

5

Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares

Marta Irene Litter

Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499, 1650 San Martín, Argentina; Universidad Nacional de General San Martín. Correo electrónico: litter@cnea.gov.ar.

1. Introducción

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, que complementen a las descritas en el Capítulo 4. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1]. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Las TAOs [2-34⁵⁶⁷] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y col. [3,8,9], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta

efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

El cuadro 1 a un listado de las TAOs, clasificadas en procesos *no fotoquímicos* y *procesos fotoquímicos*.

Cuadro 1: Las Tecnologías avanzadas de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatalisis heterogénea
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Radiólisis γ
Oxidación en agua sub-/y supercrítica	

El cuadro 2 resume las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.

Cuadro 2: Ventajas de las Tecnologías avanzadas de oxidación.

<p>No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.</p> <p>Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.</p> <p>Usualmente no generan barros que a vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.</p> <p>Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.</p> <p>Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).</p> <p>No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.</p> <p>Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.</p> <p>Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.</p> <p>En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).</p> <p>Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.</p> <p>Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.</p>
--

Las TAOs son especialmente útiles como *pretratamiento* antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de *postratamiento* para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [10].

¿Cuál es la explicación de la eficiencia de estas técnicas? Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $\bullet\text{OH}$. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La tabla 1, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el $\bullet\text{OH}$ es el oxidante más energético. En la tabla 2 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Tabla 1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [2]

Especie	E^0 (V, 25° C)*
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

* Los potenciales dados en este capítulo están referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Tabla 2. Constantes de velocidad (k en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [3]

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

Las TAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en cambio constante a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas.

En este capítulo, se hará referencia solamente a las tecnologías fotoquímicas, con su extensión a las solares, con alguna mención a las no fotoquímicas en los casos de ozonización y reactivo de Fenton.

2. Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas

2.1. Conceptos básicos

Para producir cambios fotoquímicos en una molécula, el sistema debe irradiarse con luz de energía en el rango UV-visible. El espectro visible cubre longitudes de onda entre 400 y 800 nm. El rango UV se divide usualmente en cuatro regiones, UV-A (llamada también luz UV cercana, larga o negra), UV-B, UV-C (luz UV corta) y luz UVV (luz ultravioleta de vacío). La luz solar puede, por lo tanto usarse, pero debe tenerse en cuenta que en el espectro solar sólo está presente un 3-5% de luz UV (ver Capítulos 6 y 7).

Usualmente, la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de las TAOs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación. Como fuente de luz, se pueden usar lámparas de mercurio o xenón de arco de alta presión, que tienen buena emisión en el UV-cercano. Algunas aplicaciones requieren irradiación en el rango UV-corto y para ello son fácilmente asequibles las lámparas germicidas. El uso de luz solar asegura un considerable ahorro de energía así como instalaciones industriales más seguras.

El Cuadro 3 muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del •OH como oxidante.

Cuadro 3: Ventajas de las tecnologías fotoquímicas

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno.
- Evita el uso de O₃ o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O₃ sin luz necesita pH altos).
- Aumenta la flexibilidad del sistema, ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar •OH.

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Las TAOs mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias

de elevado coeficiente de absorción, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

2.2. Fotólisis directa

Es posible usar un proceso fotolítico directo, sin adición de reactivos químicos, para el tratamiento de aguas y efluentes acuosos. Es importante tener en cuenta que, por ejemplo, un fotón de 254 nm equivale a 4,89 eV, energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas. La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula en el estado fundamental a un estado excitado singlete, que luego puede sufrir un cruce intersistema para producir tripletes (ver Capítulo 14). Tales estados excitados pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales:



Estos radicales inician reacciones en cadena y producen productos finales de más bajo peso molecular. En presencia de oxígeno, son posibles reacciones adicionales de generación de radical superóxido:



Aunque su poder oxidante no es muy alto, el radical superóxido puede degradar compuestos aromáticos sustituidos con alta absorción en el rango UV.

La fotólisis directa es importante para compuestos que no reaccionan o reaccionan muy lentamente con $\bullet OH$, como los nitrofenoles, NO_2^- o compuestos halogenados. Algunos plaguicidas pueden ser degradados por fotólisis UV corta [11]. La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm se halla bien documentada en la literatura [2, 3].

Para la irradiación, las lámparas de baja presión de mercurio (germicidas) son muy simples y económicas. Generalmente, la tecnología se combina con otros métodos convencionales. Las limitaciones del proceso son: i) baja eficiencia, ii) aplicable sólo a compuestos que absorben entre 200 y 300 nm, iii) se puede tratar con resultados razonablemente buenos un único compuesto *target*. Se han descrito el mecanismo y los productos de la descomposición UV de contaminantes importantes como DDT, lindano, PCP, TNT y atrazina [12 y referencias allí citadas]. La fotólisis directa a 254 nm es efectiva para decolorar colorantes textiles a bajas concentraciones, como el caso del Solophenyl Green BLE 155% [13].

Más allá de las aplicaciones en descontaminación química, el uso de la radiación UV corta para desinfección ha sido usado desde hace mucho tiempo [1] y ya ha sido mencionado en el Capítulo 4.

2.3. Sensibilización

Este tema se verá en los Capítulos 14 y 15. Aquí mencionaremos solamente que la fotólisis directa puede favorecerse en presencia de oxígeno y sustancias que pueden actuar como fotosensibilizadores (Sens), es decir, compuestos que absorben la luz visible y se excitan a un estado de energía mayor del cual puede ocurrir una

transferencia de energía, transfiriéndose el exceso de energía a otras moléculas [14]. En este sentido, colorantes como el Rosa de Bengala (RB), ftalocianinas o azul de metileno promueven la formación de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) con un excelente rendimiento cuántico [15]; el oxígeno singlete es un oxidante suficientemente poderoso como para atacar la materia orgánica y los microorganismos [5]:



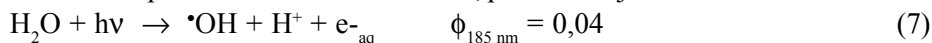
Para la purificación de agua, la eficiencia depende fuertemente de la velocidad de producción de oxígeno singlete en la solución. Una de las restricciones principales es la eliminación del colorante del agua después del tratamiento. Por esta razón, se ha inmovilizado el fotosensibilizador en distintos soportes como se verá en los Capítulos 14 y 15.

2.4. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

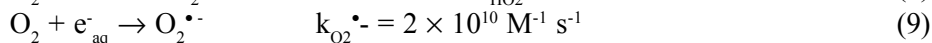
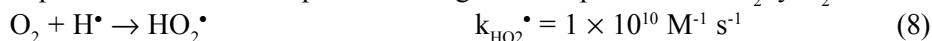
Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV-C, es decir, más bajas que 190 nm, y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación con estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas (por ejemplo, hidrocarburos fluorados y clorados) [2,5]. Sin embargo, el uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua (ecuación (6)), que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm respectivamente) [16]:



También se producen electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos:

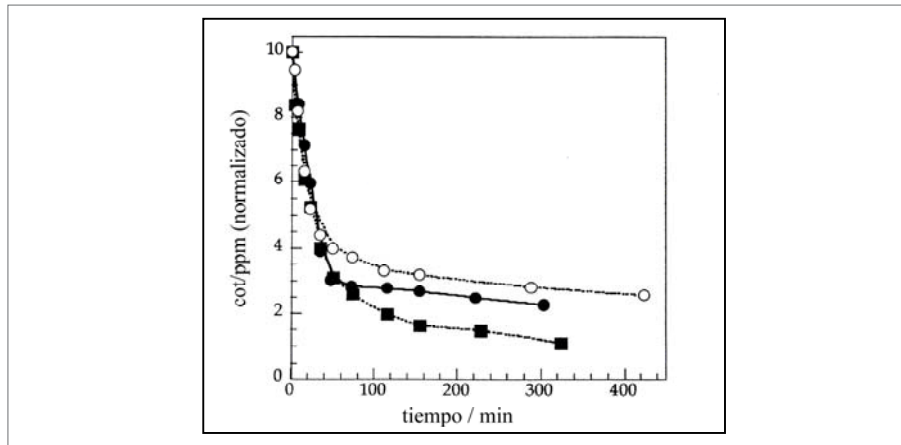


A partir de los radicales primarios se generan rápidamente $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$:



Los oxidantes ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) y reductores ($\text{H}\cdot$, e_{aq}^- , $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados como ClCH_3). El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y la alta sección eficaz de absorción del H_2O a las longitudes de onda usadas. Por otra parte, no es necesario agregar agentes químicos, y resulta un método competitivo y simple. Sin embargo requiere el suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia. La técnica no está aún comercializada, y se encuentra en la etapa de desarrollo. Se han estudiado diversas reacciones con esta técnica, tales como la fotólisis de nitrato y nitrito [17, 18] y la mineralización de la atrazina, [19]. Los resultados de este último trabajo se muestran en la figura 1.

Figura 1. Degradación de atrazina por fotólisis del agua bajo irradiación UVV en argón (Ē%), aire (ī%) y oxígeno (%); [atrazina]₀ = 1 × 10⁻⁴ M [19].



2.5. UV/H₂O₂

El clivaje de la molécula de H₂O₂ por fotones con energía superior a la de la unión O-O¹ tiene un rendimiento cuántico casi unitario ($\phi_{\bullet\text{OH}} = 0,98$ a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos $\bullet\text{OH}$ por cada molécula de H₂O₂:



La fotólisis del H₂O₂ se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H₂O₂ es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm.

Además del H₂O₂ ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm), otras especies pueden absorber los fotones. Si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO₂⁻) tiene un coeficiente de absorción mayor ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar (con los recaudos necesarios). Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Ya hemos mencionado que es una fuente efectiva de $\bullet\text{OH}$, produciendo 2 $\bullet\text{OH}$ por cada H₂O₂. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H₂O₂ a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por $\bullet\text{OH}$, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a $\lambda < 300 \text{ nm}$.

¹ 213 kJ/mol, correspondiente a luz de longitud de onda menor que 280 nm.

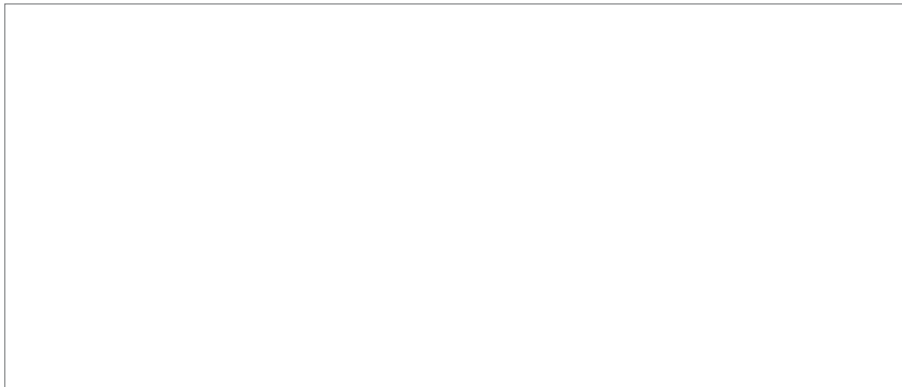
En exceso de peróxido y con altas concentraciones de $\bullet\text{OH}$, tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los $\bullet\text{OH}$ son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema [21]:



Las reacciones ((11) y (14)) consumen $\bullet\text{OH}$ y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H_2O_2 , para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

El método UV/ H_2O_2 es uno de los PAOs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas [2, 22]]. La figura 2 muestra un ejemplo de la industria textil peruana [23]. El método mejora sensiblemente combinándolo con ultrasonido [24].

Figura 2. Tratamiento de un colorante azo por UV/peróxido [22]: (a) degradación del colorante con UV y con UV/peróxido; (b) disminución del COT con UV/peróxido.



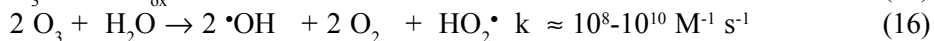
2.6. UV/ O_3

El ozono se aplica industrialmente en el tratamiento de agua solo o en combinación con peróxido de hidrógeno y/o carbón activado. Antes de ver los métodos fotoquímicos haremos alguna referencia a estos procesos en ausencia de luz. Existen excelentes revisiones de este tema [25, 26].

Ozonización térmica en medio alcalino

En esta sección complementamos la descripción hecha en el Capítulo 4, con énfasis ahora en aspectos fundamentales.

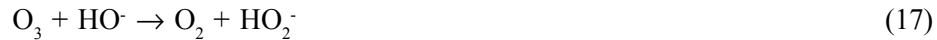
El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, ecuación (15), o de una reacción radicalaria favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva), ecuación (16) [3,9,^{27, 28}]:



Las constantes de velocidad con compuestos orgánicos difieren mucho para ambos

tipos de procesos, tal como se ha mostrado en la tabla 2. La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ello son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO^\cdot , HO_2^\cdot , HCOO^\cdot , Fe^{2+} o sustancias húmicas. Por lo tanto, en principio, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos [9].

Se ha demostrado que la descomposición de ozono en solución acuosa forma $\cdot\text{OH}$, especialmente cuando es iniciada por OH^- [29]:



Este camino indirecto es menos selectivo, ya que las especies formadas tienen gran capacidad oxidante. La materia orgánica reaccionará, por lo tanto, por una combinación de ambas reacciones, dependiendo de la composición del agua tratada, del pH y de la dosis de ozono. Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción atrapadora de $\cdot\text{OH}$ competitiva de los iones bicarbonato y carbonato (esta competencia ocurrirá en toda TAO cada vez que se formen $\cdot\text{OH}$ en soluciones carbonatadas):

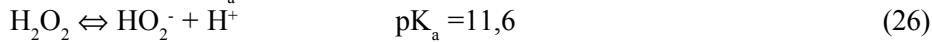


El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables. Su uso ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas. Se ha empleado con éxito en la decoloración de caolín y de pulpa de celulosa y, en general, como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. El ozono se transforma sólo en compuestos tan simples como O_2 y H_2O , y el método no es tan tóxico como otros tratamientos convencionales que usan Cl_2 o ácido crómico. Como los compuestos orgánicos tratados con este reactivo producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, la ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y versátil para técnicas combinadas. No produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados, uno de los principales problemas de otros tratamientos como la cloración o el óxido de cloro. El ozono puede producirse fácilmente *in situ* por descarga eléctrica en corriente de aire, y no deja olores ni gustos residuales. En contraposición con los beneficios anteriores y desde el punto de vista operacional y de ingeniería, el uso de ozono no es totalmente miscible con el agua, como el peróxido de hidrógeno, y su uso involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa [30]. Por ello, el proceso requiere eficiente agitación, haciendo necesario el uso de difusores, mezcladores en línea, venturis y torres de contacto. Este aspecto agrega altos costos de inversión a su utilización. Para la destrucción completa de un compuesto se necesita, además, una relación molar bastante alta de

O₃ a contaminante (mayor que 5:1), con el consiguiente aumento de costos. Como hemos dicho, en algunos casos el método no conduce a mineralización completa. No permite trabajar a temperaturas muy altas, ya que el burbujeo del gas puede volatilizar compuestos iniciales o intermedios. Sin bien es un excelente desinfectante, el tratamiento con ozono no tiene propiedades de desinfección residuales. Como las aguas tratadas no pueden contener ozono residual, deben introducirse desgasadores finales en el circuito, aumentando más aún el costo del proceso.

Ozono/H₂O₂

La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, pero más refractarios al reactivo. La adición de peróxido de hidrógeno al sistema de ozonización produce un mejoramiento de la tecnología [31]. El proceso, llamado *Perozone*, combina la oxidación por ozono directa e indirecta. El H₂O₂ es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que dismuta con una velocidad máxima al pH de su pK_a:



El H₂O₂ inicia la descomposición del O₃ por transferencia de electrones [3]; alternativamente, la reacción puede ser considerada como la activación de H₂O₂ por ozono. El ya visto conjunto de reacciones (29) a (23) se inicia por la reacción productora de •OH (29) [32]:



El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es, sin duda, la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales •OH con los compuestos orgánicos. El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima O₃/H₂O₂ es ≅ 2:1. El proceso se acelera a pH alcalino, como se deduce de los preequilibrios (23) y (19) [9].

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas [33]. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales.

Ozonización fotoquímica

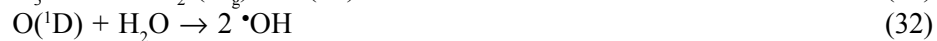
La irradiación del ozono en agua produce H₂O₂ en forma cuantitativa:



El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez (ver ecuación (10)) generando radicales •OH, y reacciona con el exceso de ozono, de acuerdo con la ecuación (29). Por lo tanto, este método podría considerarse en principio sólo una forma

cara de generar H_2O_2 y luego $\cdot\text{OH}$. En realidad, se trata de una combinación de UV/ H_2O_2 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, de acuerdo al mecanismo visto en secciones previas, pero la ventaja es que el ozono posee un coeficiente de absorción molar mayor que el H_2O_2 (ϵ_{254} 3300 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), y puede usarse, por consiguiente, para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. La eficiencia es superior a la de O_3 o UV directa, y el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiar con luz UV-B (280-330 nm). El método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel y en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados (saturados e insaturados).

Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis de O_3 , que produce una cantidad adicional de $\cdot\text{OH}$ y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia



El uso de ozono, como ya se ha comentado, implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O_3 en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de VOCs causado por el burbujeo del reactivo.

Se ha mostrado recientemente [34] que la luz solar es también valiosa para mejorar la ozonización, como se probó en la degradación de dos compuestos orgánicos modelo, fenol y ácido málico. Este proceso se llama *Heliozon*. Las velocidades de remoción de material orgánica fueron también mayores, y se obtuvo una mineralización completa y más rápida, aun a valores de Carbono Orgánico Total altos (tanto como 49000 ppm). Esto lleva a una forma posible de aumentar la reactividad del ozono a bajo costo. La presencia simultánea de luz solar y Fe(II) en solución produjo también un efecto benéfico en la mineralización, menos efectivo con otros iones metálicos como Cu(II), Ni(II), Mn(II) y Co(II).

La ozonización mejora apreciablemente cuando se combina la radiación UV con un fotocatalizador heterogéneo como el TiO_2 (véase sección 2.8).

UV/O₃/H₂O₂

La adición de luz al proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ produce un aumento neto de la eficiencia, especialmente por aceleración de la ecuación (29), que es muy lenta. Los estudios de aplicación se encuentran ya a escala de planta piloto. Los tres procesos UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 y UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ han mostrado ser muy efectivos para la descontaminación de aguas subterráneas y remediación de suelos [3,5]. En contraste con las tecnologías UV/ O_3 y UV/ H_2O_2 , comercialmente disponibles [5], los estudios de aplicación de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ sólo están en escala de planta piloto.

2.7. Reacciones foto-Fenton y relacionadas

Reacción de Fenton

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos [35]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba $\cdot\text{OH}$ [3,36] por la ecuación (33):



Los radicales $\cdot\text{OH}$ pueden oxidar la materia orgánica produciendo radicales orgánicos, que a su vez pueden ser oxidados adicionalmente por Fe^{3+} , reducidos por Fe^{2+} o dimerizados, de acuerdo a la siguiente secuencia [37]:



$\cdot\text{OH}$ puede también oxidar Fe^{2+} , originando la siguiente reacción improductiva:



A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena [35,38-39 404142]:



Como puede verse, el proceso puede ser iniciado por Fe^{3+} , y entonces se conoce como «tipo Fenton». Esta reacción es, sin embargo, lenta y $\text{HO}_2\cdot$ es mucho menos reactivo que $\cdot\text{OH}$. El par Cu(II)/Cu(I) puede jugar el mismo rol que el par Fe(III)/Fe(II) .

El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de $\cdot\text{OH}$, pero un exceso de iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , radical perhidroxilo o halógenos (si están presentes) pueden actuar como atrapadores de $\cdot\text{OH}$ [43].

En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es baja comparada con la de Fe^{3+} , porque la constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos [37]. Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente debido al ciclo catalítico de descomposición de H_2O_2 , y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe . En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II) ; como contrapartida, las sales de Fe(III) producen una concentración estacionaria de Fe(II) .

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo [44]. En contraposición, requiere una alta concentración de Fe y la adición continua o intermitente de Fe(II) y H_2O_2 . Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe(II) puede causar condiciones para el atrapamiento de $\cdot\text{OH}$.

Aunque la velocidad de degradación aumenta con la concentración de Fe^{2+} , no se observa efecto por arriba de un cierto valor; en contraposición, debe evitarse una gran cantidad porque contribuye a aumentar el contenido de las sales totales disueltas en el efluente [21]. Generalmente, la velocidad de reacción es muy alta hasta el

consumo completo de H_2O_2 . Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /sustrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1.000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el $\bullet OH$. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción. Obviamente, el H_2O_2 debe ser completamente eliminado antes de pasar el efluente a un tratamiento biológico [21].

La actividad catalítica máxima del sistema Fe(II)/Fe(III)- H_2O_2 es a pH alrededor de 2,8-3,0. A $pH > 5$ se genera Fe(III) particulado; si bien se generan así barros que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente. La complejación de Fe(III) con H_2O_2 (ecuación (38)) se inhibe a pH menores [39]; por ello, debe mantenerse el pH constante.

En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno [45].

Por lo general, en la reacción de Fenton no se logra la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el $\bullet OH$, y predomina la reacción improductiva (37). A veces, pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente. Por ejemplo, en el tratamiento de clorobenceno con el reactivo de Fenton se ha encontrado la formación de clorobenzoquinona, extremadamente tóxica, en las primeras etapas de la ecuación [46].

Actualmente se cree que otras especies, de Fe(IV) o Fe(V) (como FeO^{3+} y complejos de ferrilo o perferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso [37,38,39-47, 48].

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados [43]. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO [43]. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables [39] y para el tratamiento de suelos.

Reacciones foto-Fenton y otros procesos basados en el hierro

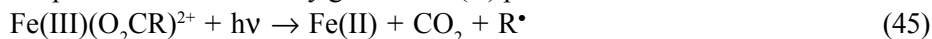
Como se mencionó, generalmente los procesos Fenton no conducen a la mineralización, el reciclado del Fe^{2+} es lento y ocurren el atrapamiento de $\bullet OH$ y otras reacciones competitivas.

La fotoquímica de especies de Fe(III) en solución presenta procesos muy provechosos para ser utilizados en la oxidación de materia orgánica. Por ejemplo, la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe³⁺ es una fuente adicional de •OH, aunque el rendimiento cuántico de esta reacción es bajo ($\phi_{\bullet\text{OH}} = 0,017$ a 360 nm y 0,14 a 313 nm).



Un conjunto de resultados recientes [49-50 5152- 53545556 57] muestra que la degradación fotoinducida de hierro(III) en sí misma es un proceso fotocatalítico homogéneo eficiente para ser empleado en sistemas de descontaminación.

En presencia de ciertos ligandos orgánicos tales como ácidos carboxílicos, el Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) en el espectro UV-visible, son fotoquímicamente activos y generan Fe(II) por irradiación:



La irradiación luminosa de estos complejos puede usarse para la degradación de compuestos orgánicos [38-39-40,58,59]. El ferrioxalato es uno de los más importantes y volveremos a él en la sección siguiente.

Si los procesos anteriores se realizan en presencia de H₂O₂, las reacciones Fenton y tipo Fenton se vuelven más eficientes debido a la generación de radicales a través de las ecuaciones (44) y (45) y el reciclado del hierro. En estos procesos llamados foto-Fenton, se pueden usar longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible, en contraste con el UV/H₂O₂ que requiere luz UV corta. Como es esperable, la irradiación con longitudes de onda por debajo de 360 nm produce la fotólisis de H₂O₂, ecuación (10), dando también •OH.

El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H₂O₂ continuamente y mantener condiciones ácidas. Las concentraciones de hierro pueden ser órdenes de magnitud más bajas que en la reacción de Fenton térmica; puede usarse tanto Fe³⁺ como Fe²⁺, en el rango 5-15 mg L⁻¹, suministrado como FeSO₄, Fe(ClO₄)₃ o FeCl₃. Las sales de hierro deben ser eliminadas después del tratamiento por neutralización y precipitación de Fe(OH)₃, como en los procesos Fenton clásicos.

Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas [60]. Si se comparan diferentes tecnologías, foto-Fenton es por lo general la más eficiente.

Un uso práctico de los procesos Fenton y foto-Fenton es la remoción de la materia orgánica natural antes de la desinfección de agua para consumo humano. Se observó que, en las condiciones óptimas, ambos procesos alcanzaron más del 90% de remoción de carbono orgánico total, llevando la formación potencial de trihalometanos a concentraciones por debajo de 10 µg L⁻¹, bien debajo de los estándares del Reino Unido y los EE.UU [61].

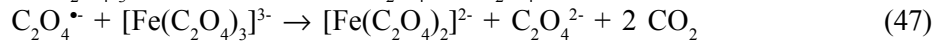
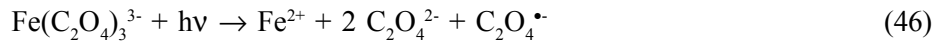
Foto-ferrioxalato y otros complejos de Fe(III)

El ácido oxálico forma complejos con Fe(III) que absorben fuertemente desde 254 hasta 442 nm, con valores de $\epsilon_{\text{máx}}$ del orden de 10³-10⁴ M⁻¹ cm⁻¹, correspondiente a una banda de TCLM. La fotólisis del trisoxalato ferrato(III) (ferrioxalato, FeOx) se aprovecha para la medición de intensidades de luz, y constituye el actinómetro químico

más utilizado [62]. La reacción tiene un alto rendimiento cuántico ($\phi = 1,0-1,2$), casi independiente de la longitud de onda.

Si se agrega H_2O_2 , la reducción fotoquímica del complejo de Fe(III) se acopla a la reacción de Fenton, ecuación (33), [40,63]. Por ello, el uso de mezclas iluminadas de H_2O_2 y FeOx es muy eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos: la energía requerida para tratar el mismo volumen de un agua residual seleccionada es de alrededor del 20% de la energía requerida por el sistema foto-Fenton común [40,64,65].

Las principales reacciones del sistema foto/FeOx/ H_2O_2 se describen por la siguiente secuencia [66]:



Luego, siguen una serie de reacciones a través de las cuales se forma H_2O_2 , y el proceso continúa a través de la reacción de Fenton (44).

Potencialmente, se pueden usar otros carboxilatos de hierro [63,67]. Por ejemplo, se encontró una mejoría en la degradación fotocatalítica con TiO_2 de 4-clorofenol por adición de Fe(III)-NTA, siendo este efecto mayor que en presencia de Fe(III) no complejoado [68].

El método es útil para tratar aguas con alta absorbancia a $\lambda < 300$ nm (debido a la elevada absorbancia del ferrioxalato), y permite usar luz solar, lo cual hace a la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico. Los reactivos son muy solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible. Se utiliza para el tratamiento de hidrocarburos aromáticos y cloroaromáticos, etilenos clorados, éteres, alcoholes, cetonas y otros compuestos. De todos modos, la mineralización total no es fácil de alcanzar y los contaminantes se transforman en otros compuestos orgánicos. Por otra parte, los contaminantes aromáticos que producen derivados fenólicos como intermediarios y que absorben fuertemente en el mismo rango UV que H_2O_2 y Fe^{3+} , presentan baja velocidad de destrucción [28]. Además, cuando el contaminante que se desea destruir es un carboxilato que forma también complejos con hierro, por ejemplo EDTA, el agregado de oxalato sólo compete por el Fe(III), y puede ocasionar una disminución de la eficiencia. En estos casos no es necesaria ni conveniente la adición de oxalato [69].

Se puede combinar foto-Fenton y ozonización, con un importante aumento de la eficiencia de destrucción de compuestos como fenol [70], 2,4-D [71], anilina o 2,4-clorofenol [24 y referencias allí citadas].

2.8. Fotocatálisis Heterogénea

Esta TAO será tratada a lo largo del libro, por lo cual no la discutiremos en este capítulo.

Conclusiones

Como se verá más adelante, los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos condiciones en las cuales las TAOs pueden resultar una variante interesante a los procesos de cloración tradicional o de tratamiento biológico. En general, las TAOs son más adecuadas para tratar caudales (o volúmenes)

pequeños y medianos, y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales. En ese sentido, las TAOs son técnicas complementarias con las tradicionales (en especial con el tratamiento biológico).

Este Capítulo ha ilustrado la gran cantidad de variables y combinaciones exploradas en busca de procesos del tipo TAO. Esa variedad puede generar confusión respecto de cuáles son las potencialidades de uso práctico, y respecto de cómo escoger la técnica más adecuada para una aplicación específica. Básicamente, la elección de la técnica debe hacerse sobre la base de su efectividad y de su costo. La efectividad de cada una de las técnicas discutidas depende de la naturaleza de los contaminantes a destruir, y el costo está fuertemente determinado por el equipamiento necesario, la energía requerida, y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar las sustancias empleadas en el proceso. De allí el interés de minimizar el agregado de reactivos químicos (para simplificar el post-tratamiento), y de recurrir a la energía solar (para bajar los costos energéticos). Dentro de los reactivos químicos, las ventajas de usar O_2 o H_2O_2 como oxidantes son claras, ya que son baratos, fáciles de manejar y no generan sustancias que deban removerse posteriormente. El ozono comparte la última ventaja, pero su manipulación no es sencilla.

En relación con la desinfección, como se ha dicho, solamente la ozonización ha sido largamente usada para este propósito, así como la fotólisis con lámparas germicidas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto P5-PID-36-4 de la Comisión Nacional de Energía Atómica y el PICT2003-13-13261 de la Agencia Nacional de la Promoción de la Ciencia y la Tecnología de Argentina. M.I.L. es miembro de CONICET.

Referencias

- [1] Water Treatment Handbook, Degrémont, 6ª Edición, Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).
- [2] O.R. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93,671, (1993).
- [3] C.P. Huang, Ch Dong y Z Tang, *Waste Manag.*, 13, 361, (1993).
- [4] The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario, (1996).
- [5] US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004, (1998).
- [6] J.R. Bolton y S.R. Cater, *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores, Lewis, Boca Raton, FL, EEUU, 467-490, (1994).
- [7] M. I. Litter, Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2, L: Environmental Photochemistry Part II. Springer-Verlag, D. Bahnemann and P. Boule (Eds.) en prensa (2005).
- [8] W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, 21,224, (1987).
- [9] W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin. *Ozone Sci. & Technol.*, 9, 335, (1987).
- [10] J.P. Scott y D.F. Ollis, *Environ. Progress*, 14, 88, (1995).
- [11] H.D. Burrows, M. Canle, J.A. Santaballa y S. Steenken, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol*, 67, 71, (2002).
- [12] J. Golimowski y K. Golimowska, *Anal Chim. Acta*, 325, 111, (1996).
- [13] C.G. da Silva y J.L. Faria, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 155, 133, (2003).
- [14] D. Faust, K-H. Funken, G. Horneck, B. Milow, J. Ortner, M. Sattlegger, M. Schäfer y C. Schmitz, *Solar Energy*, 65, 71, (1999).
- [15] F. Wilkinson, W.P. Helman y A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22, 113, (1993).
- [16] J.L. López, F.S. García Einschlag, M.C. González, A.L. Capparelli, E. Oliveros, T.M. Hashem y A.M. Braun, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 137, 177, (2000).
- [17] M.C. González y A.M. Braun, *Res. Chem. Intermed.*, 21, 837, (1995).
- [18] M.C. González y A.M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 95, 67, (1996).

- [19] M-C. González y A.M. Braun, *Chemosphere*, 28, 2121, (1994).
- [20] H. Baxendale y J.A. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 344-356, (1957).
- [21] P.R. Gogate y A.B. Pandit, *Adv. Environ. Res.*, 8, 501, (2004).
- [22] R. López Cisneros, A. Gutarra Espinoza y M.I. Litter, *Chemosphere*, 48, 393, (2002).
- [23] P.C. Fung, Q. Huang, S.M. Tsui y C.S. Poon, *Wat. Sci. Tech.*, 40, 153, (1999).
- [24] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziólek y J. Nawrocki, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46, 639, (2003).
- [25] U. von Gunten, *Wat. Res.* 37,1443-1469, (2003).
- [26] J. Hoigné y H. Bader, *Wat. Res.*, 10, 377, (1976).
- [27] J. Hoigné y H. Bader, *Wat. Res.*, 17, 173, (1983).
- [28] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola y R. Marotta, *Catal. Today*, 53, 51, (1999).
- [29] P. Roche, C. Volk, F. Carbonnier y H. Paillard, *Ozone Sci. Engin.*, 16, 135-155, (1994).
- [30] W.H. Glaze, F.J. Beltrán, T. Tuhkanen y J.W. Kang, *Water Poll. Res. J. Canada*, 27, 23-42, (1992).
- [31] M.D. Gurol y A. Akata, *AIChE J.*, 42, 3283, (1996).
- [32] F.J. Beltrán, M. González, J. Rivas y M. Marín, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 125-136, (1884).
- [33] X. Domènech, J. Casado y J. Peral, *Chemosphere*, 50, 1085, (2003).
- [34] H.J.J. Fenton, *J. Chem. Soc.*, 65, 899, (1894).
- [35] Ch. Walling, *Acc. Chem. Res.*, 8, 125, (1975).
- [36] W.Z. Tang y S. Tassos, *Wat. Res.*, 31, 1117, (1997).
- [37] J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944, (1992).
- [38] J.J. Pignatello, D. Liu y P. Huston, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1832, (1999).
- [39] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 18, (1996).
- [40] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, *Wat. Res.*, 31, 787, (1997).
- [41] J. De Laat y H. Gallard, *Environ. Sci. Technol.* 33, 2726, (1999).
- [42] F. Hunter, en *Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties*, W.W. Eckenfeld, A.R. Bowers y J.R. Roth Editores, Technomic Publication, (1997).
- [43] R.J. Bigda, *Chem. Eng. Progress*, 63, (1995).
- [44] A.L. Teel, C.R. Warberg, D.A. Atkinson y R.J. Watts, *Wat. Res.*, 35, 977, (2001).
- [45] D.L. Sedlak y A.W. Andren, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 777, (1991).
- [46] M.L. Kremer, *Phys. Chem.*, 1, 3595, (1999).
- [47] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegart, E.P. Dahlen, L. Payawan, Jr., M. Straub, M. Wörner y A.M. Braun, *J. Phys. Chem. A*, 102, 5542-5550, (1998).
- [48] P. Mazellier, M. Sarakha y M. Bolte, *New J. Chem.*, 133, (1999).
- [49] N. Brand, G. Mailhot y M. Bolte, *Chemosphere*, 40, 395, (2000).
- [50] G. Mailhot, A. Asif y M. Bolte, *Chemosphere*, 41, 363, (2000).
- [51] N. Brand, G. Mailhot, M. Sarakha y M. Bolte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 135, 221, (2000).
- [52] P. Mazellier y M. Bolte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 132, 129, (2000).
- [53] N. Brand, G. Mailhot y M. Bolte, *J. Information Recording*, 25, 439, (2000).
- [54] P. Mazellier y M. Bolte, *Chemosphere*, 42, 361, (2001).
- [55] P. Mazellier, N. Brand, G. Mailhot y M. Bolte, *Entropie*, 228, 44, (2000).
- [56] O. Bajt, G. Mailhot y M. Bolte, *Appl. Catal. B: Environ.*, 33, 239, (2001).
- [57] J. De Laat y H. Gallard, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2726, (1999).
- [58] G. Ruppert, R. Bauer y G. Heisler, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73, 75, (1993).
- [59] S. Chiron, A. Fernández-Alba, A. Rodríguez y E. García-Calvo, *Wat. Res.*, 34, 366, (2000).
- [60] C.A. Murray y S.A. Parsons, *Chemosphere*, 54, 1017, (2003).
- [61] C.G. Hatchard y C.A. Parker, *Proc. Roy. Soc. A.*, London, 235, 518, (1956).
- [62] Y. Zuo y J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.* 26, 1014, (1992).
- [63] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, *Solar Energy*, 56, 439, (1996).
- [64] R.F.P. Nogueira y W.F. Jardim, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4, 1, (1999).
- [65] Y. Lee, J. Jeong, C. Lee, S. Kim y J. Yoon, *Chemosphere*, 51, 901, (2003).
- [66] R.F.P. Nogueira, R.M. Alberici, M.A. Mendes, W.F. Jardim y M.N. Eberlin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1754, (1999).
- [67] O. Abida, C. Emilio, N. Quici, R. Gettar, M.I. Litter, G. Mailhot y M. Bolte, *Wat. Sci. Technol.*, 49, 123, (2004).
- [68] C.A. Emilio, W.F. Jardim, M.I. Litter y H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 151, 121, (2002).
- [69] C. Canton, S. Esplugas y J. Casado, *Appl. Catal. B: Environ.*, 43, 139, (2003).
- E. Brillas, J.C. Calpe y P.L. Cabot, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46, 381, (2003).

Marta Irene Litter