resultados con la atrazina y con la desmetrina, ponen de manifiesto que la aplicación de EAOPs con un ánodo de BDD permiten alcanzar prácticamente la mineralización total de los herbicidas porque el ácido cianúrico puede ser eliminado por ataque de BDD( $\cdot\text{OH}$ ) en la superficie del ánodo. Para comprobar si estos métodos son viables para la mineralización de la cianazina, se ha seguido la degradación de este compuesto mediante OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEF. En todos los experimentos se utilizó una celda electrolítica no dividida con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno.

Se estudió comparativamente el poder degradativo y la eficiencia de los diferentes métodos. Se evaluó también el efecto de la intensidad de corriente aplicada y de la concentración inicial del herbicida en el proceso de mineralización.

Se ha seguido la cinética de desaparición del compuesto y, finalmente, se han identificado y cuantificado los intermedios de reacción del proceso degradativo, para plantear un secuencia de reacción de mineralización mediante EAOPs coherente con los resultados experimentales obtenidos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.3.1- Comparación de métodos EAOPs para la degradación de la cianazina

Para comparar el poder oxidante de los diferentes métodos se electrolizaron disoluciones con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.05 \text{ M}$  como electrolito de fondo, en ausencia y en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  a  $\text{pH } 3.0$ ,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$ .

En la figura 4.37 se muestra la caída de TOC frente a la carga específica. Se observa que el TOC disminuye rápidamente hasta los  $12 \text{ A h L}^{-1}$  ( $240 \text{ min}$ ) para todos los procesos, mientras que se desacelera su caída hasta los  $24 \text{ A h L}^{-1}$  ( $480 \text{ min}$ ) y los resultados, figura 4.36, evidencian un incremento del poder oxidante relativo de los EAOPs en el orden  $\text{OA-H}_2\text{O}_2 < \text{EF} < \text{FEF}$ .

Con el tratamiento mediante  $\text{OA-H}_2\text{O}_2$  sólo se consiguió mineralizar un  $90\%$  del compuesto a los  $24 \text{ AhL}^{-1}$ . Esta baja mineralización se puede atribuir a que la mayor parte de la materia orgánica se destruye mediante  $\text{BDD}(\cdot\text{OH})$  formado a partir de la reacción 1.6, con poca participación de otros oxidantes más débiles como  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{HO}_2\cdot$ , formados en las reacciones 1.36 y 4.1 respectivamente. En cambio, la cianazina se degrada más rápidamente, alcanzando un valor del  $95\%$ , cuando entra en juego la reacción de Fenton 1.21, por el efecto de los radicales hidroxilo generados. El efecto sinérgico existente de la radiación UVA hace que la mayor caída de TOC corresponda a los ensayos de FEF, alcanzándose el  $98\%$  de mineralización. El mayor poder oxidante del método FEF se puede relacionar con la fotólisis de algunos intermedios como los ácidos carboxílicos, según la reacción 1.38 y por el efecto adicional que produce la reacción 1.39.

Se calculó la eficiencia de corriente de mineralización teniendo en cuenta las ecuaciones 3.3 y 3.6 y los resultados se muestran en la figura 4.38. En esta figura se evidencia que la eficiencia disminuye siguiendo la secuencia  $\text{FEF} > \text{EF} > \text{OA-H}_2\text{O}_2$ , de acuerdo con la capacidad oxidante de estos EAOPs. A los  $120 \text{ min}$  de ensayo ( $6 \text{ AhL}^{-1}$ ) se alcanzan los valores máximos de  $\% \text{MCE}$  con un  $8.1 \%$  para FEF, un  $7.2 \%$  para EF y un  $6.6 \%$  para  $\text{OA-H}_2\text{O}_2$ , para bajar después hasta el  $3.6$ - $3.9\%$  al final de todos los tratamientos.

Esta tendencia sugiere que existe una conversión rápida de algunos intermedios a  $\text{CO}_2$  al inicio del tratamiento, mientras se forman otros intermedios más persistentes, que se eliminan más lentamente durante la electrólisis. La caída de la

eficiencia a tiempos largos de electrólisis es atribuible a la disminución en el contenido en materia orgánica remanente en la celda.

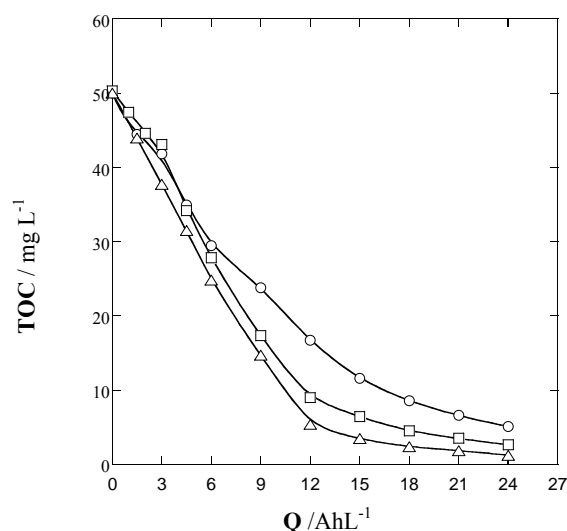


Figura 4.37- Caída de TOC frente a la carga específica para la degradación de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M a pH 3.0 con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno, a 100 mA y  $35^\circ\text{C}$ . (○) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (□) EF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y (△) FEF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y luz UVA 6W de  $\lambda_{\text{máx}}=360 \text{ nm}$ .

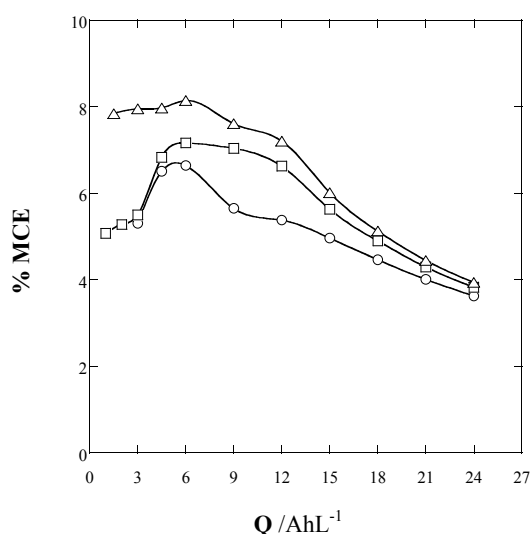


Figura 4.38- Eficiencia de corriente de mineralización frente a la carga específica para la degradación de 100 mL disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M a pH 3.0 con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno, a 100 mA y  $35^\circ\text{C}$ . (○) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (□) EF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y (△) FEF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y luz UVA 6W de  $\lambda_{\text{máx}}=360 \text{ nm}$ .

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

##### 4.3.2- Efecto de la densidad de corriente aplicada y de la concentración inicial del herbicida cianazina

La densidad de corriente aplicada es un parámetro que afecta a la producción de radicales hidroxilo y, por tanto, determina la capacidad oxidante de los EAOPs (Panizza et al. *Chem. Rev.*, 2009; Brillas et al., 2009).

La influencia de la densidad de corriente se ensayó aplicando 33.3, 100 y 150 mA cm<sup>-2</sup> a disoluciones con 110 mg L<sup>-1</sup> de cianazina. Para el tratamiento con FEF, en la figura 4.39 se representa la caída de TOC frente al tiempo a las diferentes densidades de corriente ensayadas. Se puede observar que a medida que aumenta la densidad de corriente también aumenta gradualmente la degradación, hasta los 240 min de ensayo, pero a partir de este punto la disminución de TOC es similar a los 100 y 150 mA cm<sup>-2</sup>, debido probablemente a la menor cantidad de materia orgánica en el medio. A los 480 min de experimento se alcanza el 88% de degradación para la densidad de corriente de 33.3 mA cm<sup>-2</sup>, mientras que a 100 y 150 mA cm<sup>-2</sup> se alcanzan valores del 98% de TOC mineralizado en el mismo tiempo.

Un comportamiento similar presentan los métodos EF y OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tal y como se deduce de los porcentajes mineralizados por estos métodos que se muestran en la tabla 4.11. A 33.3 mA cm<sup>-2</sup> el grado de mineralización sólo aumenta del 37% para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 45-47% para EF y FEF; esto sugiere que para los dos últimos métodos la presencia de •OH sólo supone un incremento del 27% respecto a BDD(•OH), que es el principal oxidante, y que la acción de la luz UVA a esta densidad de corriente es insignificante. En los ensayos a 100 mA cm<sup>-2</sup> se observa que la degradación con OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanza el 66%, por una más rápida oxidación de los intermedios refractarios debido a que se forma mayor cantidad de BDD(•OH) a esta densidad de corriente. En el proceso EF a 100 mA cm<sup>-2</sup>, se consiguen caídas de TOC del 82%, con una mayor producción de •OH a partir de la reacción de Fenton 1.21 y al haber mayor producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por la reacción 1.36 (Sirés et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2007; Flox et al., 2007). En FEF la caída de TOC es del 90%, debido probablemente a la fotólisis de algunos intermedios por el efecto de la radiación UVA aplicada.

Sin embargo en la tabla 4.11, se aprecia poco incremento en el descenso del TOC al aumentar la densidad de corriente de 100 a 150 mA cm<sup>-2</sup> para todos los EAOPs, lo cual sugiere que el proceso está controlado por transferencia de masa hacia el ánodo de BDD y que el incremento de  $j$  se invierte en reacciones parásitas, en las que están involucradas los radicales hidroxilo, como las reacciones 1.7, 1.27, 1.34, 4.1, 4.2 y 4.3. La acción de estas reacciones se evidencia en la figura 4.40, donde el progresivo aumento de  $Q$  de 33.3 a 150 mA cm<sup>-2</sup>, sólo permite una eliminación similar de TOC. Esto significa que el incremento de  $j$  acelera las reacciones parásitas antes citadas en detrimento de procesos de oxidación de la materia orgánica. Este hecho también permite justificar la disminución de eficiencia de corriente de mineralización que se observa en todos los EAOPs (tabla 4.11).

En la figura 4.41 se representan los valores de MCE para los ensayos de FEF. Se observa que la eficiencia disminuye al aumentar  $j$ , de forma más remarcable al pasar de 33.3 a 100 mA cm<sup>-2</sup>, debido a una menor producción relativa de los oxidantes BDD( $\cdot$ OH) y  $\cdot$ OH, por el incremento en el avance de sus reacciones parásitas concomitantes. Cuando se aplican 33.3 mA cm<sup>-2</sup>, se alcanza una MCE prácticamente constante entre 9.4 % y 11.2 %, lo cual indica que los compuestos orgánicos se mineralizan a una velocidad constante, por la baja producción de radicales hidroxilo que tiene lugar. Para 100 y 150 mA cm<sup>-2</sup>, sin embargo, se aprecian eficiencias máximas del 8% al principio de la electrólisis, seguidas de una acusada disminución por la reducción de la cantidad de materia orgánica presente en la disolución tratada y por la formación de compuestos orgánicos más persistentes.



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

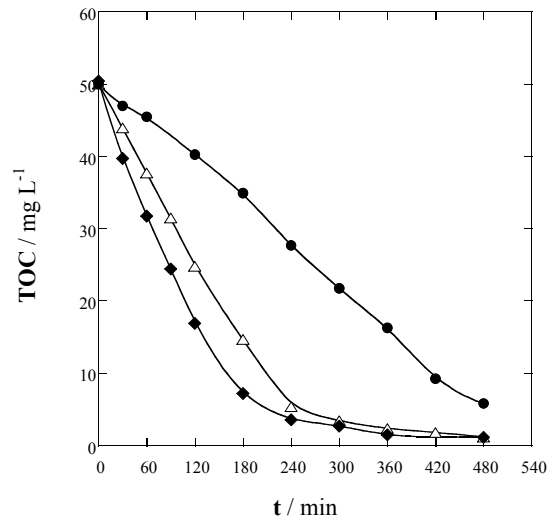


Figura 4.39- Influencia de la densidad de corriente aplicada en la disminución del TOC con el tiempo de electrólisis para el tratamiento por FEF de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de cianazina en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M a pH 3.0, 35°C y Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. (●) 33.3 mA cm<sup>-2</sup>, (△) 100 mA cm<sup>-2</sup> y (◆) 150 mA cm<sup>-2</sup>.

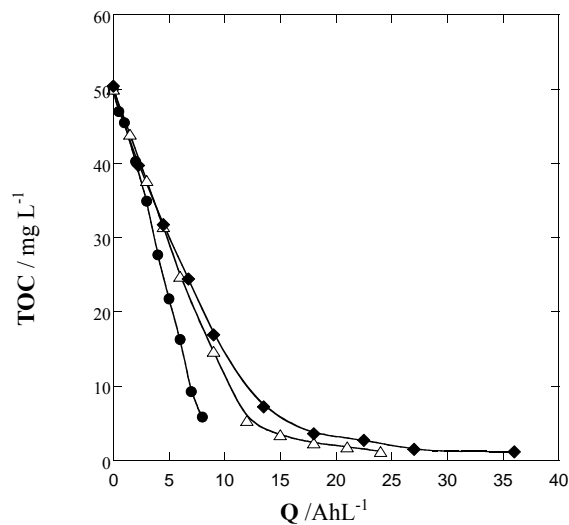


Figura 4.40- Influencia de la densidad de corriente aplicada en la disminución del TOC con la carga específica para el tratamiento por FEF de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de cianazina en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M a pH 3.0, 35°C y Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. (●) 33.3 mA cm<sup>-2</sup>, (△) 100 mA cm<sup>-2</sup> y (◆) 150 mA cm<sup>-2</sup>.

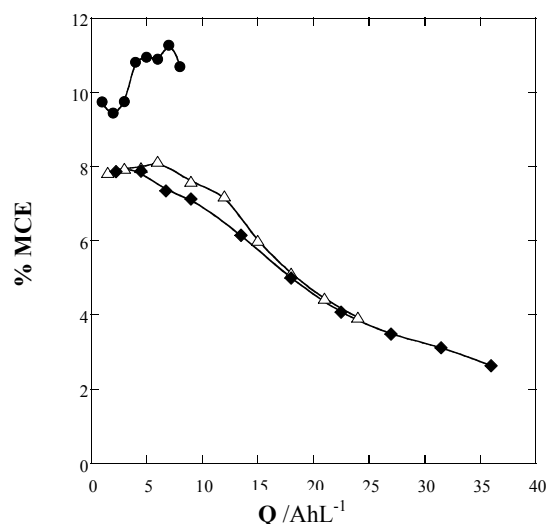


Figura 4.41- Eficiencias de corriente de mineralización correspondientes a los ensayos de la figura 4.39. (●) 33.3 mA cm<sup>-2</sup>, (△) 100 mA cm<sup>-2</sup> y (◆) 150 mA cm<sup>-2</sup>.

Método	Cianazina (mg L <sup>-1</sup> )	J (mA cm <sup>-2</sup> )	% TOC eliminado	% MCE
<b>OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	55	100	68	2.8
	110	33.3	37	8.9
	110	100	66	5.2
	110	150	69	3.7
<b>EF</b>	145	100	56	6.1
	55	100	87	3.5
	110	33.3	47	11.3
	110	100	82	6.6
	110	150	87	4.7
<b>FEF</b>	145	100	78	8.1
	55	100	91	3.7
	110	33.3	45	10.8
	110	100	90	7.2
	110	150	93	5.0
	145	100	85	8.8

Tabla 4.11- Porcentaje de TOC eliminado y eficiencia de corriente de mineralización obtenida a los 240 minutos de electrólisis de 100 mL de disolución de cianazina en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, pH 3.0 y 35°C mediante diferentes EAOPs, usando una ánodo de BDD y un cátodo de difusión de oxígeno.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

El poder oxidante de los EAOPs también se ensayó a diferentes concentraciones iniciales de cianazina. Según la tabla 4.9, a los 240 min y para todos los EAOPs a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , el porcentaje de TOC eliminado decrece al aumentar el contenido de herbicida de  $55$  a  $145 \text{ mg L}^{-1}$ , pero con valores mayores de MCE. Este comportamiento se justifica mejor si se consideran el TOC eliminado y la MCE para el método FEF que se muestra en las figuras 4.42 y 4.43. En la figura 4.42, la disolución de  $55 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina alcanza una mineralización superior al 95% a los  $18 \text{ Ah L}^{-1}$  (360 min), mientras que son necesarios  $24 \text{ Ah L}^{-1}$  (480 min) para las concentraciones de  $110$  y  $145 \text{ mg L}^{-1}$ . A un tiempo determinado, sin embargo, se elimina un mayor porcentaje de TOC a mayor concentración de cianazina. Por ejemplo, a los  $12 \text{ Ah L}^{-1}$  (240 min) se mineralizan  $22$ ,  $45$  y  $55 \text{ mg L}^{-1}$  de TOC para las concentraciones de  $55$ ,  $110$  y  $145 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina respectivamente.

De acuerdo con estos resultados la eficiencia aumenta con la concentración inicial del herbicida, tal y como se muestra en la figura 4.43. Para todas las concentraciones, la eficiencia máxima se encuentra a los  $6 \text{ Ah L}^{-1}$  (120 min), cuando la mayoría de los compuestos susceptibles de ser oxidados se mineralizan, quedando en disolución aquellos intermedios que se destruyen más lentamente con radicales hidroxilo y radiación UVA, provocando una caída de MCE. El incremento de la eficiencia a concentraciones mayores de cianazina para los mismos valores de  $j$  en todos los EAOPs, indica una eliminación más rápida de los compuestos orgánicos por existir mayor cantidad de  $\text{BDD}(\bullet\text{OH})$  y  $\bullet\text{OH}$  disponibles, porque las reacciones parásitas se desaceleran al reaccionar ambos radicales de forma preferente con la materia orgánica, presente en mayor cantidad en la disolución.

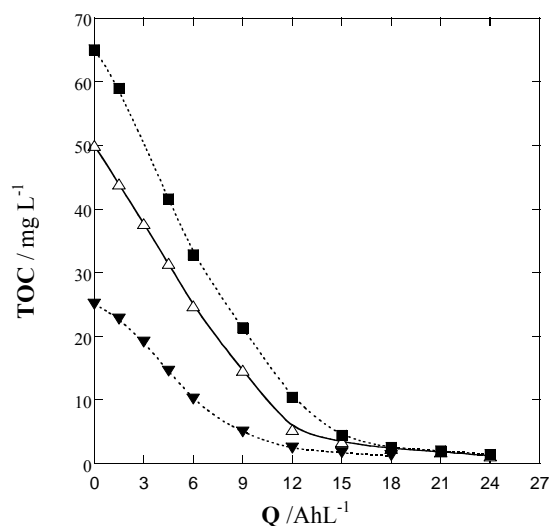


Figura 4.42- Efecto de la concentración de cianazina en la caída de TOC para el tratamiento por FEF de 100 mL de disolución de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M y  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM a pH 3.0,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$ . Concentración de cianazina ( $\blacktriangledown$ )  $55 \text{ mg L}^{-1}$ , ( $\triangle$ )  $110 \text{ mg L}^{-1}$  y ( $\blacksquare$ )  $145 \text{ mg L}^{-1}$ .

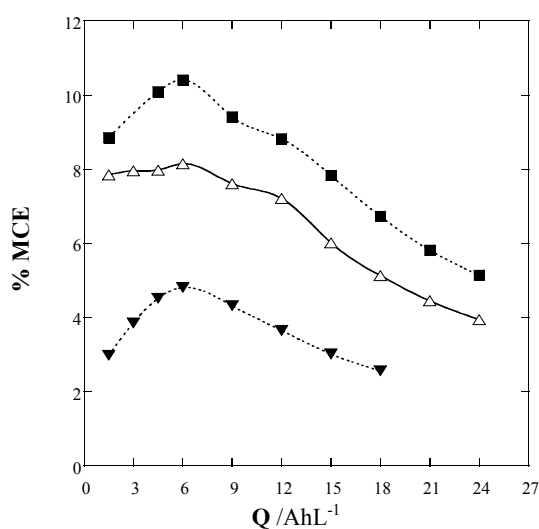


Figura 4.43- Efecto de la concentración de cianazina en la eficiencia de corriente de mineralización para el tratamiento por FEF de 100 mL de disolución de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M y  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM a pH 3.0,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$ . Concentración de cianazina ( $\blacktriangledown$ )  $55 \text{ mg L}^{-1}$ , ( $\triangle$ )  $110 \text{ mg L}^{-1}$  y ( $\blacksquare$ )  $145 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.3.3- Coste energético y porcentaje de mineralización

En las figuras 4.44, 4.45 y 4.46 y tabla 4.12 se compara el coste energético calculado según la ecuación (3.7), con el porcentaje mineralizado de cianazina, para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a 100, 300 y 450 mA de intensidad de corriente.

La tendencia que sigue la degradación de la cianazina es similar a las obtenidas para la atrazina y la desmetrina. Como se muestra en la tabla 4.12, el incremento en el coste energético al aumentar la intensidad aplicada, es más o menos constante para todos los métodos: al pasar de 100 a 300 mA el coste se multiplica por 7 y de 300 a 450 mA se multiplica por 2. Los porcentajes mineralizados siguen un comportamiento creciente también, así al pasar de 100 a 300 mA el porcentaje mineralizado se multiplica por 1.4 y de 300 a 450 mA se multiplica por 1.1 en promedio para todos los métodos. A un valor determinado de intensidad, los costes energéticos se mantienen aproximadamente constantes, ( a 100 mA los valores son de 43.8, 44.4 y 62.4 kWh m<sup>-3</sup>, a 300 mA son de 309, 324 y 311.4 kWh m<sup>-3</sup> y a 450 mA son de 556, 561.1 y 567 kWh m<sup>-3</sup>) mientras que los porcentajes del herbicida mineralizados son mayores a medida que el método aplicado es más oxidante (55, 75 y 67.5% a 100 mA, 83, 91 y 94% a 300 mA y 96, 95.4 y 97% a 450 mA). La máxima mineralización se obtiene con los métodos EF y FEF a 450 mA pero con un coste energético del 42-45 % mayor que el obtenido a 300 mA, donde los porcentajes mineralizados sólo son 2-3% menores. Por tanto, es adecuado concluir que para la degradación de la cianazina, la intensidad óptima a aplicar en la celda de 150 mL es la de 300 mA, ya que se degrada un porcentaje aceptable del herbicida sin el sobre coste energético que supone trabajar a 450 mA.

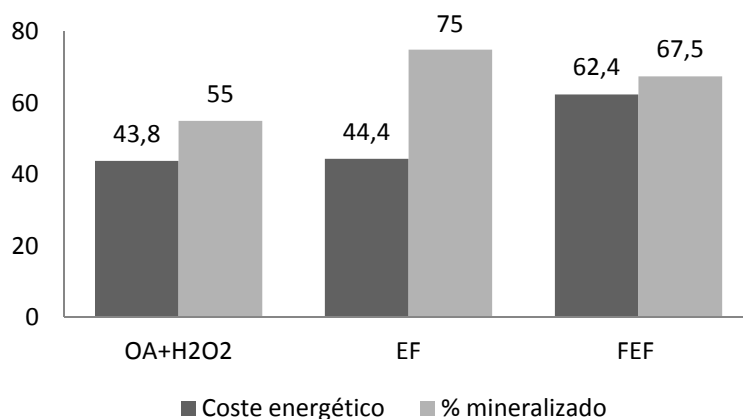


Figura 4.44- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos para la cianazina con 110 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 100 mA.

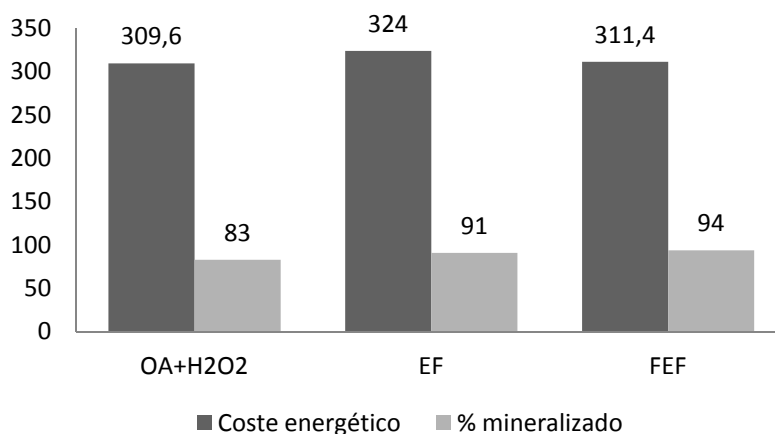


Figura 4.45- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos para la cianazina con 110 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 300 mA.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

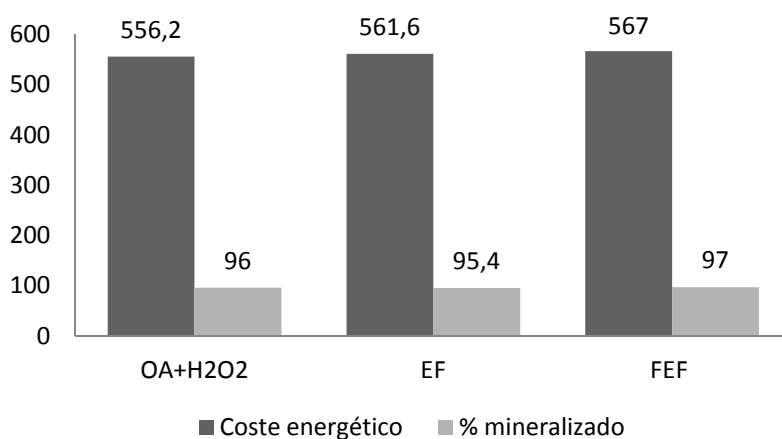


Figura 4.46- Coste energético en kWh m<sup>-3</sup> y porcentaje de mineralización obtenidos para la cianazina con 110 mg L<sup>-1</sup> por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF a pH 3.0, 35°C y 450 mA.

Método	I /mA	V/ V	E <sub>TM</sub> / kWh m <sup>-3</sup>	% mineralizado
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	7,3	43.8	55
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	17,2	309.6	83
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	450	20,6	556.2	96
EF	100	7,4	44.4	75
EF	300	18	324	91
EF	450	20,8	561.1	95,4
FEF	100	10,4	62.4	67,5
FEF	300	17,3	311.4	94
FEF	450	21	567	97

Tabla 4.12- Costes energéticos y porcentajes mineralizados por los diferentes métodos ensayados para la degradación de 100 mL de disolución de cianazina de 110 mg L<sup>-1</sup> a pH 3.0 y 35°C.

#### 4.3.4- Cinética de mineralización de la cianazina

Se ha seguido la cinética de la reacción entre la cianazina y los oxidantes electrogenerados, principalmente BDD( $\bullet$ OH) y  $\bullet$ OH, por HPLC en fase reversa. La figura 4.47 recoge la caída de la concentración de cianazina con el tiempo de electrólisis al tratar 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de cianazina a pH 3.0, 35°C y 100 mA para todos los EAOPs ensayados. La oxidación del herbicida con BDD( $\bullet$ OH) en OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es rápida y su concentración se reduce en un 91% a los 60 minutos. Mediante EF, la desaparición del compuesto es aún más rápida, consiguiéndose reducir el 95 % de la concentración en el mismo tiempo, 60 minutos. Este aumento en la cantidad eliminada se explica por el efecto de los  $\bullet$ OH producidos en el seno de la disolución por la reacción de Fenton 1.21. Mediante tratamiento con FEF, se destruye mucho más rápidamente el herbicida hasta su total desaparición a los 40 minutos de tratamiento, indicativo de la oxidación adicional que supone la presencia de  $\bullet$ OH generados por la reacción de fotocatalítica 1.39, ya que el compuesto no se fotoliza directamente, como se comprobó al irradiar agua contaminada con cianazina en las condiciones especificadas anteriormente, con y sin presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Las disminuciones en la concentración de la figura 4.47 se ajustan con buenas correlaciones a una cinética de pseudo primer orden, tal y como se muestra en la figura 4.48. Se obtienen constantes de  $k = 6.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.996$ ) para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $k = 8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.995$ ) para EF y  $k = 1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0.997$ ) para FEF.

Estos valores sugieren una producción constante de BDD( $\bullet$ OH) por la reacción 1.6 en OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, una formación también constante de  $\bullet$ OH por la reacción de Fenton 1.21 en EF y en FEF la acción adicional de la reacción 1.39.



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

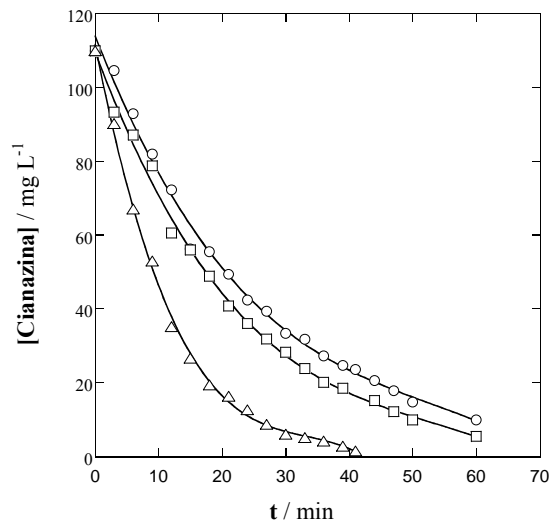


Figura 4.47- Disminución de la concentración de cianazina con el tiempo de electrólisis para la degradación de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de cianazina en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M a pH 3.0 y 35°C. Para los ensayos EF y FEF se añadió Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM. (O) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (□) EF y (△) FEF con lámpara UVA de 6 W con  $\lambda_{\text{máx}} = 360$  nm.

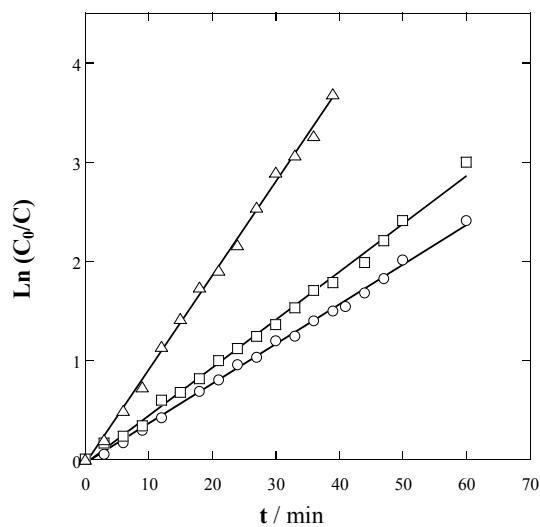


Figura 4.48- Análisis cinético de las curvas de la figura 4.47, suponiendo pseudo primer orden de reacción para la cianazina.

#### 4.3.5- Intermedios heteroaromáticos y ácidos carboxílicos generados en la mineralización del herbicida cianazina

En el análisis mediante HPLC en fase reversa de las muestras de cianazina degradadas por los métodos ensayados, aparecieron picos correspondientes a los intermedios de degradación. Teniendo en cuenta los productos que se detectaron en el estudio de la atrazina y de la desmetrina, así como de otras s-triazinas (Özcan et al., *J. Electroanal. Chem.* 2008), los picos cromatográficos se asignaron a compuestos heteroaromáticos como la desisopropil atrazina, desetil desisopropil atrazina, amelina y ácido cianúrico, formados por reacciones de desalquilación, desaminación, decloración e hidroxilación, por comparación de su tiempo de retención con el de los compuestos puros. La cuantificación se llevó a cabo mediante estándar externo.

En las figuras 4.49 y 4.50 se representan los intermedios detectados mediante el tratamiento con OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EF y FEF. La desisopropil atrazina, figura 4.46(a), sólo se detecta por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en bajas concentraciones y con un máximo de 1 mg L<sup>-1</sup> a los 90 de electrólisis, y desaparece del medio a las 2 horas de tratamiento. Por tanto, este heteroaromático, se genera directamente de la cianazina y se destruye rápidamente mediante BDD(•OH), aunque la destrucción mediante •OH es mucho más rápida, por lo cual no se puede detectar en EF y FEF.

En la figura 4.49(b) se muestra que se detectan bajos contenidos de desetil desisopropil atrazina con todos los métodos ensayados, con máximos de 1.16 mg L<sup>-1</sup> con OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a las 2 horas, 1.14 mg L<sup>-1</sup> con EF a los 60 minutos y 0.68 mg L<sup>-1</sup> con FEF a los 60 minutos también. Esta tendencia se puede justificar por la acción de los diferentes tipos de radicales hidroxilos presentes. Así pues, en OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la desetil desisopropil atrazina se forma lentamente y se destruye por acción de BDD(•OH), llegando a persistir en el medio por espacio de 6 h, en cambio, la oxidación mediante •OH provoca una desaparición más rápida de este compuesto a las 4 h de tratamiento por EF, y aún es más rápido el proceso para FEF, en que sólo se detecta hasta las 3 h de electrólisis, debido a una mayor producción de •OH por la reacción fotocatalítica 1.39.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Las figuras 4.50(a) y 4.50(b) muestran, en cambio, un comportamiento muy diferente para la amelina y el ácido cianúrico, que se acumulan notablemente. Las máximas acumulaciones de estos compuestos se producen a las 2 h para la amelina y a los 60 min para el ácido cianúrico, para todos los métodos ensayados.

Este comportamiento parece indicar estos compuestos sólo son oxidados por BDD( $\cdot$ OH), tal y como ya se ha justificado para el ácido cianúrico en el estudio de la atrazina. Los máximos de concentración decrecen a medida que el método se hace más oxidante, así tenemos para la amelina una concentración de  $6.2 \text{ mg L}^{-1}$  con OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $3.0 \text{ mg L}^{-1}$  con EF y  $1.9 \text{ mg L}^{-1}$  con FEF.

El ácido cianúrico muestra una tendencia similar pero alcanza concentraciones mucho mayores, con valores de 46, 42 y  $34 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente, indicativo de que es el principal compuesto heteroaromático formado en todos los tratamientos.

De acuerdo con estos resultados, ambos compuestos desaparecen de la disolución siguiendo la secuencia FEF < EF < OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porque es necesario más tiempo para generar más BDD( $\cdot$ OH) para su oxidación. Por tanto se puede deducir que los radicales hidroxilos formados mediante EF y FEF, convierten estos dos compuestos heteroaromáticos en otros productos, disminuyendo así su concentración en el medio.

Puesto que tanto la desetil desisopropil atrazina como el ácido cianúrico desaparecen en tiempos similares, mientras que la amelina es más persistente, ya que tarda más tiempo en desaparecer totalmente de la disolución, se puede pensar que la amelina y ácido cianúrico se pueden formar por caminos independientes, es decir, que el ácido cianúrico no se forma totalmente por oxidación de la amelina. El ácido cianúrico se puede formar también a partir de la oxidación de la desisopropil atrazina por desaminación, decloración e hidroxilación de este compuesto.

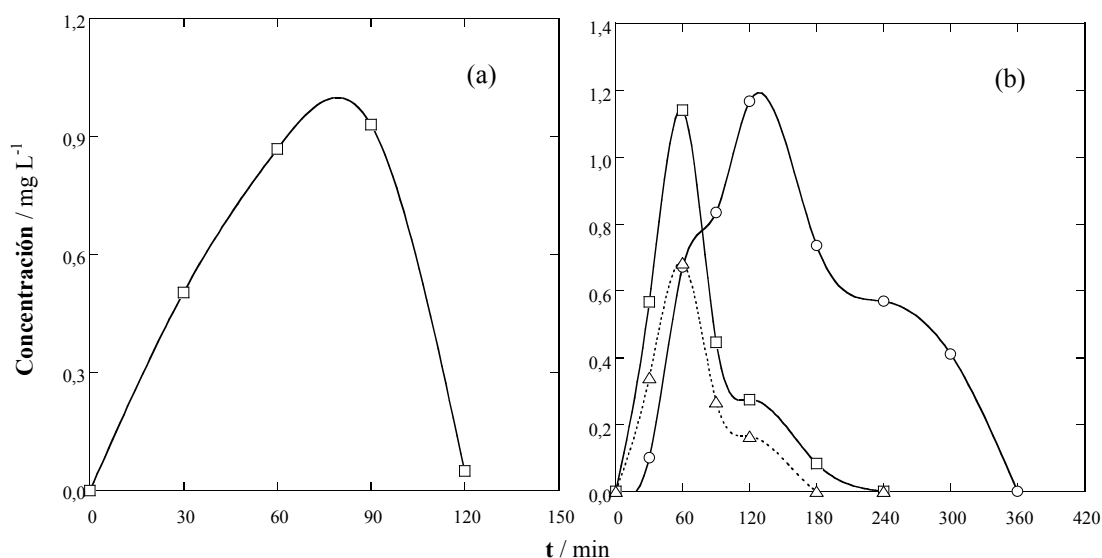


Figura 4.49- Compuestos heteroaromáticos detectados durante el tratamiento de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M a pH 3.0,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$  por (O) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (□) EF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y (△) FEF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y lámpara UVA de 6 W con  $\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$ . Compuestos (a) desisopropil atrazina y (b) desetil desisopropil atrazina.

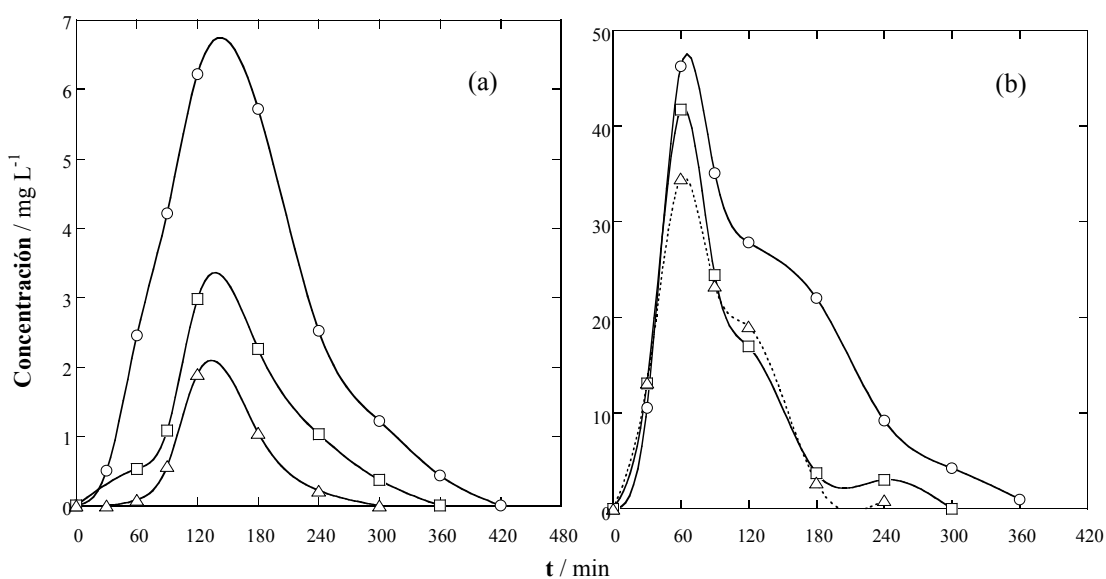


Figura 4.50- Compuestos heteroaromáticos detectados durante el tratamiento de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M a pH 3.0,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$  por (O) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (□) EF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y (△) FEF con  $\text{Fe}^{2+}$  0.5 mM y lámpara UVA de 6 W con  $\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$ . Compuestos (a) amelina y (b) ácido cianúrico.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Se analizaron las disoluciones de cianazina electrolizadas mediante cromatografía de exclusión iónica para determinar los ácidos carboxílicos generados y se identificó la presencia de ácido fórmico y de ácido oxámico. El ácido fórmico se puede generar a partir de la oxidación de cualquier átomo de carbono de la molécula de cianazina, incluso de los provenientes de la ruptura del anillo heteroaromático, mientras que el ácido oxámico puede formarse a partir de la oxidación de aquellos intermedios heteroaromáticos que poseen el grupo N-C, así como de los grupos etilamino que se pierden en las reacciones de desaminación de la desisopropil atrazina. Estos dos ácidos carboxílicos son productos terminales ya que se mineralizan directamente a CO<sub>2</sub> (Sirés et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2007; Isarain-Chavez et al., 2010; Ruiz et al., 2011).

En la figura 4.51 se observa la rápida acumulación de ácido fórmico entre los 60 y los 90 minutos de tratamiento para todos los EAOPs ensayados, con concentraciones inferiores a los 1.3 mg L<sup>-1</sup>, seguida de un lento descenso de la concentración hasta desaparición total a las 6 horas de electrólisis en EF y FEF y a tiempos mayores para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para los métodos EF y FEF, la rápida desaparición de los complejos Fe(III)-formiato indica que estos se destruyen más rápidamente mediante radicales hidroxilo que el ácido libre correspondiente.

En la figura 4.52 se aprecia que el ácido oxámico se acumula en menor medida que el ácido fórmico, dependiendo de la capacidad oxidante del método empleado. En OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el ácido oxámico alcanza los 0.051 mg L<sup>-1</sup> y desaparece a los 180 minutos de tratamiento, mientras que en EF la acumulación es menor pero persiste durante 240 min. En cambio, en FEF, la acumulación de este ácido es de 0.12 mg L<sup>-1</sup> a los 180 minutos, restando una concentración de 0.025 mg L<sup>-1</sup> a los 420 minutos de electrólisis. Este resultado sugiere que el mayor contenido de ácido oxámico se debe a la fotólisis de los intermedios precedentes por efecto de la radiación UVA en el método FEF. Los complejos Fe(III)-oxamato tienen poca reactividad con BDD(\*OH) y se fotolizan lentamente mediante luz UVA, por lo cual persisten en el medio.

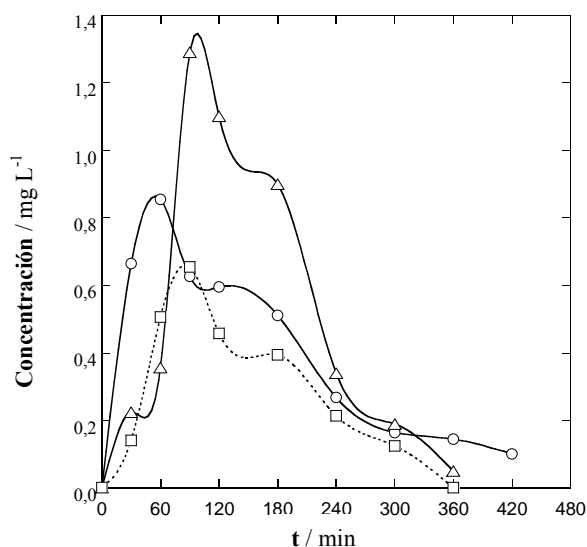


Figura 4.51- Evolución de ácido fórmico detectado durante el tratamiento de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de cianazina en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M a pH 3.0, 100 mA cm<sup>-2</sup> y 35°C por (○) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (□) EF con Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM y (△) FEF con Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM y lámpara UVA de 6 W con λ<sub>máx</sub> = 360 nm.

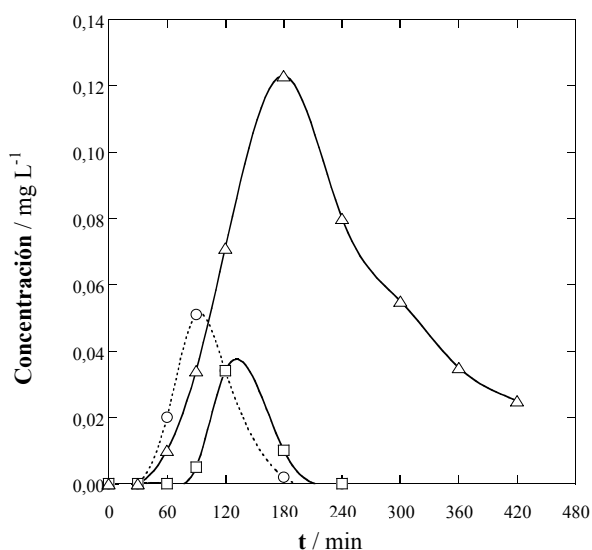


Figura 4.52- Evolución de ácido oxámico detectado durante el tratamiento de 100 mL de disolución con 110 mg L<sup>-1</sup> de cianazina en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M a pH 3.0, 100 mA cm<sup>-2</sup> y 35°C por (○) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (□) EF con Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM y (△) FEF con Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM y lámpara UVA de 6 W con λ<sub>máx</sub> = 360 nm.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En los ensayos realizados a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  se puede observar que, tanto los derivados heteroaromáticos como los ácidos carboxílicos, han desaparecido casi totalmente a las 7 horas de tratamiento, mientras que el valor de TOC se reduce un 87% en OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un 94% en EF y un 96% en FEF. Estos resultados confirman la existencia de otros intermedios no detectados que permanecen en las disoluciones electrolizadas, de forma que se puede afirmar que la acción conjunta de BDD( $\bullet$ OH),  $\bullet$ OH y luz UVA favorece la mineralización de estos intermedios, mejorando la eficiencia del proceso FEF.

### 4.3.6- Iones inorgánicos formados en la degradación electroquímica de la cianazina

Se investigó la presencia de iones inorgánicos durante la degradación de la cianazina mediante cromatografía iónica y se detectaron los iones cloruro, nitrato y amonio. No se detectó la presencia de iones nitrito o cianuro. En la figura 4.53 se observa que la cianazina pierde rápidamente su átomo de cloro con todos los métodos ensayados, ya que este ión alcanza su máxima concentración en tiempos inferiores a los 60 minutos de tratamiento, lo cual es coherente con la rápida acumulación de ácido cianúrico como principal derivado heteroaromático, tal y como se ha comentado en el apartado 4.3.4. El ión Cl<sup>-</sup> desaparece del medio a una velocidad similar en OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF y lo hace más rápidamente con FEF, debido a la oxidación a Cl<sub>2</sub>, principalmente por la acción oxidante de BDD( $\bullet$ OH) (Panizza et al., 2009).

El nitrógeno inicial de la cianazina ( $38.4 \text{ mg L}^{-1}$ ) se convierte principalmente en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y en menor medida en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, dependiendo del EAOP aplicado. En las figuras 4.54 y 4.55 se aprecia que estos dos iones se acumulan en las 3-4 primeras horas de electrólisis, y después de las 7 horas de tratamiento sus contenidos son de  $20.0 \text{ mg L}^{-1}$  de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y  $2.5 \text{ mg L}^{-1}$  de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $9.5 \text{ mg L}^{-1}$  de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y  $1.6 \text{ mg L}^{-1}$  de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para EF y  $10.0 \text{ mg L}^{-1}$  de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y  $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para FEF. Los porcentajes que estos valores representan respecto al N inicial se muestran en la tabla 4.13. Puesto que no todo el nitrógeno inicial se transforma en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EF y FEF, se deduce que los N-derivados se mineralizan mal

mediante BDD( $\cdot\text{OH}$ ) y peor aún con  $\cdot\text{OH}$ , formándose intermedios volátiles, probablemente especies  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_x\text{O}_y$ .

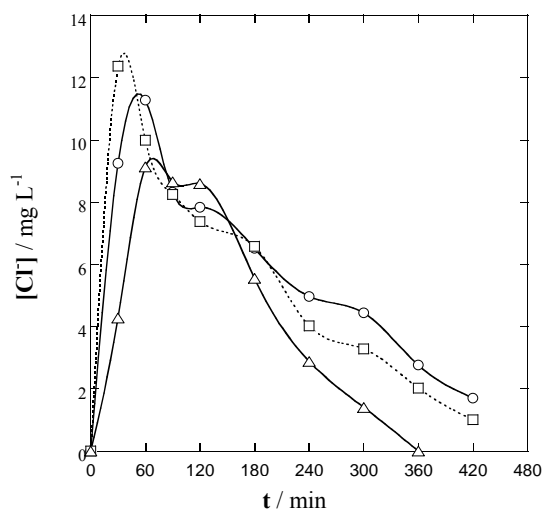


Figura 4.53- Evolución de ión  $\text{Cl}^-$  durante el tratamiento de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.05 \text{ M}$  a  $\text{pH } 3.0$ ,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$  por (O) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (□) EF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  y (△) FEF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  y lámpara UVA de  $6 \text{ W}$  con  $\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$ .

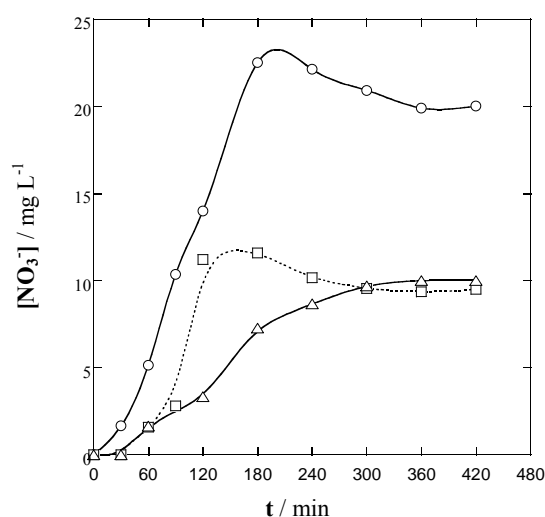


Figura 4.54- Evolución de ión  $\text{NO}_3^-$  durante el tratamiento de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.05 \text{ M}$  a  $\text{pH } 3.0$ ,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$  por (O) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (□) EF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  y (△) FEF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  y lámpara UVA de  $6 \text{ W}$  con  $\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$ .



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

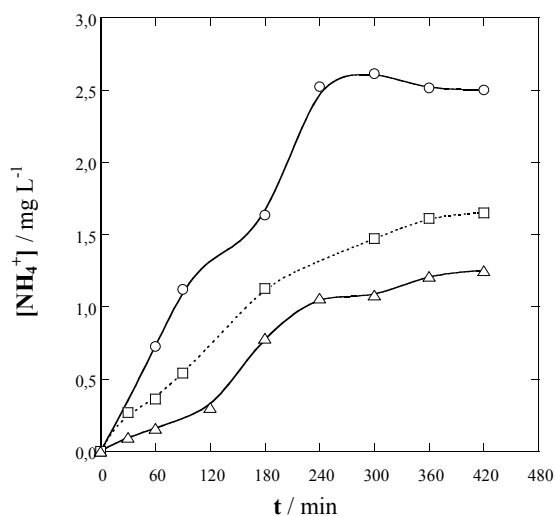


Figura 4.55- Evolución de ión  $\text{NH}_4^+$  durante el tratamiento de 100 mL de disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.05 \text{ M}$  a  $\text{pH } 3.0$ ,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$  por (O) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (□) EF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  y (△) FEF con  $\text{Fe}^{2+}$   $0.5 \text{ mM}$  y lámpara UVA de  $6 \text{ W}$  con  $\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$ .

Método	Concentración N inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentración N a las 7 horas de tratamiento ( $\text{mg L}^{-1}$ )		% N inicial
		$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	
<b>OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		20.0	2.5	16.9
<b>EF</b>	38.4	9.5	1.6	8.8
<b>FEF</b>		10	1.2	8.4

Tabla 4.13- Concentraciones de iones nitrato y amonio y porcentaje de nitrógeno inicial transformado para los diferentes métodos al electrolizar una disolución con  $110 \text{ mg L}^{-1}$  de cianazina en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.05 \text{ M}$  a  $\text{pH } 3.0$ ,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $35^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.7- Secuencia de reacción propuesta para la degradación de la cianazina

La secuencia de reacción propuesta para la mineralización de la cianazina en medio ácido por los EAOPs ensayados se presenta en la figura 4.56. El principal oxidante considerado es el BDD( $\cdot\text{OH}$ ) en OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , además de  $\cdot\text{OH}$  en EF y FEF. La radiación UVA en FEF mejora la generación de  $\cdot\text{OH}$  por la reacción 1.39.

El proceso de mineralización se inicia con una desalquilación del grupo metilpropionitrilo de la cianazina para dar desisopropil atrazina, que o bien pierde posteriormente el grupo etilo, formándose la desetil desisopropil atrazina o bien sufre una desaminación y decloración con hidroxilación para generar ácido cianúrico, con liberación de iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ .

La oxidación de la desetil desisopropil atrazina también produce ácido cianúrico y amelina si la hidroxilación no es total. La degradación de la amelina y del ácido cianúrico provoca la apertura del anillo heteroaromático para dar compuestos lineales como el ácido fórmico y el ácido oxámico, que liberan iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ . Estos ácidos se mineralizan directamente con BDD( $\cdot\text{OH}$ ) en OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , mientras que en EF y FEF se forman complejos intermedios de Fe(III)-oxamato y Fe(III)-formiato que principalmente son destruidos por BDD( $\cdot\text{OH}$ ) y en FEF son fotolizados también por la radiación UVA con pérdida de ión  $\text{Fe}^{2+}$  (Brillas et al., 2009; Almeida et al., 2011).

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

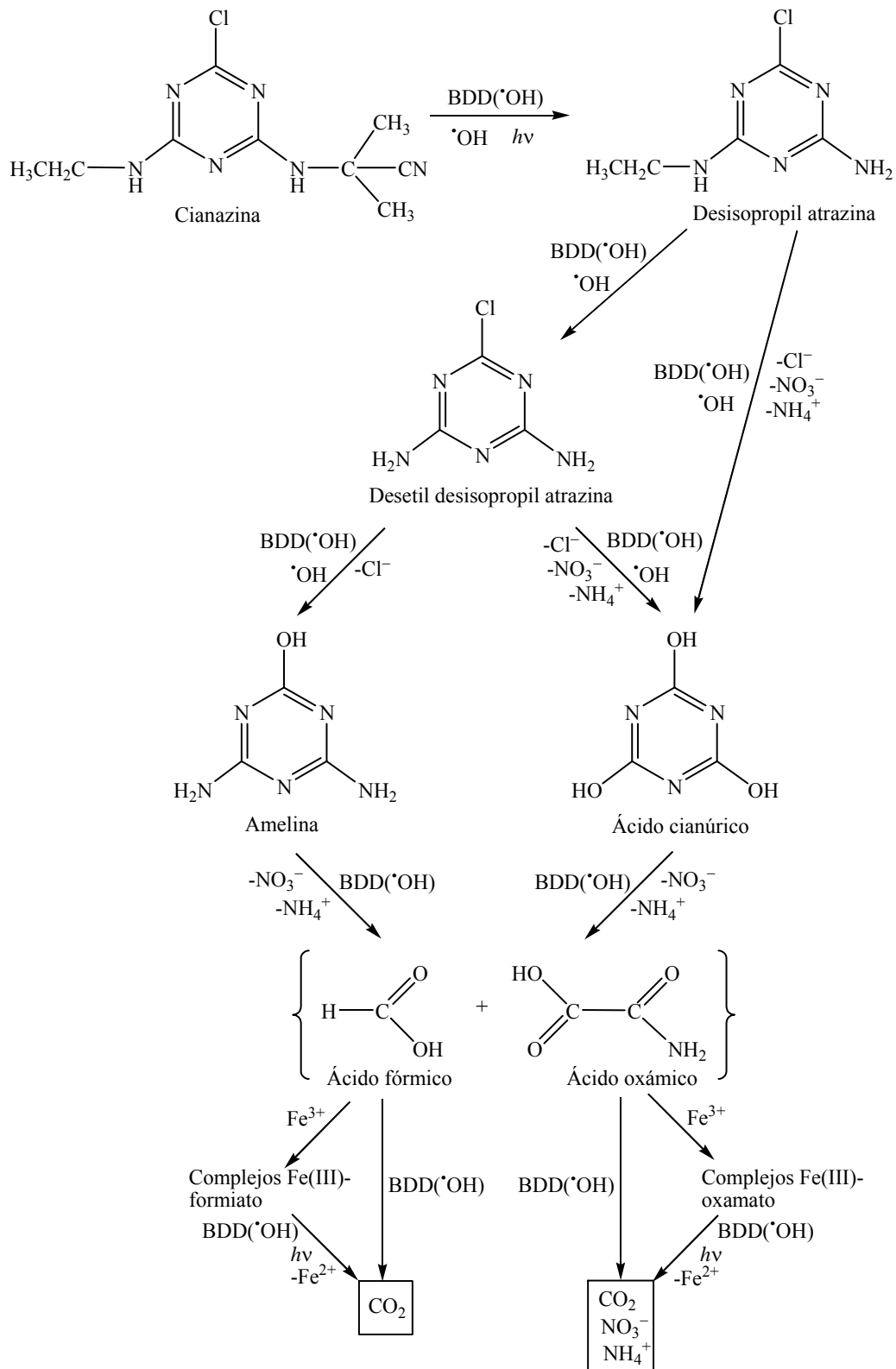


Figura 4.56- Secuencia de reacción propuesta para la mineralización de la cianazina en medio ácido por oxidación anódica, electro-Fenton y foto electro-Fenton con ánodo de BDD y cátodo de difusión de oxígeno.

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**



## 5- Conclusiones

1- Los EAOPs oxidación anódica con cátodo de acero, oxidación anódica con electrogeneración de peróxido de hidrógeno, electro-Fenton y foto electro-Fenton, utilizando en todos los casos el BDD como material anódico, son métodos eficaces para el tratamiento y descontaminación de aguas residuales que contengan herbicidas s-triazínicos, consiguiéndose, a las 6 horas de tratamiento, porcentajes de mineralización entre el 55 y el 98% según el método y las condiciones experimentales empleadas.

2- El método FEF es el que presenta mejores resultados entre los ensayados, debido a una mayor presencia en el medio del principal reactivo oxidante, el radical hidroxilo, proveniente de la producción en el ánodo, en el seno de la disolución por la reacción de Fenton y como producto de la reacción entre la radiación UVA y los complejos de Fe(III). Además, cabe destacar, que los ácidos carboxílicos de cadena corta que se generan por ruptura de la molécula del herbicida, forman complejos con Fe(III) que son rápidamente fotolizados por la radiación UVA.

3- La elección de las mejores condiciones experimentales y del método óptimo para la degradación de los herbicidas se ha realizado teniendo en cuenta también la eficiencia de corriente de mineralización (MCE), el porcentaje de herbicida eliminado y el coste energético. Se observa que el porcentaje de herbicida mineralizado aumenta con la intensidad de corriente aplicada, pero a su vez, disminuye el MCE y aumenta el coste energético. Los métodos más oxidantes son los que suponen costes energéticos mayores y también mejores mineralizaciones. Por todo ello se puede concluir que, dado que las diferencias entre los porcentajes mineralizados a 300 y 450 mA no son muy significativas y que el coste energético es menor a intensidad más baja, las condiciones óptimas de degradación de herbicidas s-triazínicos son el método FEF, pH 2.0-3.0 y 300 mA de intensidad de corriente.

## 5. CONCLUSIONES

---

4- Los valores de MCE obtenidos a diferentes concentraciones iniciales del compuesto tratado, muestran que se consigue mayor eficiencia cuanto mayor es la concentración inicial del herbicida, puesto que al haber mayor concentración de materia orgánica en el medio se minimizan las reacciones parásitas, por ser una vía preferente el ataque del radical hidroxilo sobre la molécula orgánica.

5- El seguimiento de la evolución de los herbicidas mediante HPLC ha permitido comprobar que su desaparición verifica una cinética de pseudo-primer orden para todos los procesos

6- Por HPLC en fase reversa se comprueba que el ácido cianúrico es el intermedio heteroaromático persistente común en la degradación de los tres herbicidas que se mineralizan mediante EAOPs.

7- Durante la degradación de los herbicidas se liberan iones inorgánicos cuya concentración se siguió por cromatografía iónica. En el tratamiento de la atrazina y de la cianazina se libera ión cloruro que desaparece del medio en forma de  $\text{Cl}_2$  y en el caso de la desmetrina se acumula ión sulfato. El nitrógeno inicial de las moléculas se transforma principalmente en ión nitrato, en ión amonio en menor cuantía y dependiendo de la capacidad oxidante del método aplicado y en compuestos  $\text{N}_x\text{O}_y$  volátiles.

8- Se propone una secuencia de degradación por EAOPs para cada uno de los herbicidas, coherente con los resultados experimentales obtenidos.

## **CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFIA**





---

**6. Bibliografía****A**

Aldaya, M.M.; Niemeyer, I.; Zarate, E. *Revista Española de Estudios Agrosociales y Pesqueros* 2011, 230, 61.

Almeida, L.C.; García-Segura, S.; Bocchi, N.; Brillas, E. *Appl. Catal. B: Environ.* 2011, 103, 21.

Ammar, S.; Abdelhedi, R.; Flox, C.; Arias, C.; Brillas, E. *Environ. Chem. Lett.* 2006, 4, 229.

Andreozzi, R.; Carpio, V.; Insola, A.; Marotta, R. *Catal. Today* 1999, 53, 51.

Arnold, S.M.; Hickey, W.J.; Harris, R.F. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 2083.

**B**

Balaguer, M.D.; Puig, M.A.; Salgot, M.; Sánchez-Marrè, M.; Turon, C. *Gestió i tractament d'aigües residuals*. Universitat de Girona 2007.

Balci, B.; Oturan, N.; Cherrier, R.; Oturan, M.A. *Water Res.* 2009, 43, 1924.

Barón, M.; Chueca, A.; López Gorgé, J. *Investigación y Ciencia*, 1987, 130, 10.

Beltrán, F.J.; Ovejero, G.; Acedo, B. *Water Res.* 1993, 27, 1013.

Boye, B.; Michaud, P.A.; Marselli, B.; Dieng, M.M.; Brillas, E.; Comninellis, Ch. *New Diamond Front. Carbon Technol.* 2002, 12, 63.

Boye, B.; Dieng, M.M.; Brillas, E. *Electrochim. Acta* 2003, 48, 781.

Boye, B.; Brillas, E.; Marselli, B.; Michaud, P.A.; Comninellis, Ch.; Farnia, G.; Sandonà, G. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 2872.

Brillas, E.; Boye, B.; Baños, M.A.; Calpe, J.C.; Garrido, J.A. *Chemosphere* 2003, 51, 227.

Brillas, E.; Calpe, J.C.; Cabot, P.L. *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 46, 381.

Brillas, E.; Baños, M.A.; Campos, S.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M. *New J. Chem.* 2004, 28, 314.

Brillas, E.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M. *Port. Electrochim. Acta* 2006, 14, 159.

Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. *Chem. Rev.* 2009, 109, 6570.

Brillas, E.; García-Segura, S.; Skoumal, M.; Arias, C. *Chemosphere* 2010, 79, 605.

**C**

---

## 6. BIBLIOGRAFIA

---

Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 956.

Cañizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M.A.; Sáez, C. *Water Res.* 2005, 39, 2687.

Cañizares, P.; Paz, R.; Sáez, C. Rodrigo, M.A. *Electrochim. Acta* 2008, 53, 2144.

Caux, P.Y.; Menard, L.; Kent, R.A. *Environ. Pollut.* 1996, 92, 219.

Chan, S.; Tao, R.; Dawson, R. *Environ. Pollut.* 2004, 131, 45.

Cruz-González, K.; Torres-López, O.; García-León, A.; Guzmán-Mar, J.L.; Reyes, L.H.; Hernández-Ramírez, A.; Peralta-Hernández, J.M. *Chem. Eng. J.* 2010, 160, 199.

Cruz-González, K.; Torres-López, O.; García-León, A.; Brillas, E.; Hernández-Ramírez, A.; Peralta-Hernández, J.M. *Desalination* 2012, 286, 63.

Cunill, F.; Tejero, J.; Iborra, M.; Ité, C.; Izquierdo, J.F. *Cinética de las reacciones químicas*. Ediciones de la Universitat de Barcelona, Barcelona, 2004.

### D

---

Daneshvar, A.; Aboufadi, K.; Viglino, L.; Broseus, R.; Sauve, S.; Madoux-Humery, A.S.; Weyhenmeyer, G.A.; Prevost, M. *Chemosphere* 2012, 88, 131.

De Laat, J.; Gallard, H.; Ancelin, A.; Legube, B. *Chemosphere* 1999, 39, 2693.

Diagne, M.; Oturan, N.; Oturan, M.A. *Chemosphere* 2007, 66, 841.

### F

---

Ferro, S.; de Battisti, A.; Duo, I.; Comninellis, Ch.; Haenni, W.; Perret, A. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2614.

Fenton H.J.H. *Chem. News* 1876, 33, 190.

Fenton H.J.H. *J. Chem. Soc.* 1894, 65, 899.

Flox, C.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Arias, C.; Brillas, E. *Electrochim. Acta* 2005, 50, 3685.

Flox, C.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Arias, C.; Brillas, E. *Chemosphere* 2006, 64, 892.

Flox, C.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Arias, C.; Brillas, E. *Catal. Today* 2007, 129, 29.

Fujii, K.; Takagi, K.; Hiradate, S.; Iwasaki, A.; Harada, N. *Pest. Manage. Sci.* 2007, 63, 254.

**G**

Gallart, H.; De Laat, J.; Legube, B. *Water Res.* 1999, 33, 2929.

García-Segura, S.; Brillas, E. *Water Res.* 2011, 45, 2975.

García-Segura, S.; Centellas, F.; Arias, C.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Cabot, P.L.; Brillas, E. *Electrochim. Acta* 2011, 58, 303.

Garrido, J.A.; Brillas, E.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R.M. *Port. Electrochim. Acta* 2007, 25, 19.

Guinea, E.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Centellas, F.; Brillas, E. *Water Res.* 2008, 42, 499.

**H**

Haber, F.; Weiss, J., *Naturwissenschaften* 1932, 51, 948.

Haber, F.; Weiss, J., *J. Proc. R. Soc. London* 1934, 147, 332.

Hammami, S.; Oturan, N.; Bellakhal, N.; Dachraoui, M.; Oturan, M.A. *J. Electroanal. Chem.* 2007, 610, 75.

Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Dachraoui, M. *Chemosphere* 2008, 73, 678.

Hatfield, J.L.; Jaynes, D.B.; Burkart, M.R.; Cambardella, C.A.; Moorman, T.B.; Prueger, J.H.; Smith, M.A. *J. Environ. Qual.* 1999, 28, 11.

Herranz, S.; Ramón-Azcón, J.; Benito-Peña, E.; Marazuela, M.D.; Marco, M.P.; Moreno-Bondi, M.C. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, 391, 1801.

Hincapié, M.; Pérez, A.; Peñuela, G.B.; Maldonado, M. I.; Malato, O; Fernández, P.; Ibáñez, C.; Oller, I.; Gernjak, W.; Malato, S. *Appl. Catal. B* 2006, 64, 272.

Hoekstra, A.Y.; Chapagain, A.K.; Aldaya, M.M.; Mekonnen, M.M. *The Water Footprint Assessment Manual Setting the Global Standard*. Ed. Earthscan (London, Washington) 2011.

Homes, M.J.; Frankenberg, J.R.; Engel, B.A. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 2001, 37, 987.

## 6. BIBLIOGRAFIA

---

House, W.A.; Leach, D.; Long, J.L.A.; Cranwell, P.; Smith, C.; Bharwaj, L.; Meharg, A.; Ryland, G.; Orr, D.O.; Wright, J. *Sci. Total Environ.* 1997, (194/195), 357.

### I

---

Ince, N.H. *Water Res.* 1999, 33, 1080.

Isarain-Chavez, E.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Rodríguez, R. M.; Garrido, J.A.; Brillas, E. *Appl. Catal. B: Environ.* 2010, 96, 361.

### K

---

Kesraoui-Abdessalem, A.; Oturan, N.; Bellakhal, N.; Dachraoui, M.; Oturan, M.A. *Appl. Catal. B: Environ.* 2008, 78, 334.

Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. *Environ. Int.* 2009, 35, 402.

Krysová, H.; Jirkovsky, J.; Krysa, J.; Mailhot, G.; Bolte, M. *Appl. Catal. B* 2003, 40, 1.

### L

---

Lapertot, M.; Ebrahimi, S.; Dazio, S.; Rubinelli, A.; Pulgarin, C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2007, 186, 34.

Lawton, J.C.; Pennington, P.L.; Chung, K.W.; Geoffrey, I.S. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2006, 65, 388.

LeBlanc, A.; Sleno, L. *Chem. Res. Toxicol.* 2011, 24 (3), 329.

Lei, Y.; Zhao, G.; Zhang, Y.; Liu, M.; Liu, L.; Lv, B.; Gao, J. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 7921.

Liu, L.; Zhao, G.; Wu, M.; Lei, Y.; Geng, R. *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 179.

Lobedank, J.; Bendig, J. *J. Inf. Rec.* 1998, 24, 41.

Locke, M.A.; Reddy, K.N.; Gaston, L.A.; Zablotowicz, R.M. *Soil Sci.* 2002, 167, 444.

Lucas, M. S.; Dias, A. A.; Sampaio, A.; Amaral, C.; Peres, J. A. *Water Res.* 2007, 41, 1103.

### M

---

Ma, J.; Liang, W. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2001, 67, 347.

Ma, J.; Tong, S.; Wang, P.; Chen, J. *Int. J. Environ. Res.* 2010, 4, 347.

Mamián, M.; Torres, W.; Larmat, F.E. *Port. Electrochim. Acta* 2009, 27, 371.

- Mantzavinos, D.; Psillakis, E. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004, 79, 431.
- Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P.A.; Rodrigo, M.A.; Comninellis, Ch. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, D79.
- Martínez-Huitle, C.A.; Ferro, S. *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35, 1324.
- Mascolo, G.; López, A.; Passino, R.; Ricco, G.; Tiravanti, G. *Water Res.* 1994, 28, 2499.
- McMurray, T.A.; Dunlop, P.S.M.; Byrne, J.A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2006, 182, 43.
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J. *Sol. Energy* 1996, 56, 411.
- N** —————
- Nagaraju, D.; Huang, S.D. *J. Chromatogr. A* 2007, 1161, 89.
- Nélieu, S.; Kerhoas, L.; Einhorn, J. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 430.
- O** —————
- Oturan, N.; Oturan, M.A. *Agron. Sustainable Dev.* 2005, 25, 267.
- Oturan, M., A.; Brillas, E. *Por. Electrochim. Acta* 2007, 8, 1118.
- Oturan, M.A.; Pimentel, M.; Oturan, N.; Sirés, I. *Electrochim. Acta* 2008, 54, 173.
- Oturan, N.; Panizza, M.; Oturan, M.A. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 10988.
- Oturan, M.A.; Oturan, N.; Edelahe, M.C.; Podvorica, F.J.; El Kacemi, K. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 127.
- Oturan, N.; Brillas, E.; Oturan, M.A. *Environ. Chem. Lett.* 2012, 10, 165.
- Özcan, A.; Sahin, Y.; Koparal, A.S.; Oturan, M.A. *J. Electroanal. Chem.* 2008, 616, 71.
- Özcan, A.; Sahin, Y.; Koparal, A.S.; Oturan, M.A. *Water Res.* 2008, 42, 2889.
- P** —————
- Panizza, M.; Barbucci, A.; Ricotti, R.; Cerisola, G. *Sep. Purif. Technol.* 2007, 54, 382.
- Panizza, M.; Cerisola, G. *Appl. Catal. B: Environ.* 2007, 75, 95.
- Panizza, M.; Kapalka, A.; Comninellis, Ch. *Electrochim. Acta* 2008, 53, 2289.
- Panizza, M.; Cerisola, G. *Chem. Rev.* 2009, 109, 6541.
- Panizza, M.; Cerisola, G. *Water Res.* 2009, 43, 339.

## 6. BIBLIOGRAFIA

---

Pelizzetti, E.; Maurino, V.; Minero, C.; Carlin, V.; Pramauro, E. Zerbinati, O.; Tosato, M. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1559.

Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M.A.; Giménez, J.; Esplugas, S. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004, 47, 219.

Polcaro, A.M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Palmas, S. *Electrochim. Acta* 2005, 50, 1841.

### R

---

Ruiz, E.J.; Arias, C.; Brillas, E.; Hernández-Ramírez, A.; Peralta-Hernández, J.M. *Chemosphere* 2011, 82, 495.

### S

---

Sáez, C.; Panizza, M.; Rodrigo, M.A.; Cerisola, G. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007, 82, 575.

Santos, V.; Diogo, J.; Pacheco, M.J.A.; Ciriaco, L.; Morao, A.; Lopes, A. *Chemosphere* 2010, 79, 637.

Sirés, I.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Brillas, E. *Electrochim. Acta* 2006, 52, 75.

Sirés, I.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Brillas, E. *Appl. Catal. B: Environ.* 2007, 72, 373.

Sirés, I.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Brillas, E. *Chemosphere* 2007, 66, 1660.

Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Rodríguez, R.M.; Garrido, J.A.; Brillas, E. *Electrochim. Acta* 2007, 52, 5493

Sirés, I.; Brillas, E.; Cerisola, G.; Panizza, M. *J. Electroanal. Chem.* 2008, 613, 151.

Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M.A. *Water Res.* 2010, 44, 3109.

Sirés, I.; Brillas, E. *Environ. Int.* 2012, 40, 212.

Skinner, J. *Waste Manag. Res.* 1990, 9, 55.

Skoumal, M.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Brillas, E. *Chemosphere* 2008, 71, 1718.

Skoumal, M.; Rodríguez, R. M.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Arias, C.; Brillas, E. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 2077.

---

Stuglik, Z.; Zagorski, Z. *P. Radiat. Phys. Chem.* 1981, 17, 229.

Sun, Y.; Pignatello, J.J. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 304.

**T** 

---

Tarr, M. (Ed.) 2003 *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications.* Marcel Dekker, New York.

**U** 

---

Usenko, S.; Landers, D.H.; Appleby, P.G.; Simonich, S.L. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 7235.

**V** 

---

Ventura, A.; Jacquet, G.; Bermond, A.; Camel, V. *Water Res.* 2002, 36, 3517.

Voet, D.; Voet, J., *Bioquímica*, 3<sup>o</sup> ed. Ed. Buenos Aires Médica Panamericana 2006.

Von der Ohe, P.C.; Dulio, V.; Slobodnik, J.; De Deckere, E.; Kuehne, R.; Ebert, R.U.; Ginebreda, A.; De Cooman, W.; Schueuermann, G.; Brack, W. *Sci. Total Environ.* 2011, 409, 2064.

**W** 

---

Wang, A.; Qu, J.; Liu, H.; Ru, J. *Appl. Catal. B: Environ* 2008, 84, 393.

Waria, M.; Comfort, S.D.; Onanong, S.; Satapanajaru, T.; Boparai, H.; Harris, C.; Snow, D.D.; Cassada, D.A. *J. Environ. Qual.* 2009, 38, 1803.

Weiss, E.; Groenen-Serrano, K.; Savall, A.; Comninellis, Ch. *J. Appl. Electrochem.* 2007, 37, 41.

Welcher, F.J. (Ed), *Standard Methods of Chemical Analysis*, R.E. Krieger Pub. Co, Huntington, 1975, Vol.2, Part B, 6<sup>th</sup> Ed., p. 1827.

White-Stevens, R. (ed.). *Pesticides in the Environment*, Volume 3, (1977).

World Health Organization, Geneva, 1996 *Atrazine in drinking-water. Guidelines for drinking-water quality*, 2<sup>nd</sup> ed. Vol.2.

**Y** 

---

Yassir, A.; Lagacherie, B.; Houot, S.; Soulas, G. *Pestic. Sci.* 1999, 55, 799.

**Z** 

---

Zepp, R.G.; Faust, B.C.; Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 313.

Zhang, G.; Shaogui, Y.; Na, T.; Sun, T.N. *J. Hazard. Mater.* 2007, 145, 424.



## 6. BIBLIOGRAFIA

---

Zhao, G.; Shen, S.; Li, M.; Wu, M.; Cao, T.; Li, D. *Chemosphere* 2008, 73, 1407.

Zhao, G.; Zhang, Y.; Lei, Y.; Lv, B.; Gao, J.; Zhang, Y.; Li, D. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 1754.

Zuo, Y.; Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 1014.

## **CAPÍTULO 7. ARTÍCULOS PUBLICADOS**

