



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICO-QUÍMICAS Y
NATURALES

Tesis para obtener el título de Doctor
en Ciencias Químicas

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES POR TÉCNICAS
FOTOQUÍMICAS**

Ing. María Gisela Morales

DIRECTOR: Dr. Walter Alfredo Massad

CODIRECTORA: Dra. Adriana Mabel Pajares

Río Cuarto, Junio 2018

COMISIÓN ASESORA

Dra. Graciela Pilar Zanini

Universidad Nacional del Sur

Dr. Rodrigo Emiliano Palacios

Universidad Nacional de Río Cuarto

Dra. Diego Fernando Acevedo

Universidad Nacional de Río Cuarto

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA

Lugar y fecha.....

Calificación.....

JURADO

Firma.....Aclaración.....

Firma.....Aclaración.....

Firma.....Aclaración.....

A mi familia

Rodrigo, Ariadna y Gael

Agradecimientos

A lo largo de estos años han sido muchas las contribuciones que he recibido, tanto en lo profesional como en lo personal, por eso estas líneas van dirigidas a todas aquellas personas que me han ayudado y alentado en esta etapa de mi vida.

- *A la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSJB) por brindarme la posibilidad de realizar la tesis doctoral, formando parte de grupos con gran calidad humana y dedicación.*
- *A mi director Dr. Walter Massad por su dedicación, estímulo y confianza en mi trabajo a pesar de las distancias.*
- *A mi co-directora Dra. Adriana Pajares por su afecto y amistad, su confianza para recurrir a su capacidad científica, por escucharme cada día en el laboratorio y enseñarme a valorar las cosas desde otro punto de vista.*
- *A los integrantes del jurado que realizaron el seguimiento de este trabajo durante estos años.*
- *Al Dr. Norman Garcia, por su predisposición y ayuda, por dedicarle parte de su valioso tiempo a quienes estamos en el Sur.*
- *Al grupo de investigación de la UNPSJB, Dra. Marta Luiz, a los alumnos Luis Cortez, Bárbara Blachackis y Candela Vallejos, por su apoyo incondicional en el laboratorio y disposición en todo momento.*
- *Al Grupo de Fotoquímica Ambiental (GRUFAM), Dr. Juan Pablo Escalada y Mcs. Mabel Bregliani, por la colaboración desinteresada brindada durante el desarrollo del trabajo experimental en la ciudad de Río Gallegos.*

- *A los doctores José Natera y Eduardo Gatica por haber compartido gratos momentos de trabajo en el laboratorio y al Licenciado David Posseto por su colaboración en el manejo de equipamientos en el laboratorio de fotoquímica y HPLC.*
- *Al Dr. Daniel Mártire y a la Dra. Janina Rosso por su colaboración con las medidas de COT realizadas en el INIFTA.*
- *A las Secretaría de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNPSJB y CONICET, que aportaron los subsidios para la realización del trabajo de investigación.*
- *A mi familia por el apoyo incondicional a lo largo de estos años, porque para ellos las metas alcanzadas son tan importantes como para mí, por tener siempre palabras de ánimo y dejar que me ausente por largos días.*

Resumen

La industria textil genera contaminantes de agua y desechos peligrosos. Sus efluentes, típicamente calientes, alcalinos y coloreados contienen sólidos suspendidos, aceites minerales y compuestos orgánicos, considerados contaminantes xenobióticos recalcitrantes. La degradación de los efluentes de la industria textil representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de aguas residuales.

En la presente tesis doctoral se investigaron aspectos cinéticos y mecanísticos de los procesos degradativos de cuatro contaminantes, dos colorantes azoicos, Rojo Congo (RC) y Benzopurpurin 4B (B4B), y dos compuestos utilizados en la producción de los mismos y encontrados como productos de su degradación: Bencidina (BZ) y O-tolidina (OT), sustancias altamente tóxicas. Se estudió la degradación de estos compuestos mediante procesos de oxidación avanzados (POAs).

Se evaluó la fotodegradación sensibilizada mediante estudios experimentales usando técnicas de espectrofotometría UV-Vis, fluorescencia estacionaria, láser flash fotólisis y detección de fosforescencia de oxígeno singlete [$O_2(^1\Delta_g)$], entre otras. Se compararon las velocidades de fotodegradación con las de los contaminantes arquetípicos modelo, como son fenol (PH) y anilina (AN). Se estudió la eficiencia de la degradación los POAs: Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida con oxalato. Entre los factores claves para potencializar los rendimientos de los mismos, las concentraciones de Fe (II), peróxido de hidrogeno, ácido oxálico y pH fueron importantes para obtener cinéticas de conversión significativas acompañadas por decoloración.

Para los contaminantes seleccionados, se obtuvieron los porcentajes de degradación por espectrofotometría y cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y el grado de mineralización con medidas de Carbono Orgánico Total (COT).

De acuerdo a los resultados obtenidos los POAs son mucho más eficientes que la fotólisis directa. En los procesos de fotodegradación sensibilizada por Riboflavina (Rf) y bajo irradiación con luz visible, BZ y OT interactúan con $O_2(^1\Delta_g)$, de manera física, y con especies reactivas de oxígeno (ROS) como $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 y OH^{\bullet} . De la comparación de la reactividad de BZ y OT con AN y PH, se observa que los dos primeros sufren una fotodegradación espontánea más lenta que las dos últimas. Comparando el proceso de

Fenton con el de foto-Fenton, éste último es más eficiente en cuanto a la degradación y la mineralización de BZ, OT, B4B y RC. Asimismo, las experiencias de foto-Fenton asistida con oxalato indican que la degradación mediante ferrioxalato tiene una eficiencia similar a la de foto-Fenton con la gran ventaja de emplear la radiación visible.

Abstract

The textile industry produces water pollutants and hazardous waste. These typically hot, alkaline and colored effluents contain suspended solids, mineral oils and organic compounds, considered recalcitrant xenobiotic contaminants. The degradation of textile industry's effluents represents a technological challenge in wastewater treatment processes.

The present doctoral thesis deals with the study of kinetic and mechanistic aspects of the degradation processes of four pollutants, two azo dyes, Congo Red (RC) and Benzopurpurin 4B (B4B), and two compounds used in their production and also found as degradation products, Benzydine (BZ) and O-tolidine (OT). BZ and OT are highly toxic substances. The degradation of these compounds was studied through advanced oxidation processes (AOPs).

Sensitized photodegradation was evaluated by experimental studies using different techniques, UV-Vis spectrophotometry, stationary fluorescence, laser flash photolysis and detection of singlet oxygen phosphorescence [$O_2(^1\Delta_g)$], among others. The photodegradation rates were compared with those of archetypal contaminants, such as phenol (PH) and aniline (AN). The efficiency of the photocatalytic degradation was studied using the Fenton, photo-Fenton and photo-Fenton processes assisted with oxalate. Among the key factors to potentiate the yields of their degradation were the concentrations of Fe (II), hydrogen peroxide and oxalic acid. They were important to obtain significant conversion kinetics accompanied by discoloration.

For the selected pollutants, the percentages of degradation by spectrophotometry and high efficiency liquid chromatography (HPLC) and the degree of mineralization using Total Organic Carbon (TOC) measurements were determined.

According to the results obtained, AOPs are much more efficient than direct photolysis. In the processes of photodegradation sensitized by Riboflavin (Rf) and under irradiation with visible light, BZ and OT interact with $O_2(^1\Delta_g)$, physically, and with reactive oxygen species (ROS) such as $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 and OH^{\bullet} . The spontaneous photodegradation rates of BZ and OT are slower than the model contaminants AN and PH. Comparing the Fenton process with the photo-Fenton process, the latter is more efficient in terms of the degradation and mineralization of BZ, OT, B4B and RC. Also, the photo-

Fenton degradation process assisted with oxalate have have a efficiency similar to that of photo-Fenton process with the great advantage of using visible radiation.

ÍNDICE

	Página
Resumen en español	viii
Abstract	x
Índice de tablas	xv
Índice de figuras	xvi
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Problemática Ambiental	2
1.2 Colorantes textiles	6
1.2.1 Colorantes azoicos	9
1.3 Procesos de oxidación química	14
1.3.1 Procesos de oxidación convencionales	15
Cloro	15
Permanganato de potasio	15
1.3.2 Procesos de oxidación avanzada	16
Fotólisis directa UV	17
Fotólisis en el Ultravioleta de vacío (UVV)	18
Fotólisis sensibilizada	19
Ozonización	24
Ozono/H ₂ O ₂	24
Ozono/H ₂ O ₂ /UV	25
Ultrasonido	26
H ₂ O ₂ / UV	26
Proceso Fenton	26
Proceso foto-Fenton	28
Proceso foto-Fenton asistida con oxalato	30
1.4 Antecedentes	33
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS E HIPÓTESIS	39
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍAS	41
3.1 Reactivos	42
3.1.1 Colorantes azoicos y compuestos modelos	42
3.1.2 Fotosensibilizadores	42
3.1.3 otros reactivos	43
3.2 Equipos de análisis	44
3.2.1 Espectrofotómetro UV-Visible	44
3.2.2 Fluorímetro	45
3.2.3 Analizador de oxígeno disuelto	46
3.2.4 Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución (HPLC)	46
3.2.5 Analizador de carbono orgánico total	47
3.2.6 pH-metro y conductímetro	47
3.2.7 Balanza analítica	48
3.2.8 Rayonet	48
3.3 Técnicas analíticas	49
3.3.1 Determinación de solubilidad	49
3.3.2 Determinación del cambio espectral de los compuestos	49

Azocon el pH.	
3.3.3 Consumo de sustrato	49
3.3.4 Consumo de oxígeno	50
3.3.5 Fluorimetría	53
3.3.6 Fosforescencia resuelta en el tiempo	54
3.3.7 Laser flash fotólisis	56
3.3.8 Transferencia electrónica fotoinducida	59
3.3.9 Reacción de Fenton y foto-Fenton	60
3.3.10 Análisis de Carbono Orgánico Total	63
3.3.11 Método de Job de las variaciones continuas para el estudio de complejos en solución	64
3.4 Procedimientos experimentales	66
3.4.1 Fotólisis sensibilizada por Rf	66
3.4.2 Fotólisis sensibilizada por RB	70
3.4.3 Reacción de Fenton y foto-Fenton	72
3.4.4 Identificación espectrofotométrica de complejos	74
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES	76
4.1 Rojo Congo	77
4.1.1 Caracterización espectrofotométrica	77
4.1.2 Fotólisis sensibilizada	78
4.1.3 Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida	80
4.2 Benzopurpurin 4B	88
4.2.1 Caracterización espectrofotométrica	88
4.2.2 Fotólisis sensibilizada	89
4.2.3 Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida	91
4.4 Bencidina	101
4.4.1 Caracterización espectrofotométrica	101
4.4.2 Fotólisis sensibilizada	103
4.4.3 Comparación de la eficiencia de fotooxidación de BZ con contaminantes modelos fenol (PH) y anilina (AN)	115
4.4.4 Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida	117
4.5 O-tolidina	126
4.5.1 Caracterización espectrofotométrica	126
4.5.2 Fotólisis sensibilizada	130
4.5.3 Comparación de la eficiencia de fotooxidación de OT con contaminantes modelos fenol (PH) y anilina (AN)	142
4.5.4 Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida	144
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	154
Conclusiones	155
Proyecciones del estudio	156
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Áreas de producción de la industria textil	3
1.2	Familias de colorantes según características químicas	8
1.3	Familias de colorantes según grupo cromóforo	8
1.4	Familias de colorantes según sus propiedades o modos de aplicación en el teñido de fibras	9
1.5	Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).	17
1.6	Número de colorantes Azo basados en aminas aromáticas cancerígenas (2-NA, BZ y derivados de la BZ) listado del Colour Index (1987) y acorde a Myslak et al. (1998).	34
3.1	Compuestos modelos y colorantes	42
3.2	Sensibilizadores	42
3.3	Reactivos y solventes	44
4.1	Variación en el porcentaje de degradación de [RC] ₀ : 5×10^{-5} M a diferentes concentraciones de Fe ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ y ácido oxálico tras 90 minutos de fotólisis.	82
4.2	Determinación de las condiciones experimentales para la reacción de Fenton de B4B (0,13 m) tras 60 minutos de proceso.	92
4.3	Variación en el porcentaje de decoloración de [B4B]: $5,2 \times 10^{-5}$ M a diferentes concentraciones de Fe ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ y ácido oxálico tras 90 minutos de fotólisis.	97
4.4	Resumen de las constantes de velocidad, relación k_r / k_t y velocidades relativas de consumo de oxígeno usando R _f (VRCO _{Rf}) y R _B (VRCO _{RB}), comparada con anilina, de los procesos fotodegradativos de BZ.	113
4.5	Determinación de las condiciones óptimas experimentales para la reacción de Fenton de BZ (60 μM).	118
4.6	Determinación de solubilidad de OT en diferentes solvente y mezclas de solventes.	129
4.7	Resumen de las constantes de velocidad, relación k_r / k_t y velocidades relativas de consumo de oxígeno usando R _f (VRCO _{Rf}) y R _B (VRCO _{RB}), comparada con anilina, de los procesos fotodegradativos de OT.	141
4.8	Determinación de las condiciones óptimas experimentales para la reacción de Fenton de OT (40 μM).	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Ubicación de los dos núcleos productivos de la industria textil en Comodoro Rivadavia – Tintorería (arriba) y Tejeduría (abajo)	5
1.2	Grupo funcional Azo	10
1.3	Diazotación de amina primaria aromática para la formación de colorantes azoicos	11
1.4	Esquema de procesos fotoquímicos y fotofísicos	13
1.5	Diagrama de Jablonski	14
1.6	Espectro electromagnético	18
1.7	Posibles caminos mecanísticos en la degradación sensibilizada	20
1.8	Estructura molecular de la Riboflavina (Rf).	21
1.9	Procesos fotosensibilizados por Riboflavina (Rf).	22
1.10	Estructura molecular del colorante Rosa de Bengala (RB).	23
1.11	Procesos fotosensibilizados por Rosa de bengala (RB).	23
1.12	Complejos de Fe(III) en función del pH ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1 \text{ mM}$, $T = 25^\circ \text{ C}$). Adaptado de Loures C [46].	29
1.13	Espectro de absorción UV-Visible de complejos de Fe(III) en solución acuosa. Fe^{3+} corresponde al complejo hexaaquohierro (III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ es el complejo dihidroxodihierro (III), FeOH^{2+} es el complejo monohidroxohierro (III) e FeOH_2^+ es el complejo dihidroxohierro (III). Adaptado de Loures C [46].	30
1.14	Espectro de absorción óptico de complejos en solución acuosa (a) Fe(III)-oxalato: (1) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, (2) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, y (3) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ y (b) Fe(II)-oxalato: (1) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ y (2) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Adaptado de Pozdnyakov I, Kel O, Plyusnin V, Grivin V, Bazhin N [57]	32
1.15	Estructura de las aminas en las que se basaron los colorantes azoicos Direct Red 28 (Rojo Congo) y Direct Red 2 (Benzopurpurin 4B) entre otros.	33
1.16	Estructura de Benzopurpurin 4B (B4B)	36
1.17	Estructura de Rojo Congo (RC)	37
3.1	Imagen del espectrofotómetro UV-Vis	45
3.2	Imagen del espectrofluorímetro	45
3.3	Imagen del HPLC Water 1525	46
3.4	Imagen del analizador de Carbono orgánico total Shimadzu 5000 ^a	47
3.5	Rayonet	48
3.6	Imagen del equipo utilizado para consumo de sustrato	50
3.7	Imagen del equipo utilizado para consumo de oxígeno	51
3.8	Diagrama del equipo TRPD	57
3.9	(A) Sistema de flujo constante. (B) Diagrama del equipo para Flash Fotólisis	57
3.10	Espectro de fuente de fluorescencia de luz negra	63
3.11	Línea de fotólisis estática C1: portacelda para cubeta espectrofotométrica; C2: Celda con electrodo específico de oxígeno; L: lente; A: agitador magnético; F: Filtro óptico; FT: filtro térmico.	63
3.12	Curva de Job.	65
4.1	Espectro de absorción de RC (40 μM) en agua destilada.	77

4.2	Cambios espectrales de RC (45 μM) en 0,1 M NaNO_3 a diferentes pH	78
4.3	Espectros diferencia de la fotólisis estacionaria de RC 50 μM en Rf ($A_{445} = 0,4$) en agua destilada a diferentes tiempos de irradiación.	79
4.4	Variación de la absorbancia a 500 nm para fotólisis de Rf ($A_{445}= 0,4$) y RC (50 μM) + Rf.	79
4.5	Variación en el porcentaje de decoloración de $[\text{RC}]_0$: 2.3×10^{-5} M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 50 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 10 mM, para la reacción foto-Fenton a pH 3 ajustado con diferentes ácidos. Medidas realizadas a diferentes tiempos.	81
4.6	Variación en el porcentaje de remoción de color de $[\text{RC}]_0$: 1.2×10^{-5} M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 50 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 10 mM, para la reacción foto-Fenton a pH 3. Sistema irradiado con distinto número de lámparas y medidas realizadas a diferentes tiempos.	82
4.7	Variación de la concentración de RC por por foto-Fenton asistida con oxalato seguido por HPLC en función del tiempo de irradiación para $[\text{RC}]_0$: 5×10^{-5} M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 47 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 20 mM, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$: 50 μM .	84
4.8	Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. $[\text{RC}]_0$: 5×10^{-5} M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 47 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 20 mM, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$: 50 μM .	85
4.9	Variación del pH en función del tiempo de fotólisis para la reacción de foto-Fenton asistida con oxalato de $[\text{RC}]_0$: 5×10^{-5} M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 47 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 20 mM, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$: 50 μM .	85
4.10	Cambios en la coloración para el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato de RC. $[\text{RC}]_0$: $5,7 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 42 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 20 mM, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$: 48 μM . A. muestra de RC $t= 0$ min. B. RC tras 180 min al oscuro. C. RC tras 180 min de irradiación solar.	87
4.11	Cambios espectrales de RC para el proceso de foto-Fenton asistida. $[\text{RC}]_0$: $5,7 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 42 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 20 mM, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$: 48 μM .	87
4.12	Espectro de absorción de B4B 0,13 mM en agua destilada a pH 7 y pH 3.	89
4.13	Fotólisis estacionaria de B4B (0,1 mM) en Rf ($A_{445}= 0,4$) en agua destilada a diferentes tiempos de irradiación. Los tiempos indicados en los espectros corresponden a minutos.	90
4.14	Variación de la absorbancia a 498 nm para fotólisis de Rf ($A_{445}= 0,4$), B4B (0,1 mM) y B4B (0,1 mM) + Rf ($A_{445}= 0,4$).	90
4.15	Variación espectral (A) y del porcentaje de decoloración a 506 nm (B) de B4B (0,13 mM) para la reacción de Fenton ($[\text{Fe(II)}] = 49 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 9,6 \text{ mM}$) a diferentes tiempos de reacción	92
4.16	Variación de la concentración para la reacción de Fenton de $[\text{B4B}]_0$: $4,8 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 53 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 10 mM, monitoreado por HPLC.	92
4.17	Degradación de B4B por Fenton. Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción. $[\text{B4B}]_0$: $4,8 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 53 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 10 mM.	94
4.18	Variación de la concentración para la reacción de foto-Fenton de $[\text{B4B}]_0$: $4,8 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe(II)}]_0$: 55 μM y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 10 mM, en función del tiempo de irradiación y monitoreado por HPLC.	95

4.19	Degradación de B4B por foto-Fenton. Cromatogramas a diferentes tiempos de irradiación. [B4B] ₀ : 4,8 x 10 ⁻⁵ M, [Fe(II)] ₀ : 55 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM.	96
4.20	Variación de la concentración para la reacción de foto-Fenton de [B4B] ₀ : 4,8 x 10 ⁻⁵ M, [Fe(II)] ₀ : 50 μM, y [H ₂ O ₂] ₀ : 5 mM y [H ₂ C ₂ O ₄] ₀ : 47 μM, en función del tiempo de irradiación y monitoreado por HPLC.	98
4.21	Degradación de B4B por foto-Fenton asistida con oxalato. Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. [B4B] ₀ : 4,8 x 10 ⁻⁵ M, [Fe(II)] ₀ : 50 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 5 mM, [H ₂ C ₂ O ₄] ₀ : 47 μM	99
4.22	Cambios en la coloración para el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato de [B4B] ₀ : 5,1 x 10 ⁻⁵ M, [Fe(II)] ₀ : 42 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 5 mM, [H ₂ C ₂ O ₄] ₀ : 49 μM. (A). muestra de B4B t= 0 min. (B). B4B4 tras 180 min al oscuro. C. B4B tras 180 min de irradiación solar.	100
4.23	Cambios espectrales de B4B para el proceso de foto-Fenton asistida. [B4B] ₀ : 5,1 x 10 ⁻⁵ M, [Fe(II)] ₀ : 42 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 5 mM, [H ₂ C ₂ O ₄] ₀ : 49 μM.	100
4.24	Espectro de absorción de BZ (46 μM) en solución acuosa. Inset. Cambios de absorbancia seguidos de 278 nm en función de la concentración de BZ.	102
4.25	Cambios espectrales de BZ (60 μM) en 0,1 M NaNO ₃ a diferentes pH.	103
4.26	Cambios en el espectro de absorción UV-Visible de Rf (A ₄₄₅ = 0,4) + BZ 40 μM vs Rf (A ₄₄₅ = 0,4) en agua destilada en función del tiempo de irradiación. Los tiempos indicados en los espectros corresponden a minutos de irradiación.	105
4.27	Evolución de consumo de oxígeno de Rf (A ₄₄₅ = 0,4), Rf (A ₄₄₅ = 0,4) + BZ (0,5mM) en solución acuosa.	106
4.28	Diagrama de barras para las velocidades relativas de consumo de oxígeno (VRCO) de Rf + BZ en ausencia y presencia de inhibidores, en solución acuosa.	106
4.29	Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de ³ Rf* por BZ solución acuosa.	108
4.30	Espectros asociados para cada tiempo de vida obtenidos en soluciones acuosas saturadas con Ar. (A) Solución de Rf (A ₃₅₅ = 0,36): (■) τ ₁ = 15,4 μs; (●) τ ₂ = 1145 μs. Inset. Decaimiento de señal y residual a 670 nm. (B) solución de Rf + BZ (63 μM): (■), τ ₁ = 65,0 μs; (●) τ ₂ = 395 μs Inset. Decaimiento de señal y residual a 600 nm.	109
4.31	Espectro de absorción del transiente de BZ 1 x 10 ⁻² M en solución de n-C ₄ H ₉ Cl saturadas con aire: (■) 3 μs, (●) 18 μs, (□) 40 μs, y (○) 80 μs. Estos datos se obtuvieron por radiólisis de pulso. Reproducido de J. A. Jacob, S. Naumov, N. Biswas, T. Mukherjee, and S. Kapoor et al[119]	110
4.32	Cambio en el espectro e absorción UV-Vis de RB (A ₅₅₀ = 0,49 + BZ (38 μM) en solución acuosa a diferentes tiempos de irradiación.	111
4.33	Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de O ₂ (¹ Δ _g) por BZ. Sensibilizado por RB, A ₅₅₀ = 0.36.	112
4.34	Gráficos de primer orden para el consumo de oxígeno en la	113

	fotooxidación sensibilizada BZ 0,57 mM y FFA 0.52 mM en agua destilada. RB ($A_{550}=0,4$) como sensibilizador.	
4.35	Medidas de consumo de oxígeno de (◆) BZ 0,5 mM en Rf; (■) Fenol 0,5 mM e Rf; (▲) Anilina 0,5 mM en Rf. Rf $A_{445}=0,49$. Soluciones preparadas en agua destilada.	116
4.36	Medidas de consumo de oxígeno de (▲) Anilina 0,5 mM en RB; (●) BZ 0,5 mM en RB; (■) Fenol 0,5 mM en RB, en RB $A_{545}=0,45$. Soluciones preparadas en agua destilada	117
4.37	Variación espectral (A) y en el porcentaje de degradación (B) de [BZ] ₀ : 60 μM, [Fe(II)] ₀ : 58 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 9,6 mM, para la reacción de Fenton a diferentes tiempos.	117
4.38	Variación del COT de BZ para la reacción de Fenton. Inset, Variación en el porcentaje de cambio de absorbancia BZ. Condiciones: [BZ] ₀ : $2,4 \times 10^{-4}$ M, [Fe(II)] ₀ : 47 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM.	120
4.39	A: Espectro de absorción del ligando (BZ) y del complejo BZ-Fe(III) en solución acuosa pH 3 1×10^{-3} M. B: Curva de Job para soluciones equimolares del complejo BZ-Fe ³⁺ en solución acuosa	122
4.40	Variación del COT de BZ para la reacción de Fenton, foto-Fenton y fotólisis directa a pH 3. Inset, Variación en el porcentaje de degradación BZ. [BZ] ₀ : $2,4 \times 10^{-4}$ M, [Fe(II)] ₀ : 47 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM.	124
4.41	Cambios de [BZ]/[BZ] ₀ en función del tiempo de irradiación por foto-Fenton a $t_r=5,7$ min. Inset. Cambios medidos a $t_r=10$ min. [BZ] ₀ : 2×10^{-4} M, [Fe(II)] ₀ : 50 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM.	124
4.42	Degradación de BZ por foto-fenton. Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. Inset. Cromatogramas de BZ con la adición de Fe(III). [BZ] ₀ : 2×10^{-4} M, [Fe(II)] ₀ : 50 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM.	125
4.43	Variación en la concentración de BZ por foto-Fenton asistida con oxalato seguido por HPLC. [BZ] ₀ : 2×10^{-4} M, [Fe(II)] ₀ : 50 μM, [H ₂ C ₂ O ₄] ₀ : 45 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 19 mM.	126
4.44	Degradación de BZ por foto-fenton asistida con oxalato. Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. [BZ] ₀ : 2×10^{-4} M, [Fe(II)] ₀ : 50 μM, [H ₂ C ₂ O ₄] ₀ : 45 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 19 mM.	127
4.45	Espectro de absorción de OT (0,4 mM) en mezcla MeOH-H ₂ O (1:1, v/v). inset: Cambios de absorbancia seguidos de 281 nm en función de la concentración de OT	128
4.46	Cambios espectrales de OT (58 μM) en 0,1 M NaNO ₃ a diferentes pH.	130
4.47	(A) Cambios en el espectro de absorción UV-Vis de Rf ($A_{445}=0,43$) + OT 0,4 mM en mezcla MeOH-H ₂ O (1:1, v/v) vs Rf ($A_{445}=0,43$). (B): Variación de la absorbancia a 281 nm para fotólisis de Rf y Rf + OT Los tiempos indicados en los espectros corresponden a minutos.	132
4.48	Evolución de consumo de oxígeno de Rf ($A_{445} 0,43$), Rf + OT (0,5 mM) en solución acuosa	133
4.49	Diagrama de barras para las velocidades relativas de consumo de oxígeno (VRCO) de Rf + OT en ausencia y presencia de inhibidores. Todo en mezcla MeOH-H ₂ O (1:1, v/v).	134
4.50	Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de ¹ Rf* ($A_{445}=0,09$) por OT en mezcla MeOH-H ₂ O (1:1, v/v).	135

4.51	Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de $^3\text{Rf}^*$ por OT en mezcla MeOH-H ₂ O (1:1, v/v).	136
4.52	Espectros asociados para cada tiempo de vida obtenidos en soluciones acuosas saturadas con Ar. (A) solución de Rf (■): τ_1 , = 24,5 μs . Inset. Decaimiento de señal y residual a 670 nm. (B) solución de Rf + OT: (■) τ_1 , = 44,0 μs ; (●) τ_2 = 350 μs . μs Inset. Decaimiento de señal y residual a 350 nm	137
4.53	Espectro de absorción del transiente de OT 1×10^{-2} M en n-C ₄ H ₉ Cl en aire: (■) 2,5 μs , (●) 20 μs , (□) 40 μs , y (○) 80 μs . Reproducido de J. A. Jacob, S. Naumov, N. Biswas, T. Mukherjee, and S. Kapoor et al.[119]	138
4.54	Cambio en el espectro e absorción UV-Vis de RB $A_{550} = 0,49$ + OT (48 μM) vs RB ($A_{550} = 0,49$) en mezcla MeOH-H ₂ O (1:1, v/v) a diferentes tiempos de irradiación.	139
4.55	Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de O ₂ ($^1\Delta_g$) por OT. Sensibilizado por RB, $A_{550} = 0.41$	140
4.56	Gráficos de primer orden para el consumo de oxígeno en la fotooxidación sensibilizada OT 0,5 mM y FFA 0.53 mM en mezcla MeOH-H ₂ O (1:1, v/v). RB ($A_{550} = 0,4$) como sensibilizador.	141
4.57	Medidas de consumo de oxígeno de (●) OT 0,5 mM en Rf; (■) Fenol 0,5 mM e Rf; (▲) Anilina 0,5 mM en Rf. Rf $A_{445} = 0,49$. Soluciones preparadas en agua destilada.	143
4.58	Medidas de consumo de oxígeno de (▲) Anilina 0,5 mM en RB; (●) OT 0,5 mM en RB; (■) Fenol 0,5 mM en RB, en RB $A_{545} = 0,45$. Soluciones preparadas en agua destilada.	144
4.59	Variación espectral (A) y en el porcentaje de degradación (B) de [OT]: 40 μM , [Fe(II)]: 58 μM y [H ₂ O ₂]: 9,8 mM, para la reacción de Fenton a diferentes tiempos.	145
4.60	Variación del COT de OT. Inset, Variación en el porcentaje de cambio de absorbancia de OT, para la reacción de Fenton, foto-Fenton y fotólisis directa a pH 3. Condiciones: [OT] ₀ : $2,5 \times 10^{-4}$ M, [Fe(II)] ₀ : 46 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM.	146
4.61	A: Espectro de absorción del ligando (OT) y del complejo OT-Fe(III) en solución acuosa pH 3 1×10^{-3} M. B: Curva de Job para soluciones equimolares del complejo OT-Fe(III) en solución acuosa a pH 3.	148
4.62	Variación del COT de OT. Inset, Variación en el porcentaje de degradación OT, para la reacción de Fenton, foto-Fenton y fotólisis directa a pH 3. Condiciones: [OT] ₀ : $2,5 \times 10^{-4}$ M, [Fe(II)] ₀ : 46 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM.	149
4.63	Variación en la concentración de OT por foto-Fenton, seguido por HPLC, en función del tiempo de irradiación. [BZ] ₀ : 2×10^{-4} M, [Fe(II)] ₀ : 46 μM , y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM	150
4.64	Degradación de OT por foto-fenton: Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. [OT] ₀ : 2×10^{-4} M, [Fe(II)] ₀ : 46 μM y [H ₂ O ₂] ₀ : 10 mM. Inset. Cromatogramas de OT con la adición de Fe(III).	150
4.65	Variación en la concentración de OT por foto-Fenton asistida con oxalato, seguido por HPLC, en función del tiempo de irradiación. [BZ] ₀ : 2×10^{-4} M, [Fe(II)] ₀ : 46 μM , [H ₂ C ₂ O ₄] ₀ : 45 μM y [H ₂ O ₂] ₀ :	152

- 10 mM.
- 4.66 Degradación de OT por foto-Fenton asistido con oxalato. 152
Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. $[OT]_0: 2 \times 10^{-4}$
M, $[Fe(II)]_0: 51 \mu\text{M}$ y $[H_2O_2]_0: 10 \text{ mM}$ y $[H_2C_2O_4]: 45\mu\text{M}$.

EtOH	Alcohol etílico
MeOH	Alcohol metílico
MeOD	Alcohol metílico deuterado
AN	Anilina
Ar	Argón
BZ	Bencidina
B4B	Benzopurpurin 4B
COT	Carbono orgánico total
CAT	Catalasa
Azo	Colorante azoico
k_t	Constante de desactivación total de oxígeno singlete con el contaminante
3k_q	Constante de desactivación del triplete de la Riboflavina con el contaminante
k_d	Constante de velocidad de desactivación de oxígeno singlete por moléculas de solvente
k_q	Constante de velocidad de desactivación física de oxígeno singlete con Q
k	Constante de velocidad de orden cero
k'	Constante de velocidad de pseudo primer orden
k_r	Constante reactiva de oxígeno singlete con Q
k_{ET}	Constante de velocidad de transferencia de energía
Q	Contaminante o sustrato o desactivante
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
ROS	Especies reactivas de oxígeno
PH	Fenol
FFA	Furfuril alcohol
FFAc	Furfuril acetato
LPF	Láser flash fotólisis
MAN	Manitol
2-NA	2-naftilamina
OT	O-tolidina
POAs	Procesos de oxidación avanzados
Rf	Riboflavina
RC	Rojo Congo
RB	Rosa de bengala
S	Sensibilizador
SOD	Superóxido dismutasa
TRPD	Técnica de detección de fosforescencia de oxígeno singlete resuelto en el tiempo
t_0	Tiempo de retención de un soluto no retenido
t_r	Tiempo de retención del analito
VRCO	Velocidad relativa de consumo de oxígeno

Recursos financieros para la realización de la Tesis

La presente tesis doctoral se realizó en el marco de la Beca Doctoral asignada por CONICET en el año 2013. También se recibieron recursos de las siguientes instituciones:

- Secretaría de posgrado, Facultad de Ingeniería UNPSJB
- SECyT UNPSJB.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

En la historia del planeta, la especie humana apareció hace más de 300.000 años y hoy se ha convertido en uno de los factores de mayor influencia sobre el medioambiente, especialmente por el gran aumento de la población en los últimos siglos. La actitud del hombre hacia el ambiente se ha transformado gradualmente desde la exploración hasta la explotación de los recursos del planeta. El crecimiento industrial, la explotación agropecuaria y la expansión demográfica dan lugar a la aparición de emisiones y residuos antropogénicos. En los casos donde la velocidad de generación e introducción de estos residuos al medioambiente es superior a la velocidad de éste para eliminarlos, se produce un desequilibrio en el biosistema lo cual se traduce en cambios que afectan la calidad de vida y la salud de los seres que lo habitan, afectando la vida de las especies existentes. Este panorama exige, con urgencia, el estudio de diferentes contaminantes en el medioambiente que afectan el hábitat, así como la aplicación de las técnicas y procedimientos para su monitoreo, prevención y remediación.

Uno de los medios susceptibles a ser contaminados es el agua. El agua es una sustancia ampliamente distribuida y un elemento esencial para la vida. También es considerado un medio de transporte de nutrientes y excreciones, minerales suelos y rocas, compuestos gaseosos y energía. Es una sustancia con características únicas ya que promueve procesos físicos, químicos y biológicos, es un excelente solvente y tiene un rol fundamental en la cadena alimenticia.

Dada la necesidad de contar con un suministro de agua en condiciones apropiadas para el uso y desenvolvimiento de las actividades humanas se han desarrollado diferentes estrategias con la finalidad de prevenir la contaminación, o tratar aguas ya contaminadas con características adecuadas al uso que se destine. Este último punto requiere especial atención en países donde el vertido de residuos en cuerpos de agua resulta alarmantemente elevado.

Con el desarrollo industrial, se han generado diversas situaciones problemáticas que involucra a los vertidos de residuos, principalmente con pesticidas, fertilizantes, fenoles, detergentes y colorantes, entre otros productos químicos persistentes, que son arrojados a

los cursos de agua sin tratamientos, o no eficientemente tratados, constituyendo una amenaza al ecosistema.

Una de las principales industrias que desde hace mucho tiempo es considerada consumidora y contaminadora de aguas es la industrial textil. Si bien la misma comprende diferentes sectores de producción, descriptas brevemente en la Tabla 1.1, las operaciones con mayor implicancia ambiental son las tintorerías y acabados.

Áreas de producción	Descripción
Producción de fibras	Es la materia prima básica de toda producción textil, dependiendo de su origen, se pueden obtener fibras naturales y fibras sintéticas.
Hilandería	Es el proceso de convertir las fibras en hilos.
Tejeduría	Es el proceso de convertir hilos en telas.
Tintorería y acabados	Son los procesos de teñir y mejorar las características de hilos y telas mediante procesos físicos y químicos.

Tabla 1.1 Áreas de producción de la industria textil [1]

La tintorería es el conjunto de procesos químicos que permiten a un sustrato adquirir un color, de acuerdo al requerimiento final. Los residuos textiles resultantes de este proceso son generalmente coloreados, muy alcalinos, con elevada demanda biológica de oxígeno (DBO), muchos sólidos en suspensión y temperaturas elevadas.

Dada la naturaleza de las sustancias utilizadas y sus residuos asociados, la industria textil, en general y principalmente en el área de tintorería, es probable que genere impactos negativos al ambiente. Por lo tanto, cuando se trabaja con colorantes, hay que tener en cuenta toda la problemática que, desde el punto de vista toxicológico y medioambiental, puede acarrear su uso. En este sentido hay que considerar, no solo los procesos de aplicación de los colorantes sino también sus procesos de producción. Durante la fabricación de los colorantes algunas de las materias primas que se emplean son tóxicas, como las aminas aromáticas, y las aguas residuales pueden contener cantidades importantes de estas sustancias que no han reaccionado. En otros casos, algunos

catalizadores empleados contienen metales pesados como cobre, níquel, mercurio, entre otros, igualmente nocivos para el medioambiente.

Los colorantes de tipo azo son los más consumidos en este sector. Aproximadamente corresponden al 70% de los colorantes empleados actualmente para teñir materiales textiles, de piel, cosméticos y alimentos. Estos colorantes son compuestos químicos caracterizados por la presencia de uno ó más grupos azo (-N=N-). Se consideran compuestos xenobióticos recalcitrantes a los procesos biodegradativos, debido a su alta estabilidad a la luz y al ataque microbiano [2]. Son resistentes a la biodegradación aerobia en procesos convencionales y, bajo condiciones anaerobias, se lleva a cabo la reducción del colorante originando subproductos conocidos como metabolitos (aminas aromáticas), algunas altamente carcinogénicas que presentan graves problemas de toxicidad ocasionando una severa contaminación en aguas [3].

A fin de reducir la problemática medioambiental producida por la utilización de estos colorantes, se debe actuar en dos sentidos: por un lado, sustituyendo, en la medida de lo posible, las materias primas y los catalizadores más nocivos por otros de menor incidencia, y por otro lado, trabajar sobre el efluente efectuando tratamientos depuradores adecuados.

Existen diferentes métodos físico-químicos y biológicos que pueden ser aplicados para remover colorantes de las aguas residuales. Cada método tiene sus limitaciones técnicas y económicas. Se ha reportado en la literatura que el uso de un solo proceso no es eficiente para la eliminación del color y la mineralización de los compuestos que se forman, y que utilizar solamente un proceso biológico anaerobio o aerobio no es efectivo para la degradación o remoción del colorante [4,5]. Procesos como oxidación química, ósmosis inversa y adsorción, son altamente eficientes, pero los limitan algunas desventajas como son su elevado costo, aplicabilidad limitada, alto consumo de energía, producción de lodos y de subproductos tóxico.

En la actualidad se está recurriendo, de manera creciente, al uso de los llamados POAs, útiles para la remediación y detoxificación de aguas residuales para lograr su mejor depuración.

En la región Patagónica de nuestro país, más específicamente en la ciudad de Comodoro Rivadavia, se encuentra ubicada una fábrica textil, la cual divide sus actividades en dos predios distintos, en uno se desarrolla el proceso de tejeduría, y en el otro se destacan los procesos de tintorería y acabado.

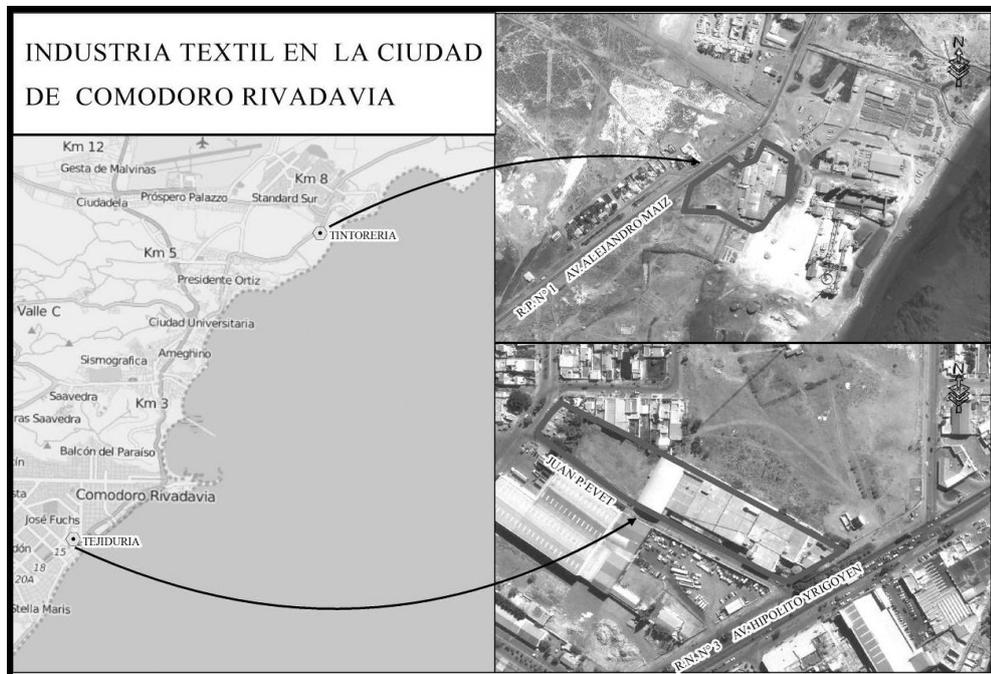


Figura 1.1. Ubicación de los dos núcleos productivos de la industria textil en Comodoro Rivadavia – Tintorería (arriba) y Tejeduría (abajo) [6].

El predio donde se encuentra la industria cuenta con una superficie de aproximadamente 32.067 metros cuadrados [7]. Su capacidad instalada es aproximadamente de 300 tn /mes [8]. La materia prima que se utiliza es tela tejida, pudiendo ser de tres tipos: nylon (poliamida) siendo la de mayor consumo, poliéster y algodón. El tratamiento de las aguas residuales comienza cuando las corrientes líquidas, resultantes de los procesos textiles, pasan por un pretratamiento, compuesto por cámaras con rejillas, en donde se retienen todos los sólidos mayores a 3 mm, los cuales se retiran periódicamente y se disponen como residuos peligrosos. El efluente continúa su camino, y por gravedad, cae a una pileta colectora que se encuentra soterrada, allí, se lleva adelante el proceso de igualación u homogenización. En la misma pileta, y aprovechando que convergen diferentes líneas de fluidos industriales procedentes de diferentes procesos (algunos con características ácidas y otras alcalinas), se produce la neutralización (en caso de ser necesario se agrega ácido sulfúrico o cal). Estos residuos líquidos se impulsan por

una bomba centrífuga, hasta la pileta ecualizadora, donde se produce la homogenización y la oxidación mediante aire (oxígeno) aplicado por dos compresores [9]. Una vez finalizado el tratamiento, se realizan monitoreos por parte de la industria, de algunos parámetros, como ser: pH y temperatura, para luego ser arrojados a la colectora cloacal [10].

1.2. COLORANTES TEXTILES

Los colorantes son sustancias orgánicas que presentan características como, poseer gran coloración, baja densidad específica, resistencia a la luz, son solubles en agua, poseen una estructura molecular no saturada y absorben energía a una determinada longitud de onda. Estos presentan un grupo cromóforo responsable del color y un grupo auxocromo que regula las propiedades de coloración y solubilidad [11]. Los utilizados en la industria textil son de diversos tipos y pueden ser clasificados dependiendo de varios factores, tales como su estructura química, clase de aplicación o uso final. Cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente.

Según la clasificación química, los colorantes se agrupan por características estructurales químicas comunes, donde en orden decreciente de importancia están: las familias de los Azo ($N=N$), los carbonilos ($C=O$) (incluyendo antraquinonas), ftalocianinas, ion arilcarbonio (incluyendo trifenilmetinos), sulfuro, polimetino y nitro (Tabla 1.2).

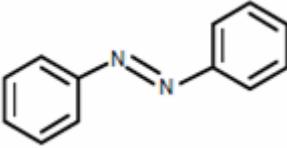
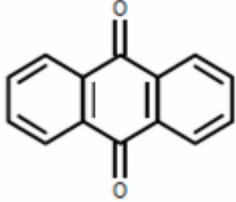
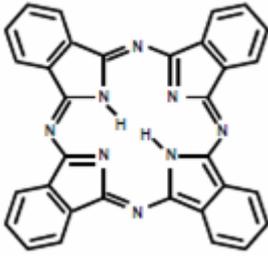
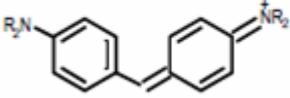
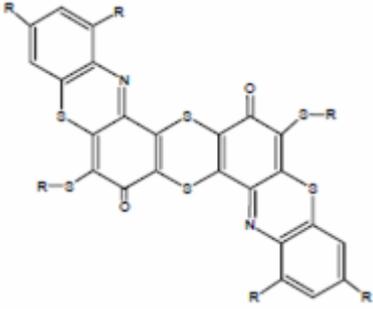
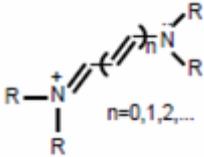
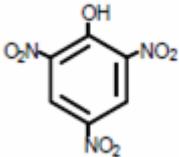
Familia de colorante	Estructura química
Azo	
Carbonilo	
Ftalocianinas	
Ion arilcarbonio	
Sulfuro	
Polimetino	
Nitro	

Tabla 1.2. Familias de colorantes según características químicas

En función del grupo cromóforo que poseen, es decir grupo con un doble enlace o pares de electrones no compartidos encargado de dar color, los colorantes pueden clasificarse según se muestra en la Tabla 1.3.

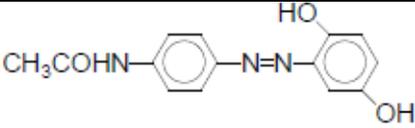
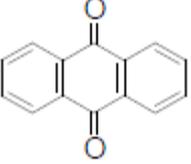
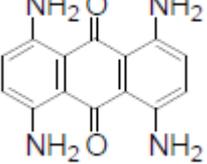
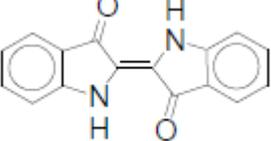
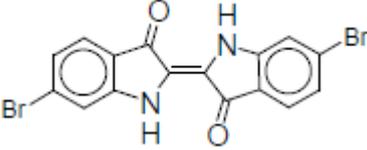
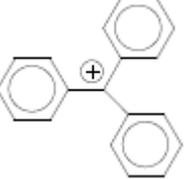
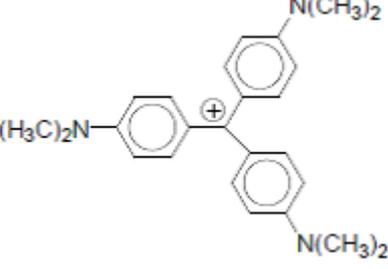
Familia de colorante	Grupo cromóforo	Ejemplo
Azoicos	$Ar-N=N-Ar$ Grupo Azo	 Amarillo disperso 3
Antraquinonas	 Antraquinona	 Tetraaminoantraquinona
Indólicos	 Índigo	 Púrpura de tiro
Colorantes de triarilmetano	 Cation trifenilmetilo	 Cristal Violeta

Tabla 1.3. Familias de colorantes según grupo cromóforo

Otra clasificación hace la distinción según sus propiedades o los modos de aplicación en el teñido de la fibra, los colorantes se subdividen en colorantes directos, colorantes a la tina, colorantes al mordiente, colorantes ácidos y básicos, y colorantes reactivos, entre otros tipos. Se trata de una clasificación más técnica y menos científica que la anterior (Tabla 1.4).

Familia de colorante	Propiedades o modo de aplicación
Directos	Se aplican por simple inmersión del sustrato en una solución del colorante, neutra y caliente, a la cual se le ha añadido un electrolito. El colorante se fija a la fibra a través de enlaces por puente de hidrógeno
Dispersos	Son colorantes insolubles en agua que se aplican utilizando dispersiones coloidales del colorante en agua. Las partículas del colorante se adhieren a la fibra mediante interacciones dipolares
Colorantes a la tina	El colorante se añade en una forma inactiva e incolora, la forma leuco, que normalmente corresponde a una forma reducida de la sustancia que actúa como colorante en sí, y que es muy soluble en agua
Ácidos o básicos	Los colorantes ácidos (aniónicos) o básicos (catiónicos) se usan para teñir sustratos que tienen grupos ácidos con carga positiva o grupos básicos con carga negativa, respectivamente. El colorante se une al tejido mediante fuerzas polares, formando sales
Colorantes al mordiente	Los colorantes se utilizan en conjunción con un mordiente, una sal metálica que forma un complejo insoluble con el colorante.
Reactivos	Se fijan al tejido mediante la formación de enlaces covalentes, lo que los hace muy resistentes al lavado.

Tabla 1.4. Familias de colorantes según sus propiedades o modos de aplicación en el teñido de fibras

1.2.1. Colorantes azoicos

De los colorantes disponibles en la actualidad, que son utilizados en la industria textil, entre el 60 y 70% son compuestos aromáticos que presentan como estructura principal un grupo Azo (figura 1.2).



Figura 1.2: Grupo funcional azo

Los colorantes azoicos, constituyentes de la familia química más importante entre los colorantes textiles, contienen como característica estructural común el grupo funcional Azo, consistente en un doble enlace $-N=N-$ unido, a uno y otro lado, a átomos de carbono con hibridación sp^2 y generalmente se enlazan a anillos aromáticos [12]. El enlace $-N=N-$ es el ente cromóforo y se encuentra asociado a grupos auxócromos de tipo amino o hidroxilo. Estos compuestos presentan isomería E/Z, el isómero más estable es el trans, y el cis puede obtenerse a partir de éste por exposición a la luz. La fabricación de estos colorantes tiene lugar mediante la diazotación de una amina primaria aromática obteniéndose la sal diazonio. Para la diazotación, se emplea ácido nitroso, que se obtiene por disolución de nitrito sódico en agua y posterior adición de ácido clorhídrico. Las sales de diazonio aromáticas son compuestos estables que actúan como electrófilos débiles, y dan reacciones de sustitución electrófila aromática frente a fenoles y arilaminas. El proceso, que transcurre en frío y con rapidez, recibe el nombre de copulación. La copulación de fenoles se hace a pH ligeramente básico y la de aminas a pH ligeramente ácido. La sustitución se produce preferentemente en *para* salvo que esta posición esté ocupada (figura 1.3).

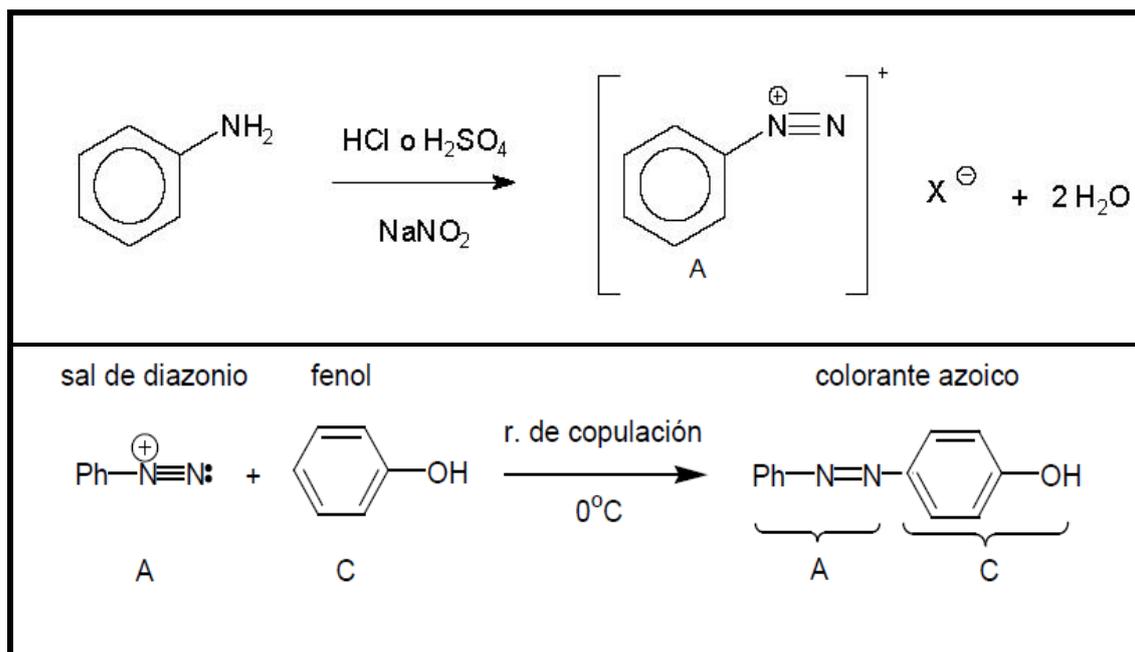


Figura 1.3: Diazotación de amina primaria aromática para la formación de colorantes azoicos

En cuanto a sus propiedades son capaces de proporcionar un rango de matices prácticamente completo (desde el amarillo hasta el azul), son capaces de proporcionar alta intensidad de color y colores vivos, pueden proporcionar permanencia a la luz, al calor, al agua u a otros solventes. La mayoría de los colorantes contienen un único grupo Azo, pero algunos tienen dos (diazó), tres (triazó) o más de este grupo.

Este tipo de colorantes pueden subdividirse en dos grupos: los iónicos y no iónicos. En general, los colorantes azoicos iónicos están casi completamente o parcialmente disociados en solución acuosa. Mientras, los colorantes azoicos no iónicos son únicos por su baja solubilidad (<100 mg/L).

Las aminas aromáticas, que están entre las impurezas de los colorantes azoicos y de los subproductos generados en la degradación de estos [13], pueden ser anilina, toluidina, y bencidina. Estas presentan propiedades físico químicas diversas como, baja solubilidad en agua, máximos de absorción en la región UV (entre 240 y 300 nm) y presiones de vapor en el rango de 1 a 300 mmHg a 20°C .

Los colorantes provenientes de la síntesis y la industria textil, se liberan en el medio ambiente por medio de dispersiones o soluciones coloreadas en los efluentes industriales. En esta industria, en los procesos de teñido, se estima que la cantidad de colorantes que no se fija a las fibras depende del tipo de colorante usado y puede variar del 2 al 50% [14].

Por estas razones es importante el estudio de tecnologías basadas en POAs que brinden tratamientos efectivos para la depuración de efluentes provenientes de la industria textil conteniendo colorantes azoicos. Previamente al análisis de estas tecnologías es importante mencionar algunos conceptos básicos relacionados a la fotoquímica para lograr un mayor entendimiento.

1.3. CONCEPTOS BÁSICOS DE FOTOQUIMICA

La luz tiene un papel fundamental sobre los seres vivos. La energía de la radiación ultravioleta y visible del sol da lugar a fenómenos que permiten la continuidad de la vida terrestre y, muy probablemente, también ha sido protagonista del desarrollo y evolución de la vida. La mayor parte de las reservas de energía del mundo corresponde a la energía radiante del sol capturada y acumulada mediante reacciones fotoquímicas. Para el desarrollo de la vida sobre la tierra, es fundamental, tanto en forma directa como indirecta, la influencia que tiene la luz sobre la química. El ejemplo más obvio es el proceso de fotosíntesis que realizan las plantas, quienes utilizan la luz solar para formar carbohidratos y oxígeno. Es por ello que, la fotoquímica es una rama de la química que estudia los efectos químicos de la luz (desde el UV lejano hasta el IR) [15].

La absorción de radiación electromagnética por una molécula conduce a la excitación de un electrón desde un estado cuántico de menor energía a otro de mayor energía. Una molécula no puede permanecer en estado electrónico excitado durante mucho tiempo, porque se encuentra en una situación muy inestable respecto de su estado basal. Para perder el exceso de energía, y, consecuentemente, regresar a su estado basal puede tomar diversos caminos. Los caminos a seguir, de acuerdo al resultado final, se pueden dividir en dos grupos: *Procesos fotoquímicos* o *Procesos fotofísicos* (figura 1.4). Si la molécula se modifica o fragmenta habrá elegido el camino de la fotoquímica; de lo contrario, si permanece químicamente igual, encontrará alguna forma física de desexcitación y el camino elegido será fotofísico. Un proceso fotofísico involucra solamente cambios en los estados cuánticos de las moléculas y no en su naturaleza química.

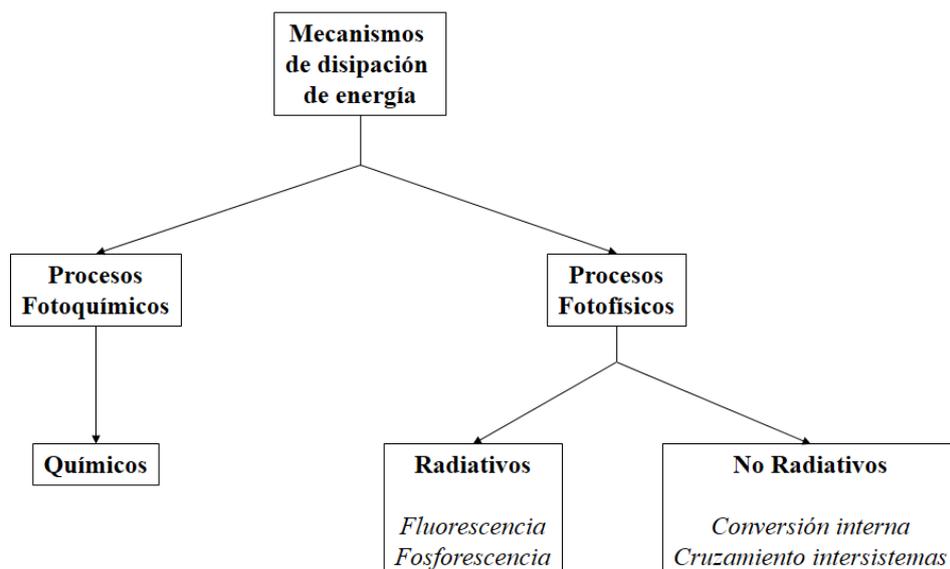


Figura 1.4. Esquema de procesos fotoquímicos y fotofísicos

Una herramienta útil que permite representar las transiciones posibles que pueden ocurrir entre niveles de diferente energía de una molécula es el diagrama de Jablonski (figura 1.5). En este se puede observar que las transiciones no radiativas, que se dan cuando un estado previamente excitado se convierte en otros sin emisión de energía por transferencia intramolecular de energía, consiste en conversiones que pueden ser entre estados de igual multiplicidad, denominándose conversión interna (IC), o de distinta multiplicidad, denominándose cruzamiento intersistemas (ISC). Estas transiciones entre estados, por conversión interna o cruzamiento intersistemas, dejan a la molécula con un exceso de energía vibracional. En solución esta energía es rápidamente removida por colisiones con moléculas del solvente, en un proceso denominado relajación vibracional (VR). Los procesos de emisión radiativos son la fluorescencia y la fosforescencia. En ambos fenómenos las moléculas que han absorbido radiación emiten luz. La emisión se denomina fluorescencia si la emisión ocurre desde un estado electrónico de igual multiplicidad de spin que el estado basal ($S_1 \rightarrow S_0$), siendo así una transición fuertemente permitida y por lo tanto muy rápida. Por otro lado, la emisión conocida como fosforescencia es una transición entre estados de diferente multiplicidad de spin, es decir, una transición teóricamente prohibida ($T_1 \rightarrow S_0$). Sin embargo, la transición puede ocurrir, pero generalmente es de menor intensidad y ocurre más lentamente.

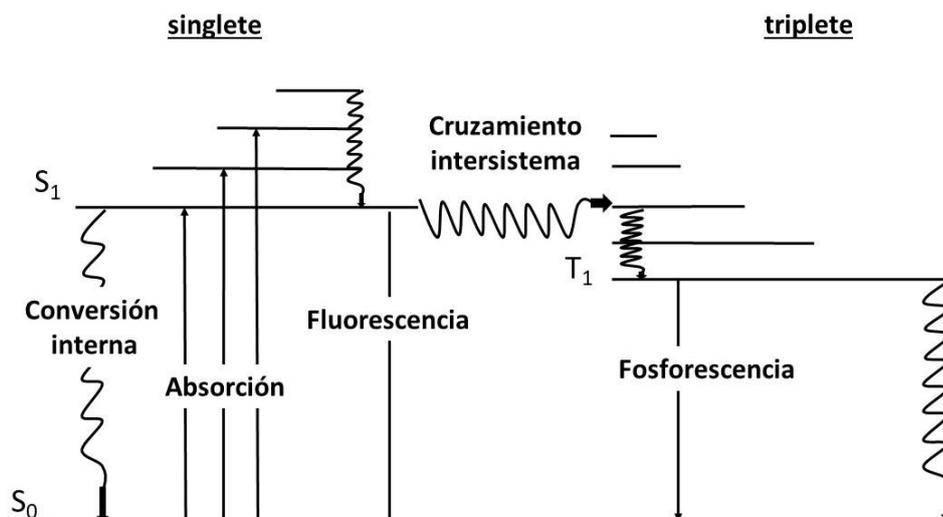


Figura 1.5. Diagrama de Jablonski

En términos generales un proceso fotoquímico es intrínsecamente un fenómeno de naturaleza física, que involucra la absorción de un fotón de luz por una molécula produciendo estados electrónicamente excitados, de gran reactividad química. Por ello, para conocer detalladamente una reacción fotoquímica, es esencial dedicar algún tiempo al conocimiento de la molécula involucrada, de su estructura electrónica molecular y de su comportamiento cuando está bajo influencia de radiación electromagnética.

1.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA

En este capítulo se presentan aquellos tratamientos que pueden competir con un proceso de fotocatalisis para el tratamiento de agua para consumo humano. A través del análisis de sus ventajas y limitaciones se definirán los casos en los que la fotocatalisis puede resultar una alternativa más exitosa.

En la actualidad existen tratamientos físicos, químicos, biológicos y combinaciones de ellos para la potabilización. Todos los tratamientos tienen limitaciones y tanto sus ventajas como sus limitaciones son los que definen sus campos de aplicación. Algunos de estos tratamientos son: decantación, homogeneización, filtrado, coagulación-floculación, precipitación, neutralización, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, desinfección, procesos de oxidación convencional y POAs. Es importante tener en cuenta que la aplicación de uno u otro tratamiento dependerán de la naturaleza, el caudal y la concentración de contaminante presente en el efluente a tratar.

Dentro de los procesos de oxidación convencionales se presenta a continuación aquellos tratamientos que pueden competir con un proceso de fotocatalisis para el tratamiento de agua.

1.4.1. Procesos de oxidación convencionales

Las técnicas de oxidación convencional son utilizadas cuando el agua residual contiene sustancias que no pueden eliminarse por tratamientos convencionales, ya sea por estar en concentraciones elevadas o por su naturaleza química.

La selección del agente oxidante más adecuado dependerá de la naturaleza del agua a tratar y de los contaminantes que presenta. Algunos de los oxidantes industriales convencionales más utilizados son: cloro o componentes clorados y permanganato de potasio.

Cloro.

El cloro es el agente oxidante más utilizado. Existen una serie de factores que influyen en el proceso de cloración: naturaleza y concentración de organismos, contenido de sustancias disueltas o de suspensión en las aguas, concentración de cloro y tiempo de contacto con el contaminante. Las sustancias presentes en las aguas influyen en gran medida en este proceso, por ejemplo, en presencia de sustancias orgánicas el poder desinfectante es menor, la presencia de amonio consume el cloro produciendo la formación de cloroaminas. En este sentido, es importante realizar un estudio de la demanda de cloro para determinar la dosis de cloro correcta de cada tipo de agua. Por otro lado, una de las principales desventajas es la posibilidad de formación, aunque en cantidades reducidas, de compuestos como los trihalometanos.

Otros compuestos derivados del cloro, como el hipoclorito de sodio (NaClO) o el dióxido de cloro (ClO_2), también son utilizados como desinfectantes en sistemas con menores caudales de trabajo [16].

Permanganato de potasio

El permanganato de potasio (KMnO_4) es un potente oxidante químico, cuyo uso generalizado se estableció al comienzo de los años sesenta. Es un sólido cristalino, estable, bastante soluble en agua, con una absorbancia característica a 525 nm y propiedades

oxidantes muy fuertes. El KMnO_4 oxida en forma natural compuestos orgánicos e inorgánicos en condiciones de acidez, alcalinidad o a pH neutro en solución acuosa. Esta destacable flexibilidad del oxidante se debe a su capacidad de actuar a través de diferentes rutas de reacción y a la baja entalpía de activación.

La mayoría de las oxidaciones en aguas residuales con KMnO_4 ocurren en un rango de pH entre 5 y 9, donde el permanganato se reduce a dióxido de manganeso, un precipitado marrón, insoluble a pH entre 2 y 11, biológicamente inerte, con alta capacidad de adsorción, y que se puede retirar fácilmente por sedimentación o filtración [17]. Con la aplicación de este método la destrucción de los compuestos contaminantes puede ser parcial, o total, llegando hasta la formación de CO_2 y H_2O .

Los métodos de oxidación química constituyen, hoy por hoy, una herramienta imprescindible en los procesos destinados a la mejora de la calidad de las aguas. De entre ellos, los que conllevan el uso del permanganato potásico se muestran cada día más importantes debido a su fácil manejo, versatilidad y poder oxidante. La eliminación de materia orgánica y de metales pesados en disolución son dos líneas importantes de trabajo en las que, cada día más, el permanganato potásico está siendo utilizado como agente depurador [18].

1.4.2. Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los POAs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Su concepto fue inicialmente incorporado en 1987 [19] e incluye una serie de procedimientos químicos que permite eliminar contaminantes presentes en aguas mediante la generación de especies transientes, como por ejemplo el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), una especie altamente reactiva, no selectiva y fuertemente oxidante en medio acuoso [20]. Los radicales hidroxilos son capaces de oxidar los compuestos orgánicos en agua, dióxido de carbono y sales minerales logrando un proceso de *mineralización* [21].

La clasificación de los POAs es diversa, y cada bibliografía toma distintos criterios para realizarla. En la Tabla 1.5 se listan los POA, clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos [22].

Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
O ₃ + H ₂ O ₂	Fotólisis directa
Fenton	Fotólisis sensibilizada
Ultrasonidos	Fotólisis en el Ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación húmeda	H ₂ O ₂ + UV
Oxidación húmeda supercrítica	O ₃ + UV
	O ₃ + H ₂ O ₂ + UV
	foto-Fenton
	foto-Fenton asistida

Tabla 1.5. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Fotólisis directa UV

Consiste en un proceso fotolítico directo, sin adición de reactivos químicos, donde la irradiación directa, con energía suficiente, conduce a la promoción de una molécula, que se encuentra en un estado energético fundamental, a un estado electrónicamente excitado.

La radiación ultravioleta (UV) es la componente del espectro electromagnético situado entre los rayos X y la luz visible, con una longitud de onda entre 100 y 400 nm. Se divide en cuatro bandas: UV-A (315 – 400 nm); UV-B (280 – 315 nm), UV-C (200 – 280 nm) y UV-vacío (40 – 200 nm), Figura 1.6 [23]. Las más utilizadas con fines ambientales son UV-A y UV-C. La mayoría de las lámparas UV-A tiene su pico de emisión en los 365 nm. La radiación UV-C, que se conoce como radiación de onda corta, es utilizada para la desinfección de aguas, por ejemplo la lámpara de vapor de mercurio, que presenta un espectro de emisión con una banda centrada en los 254 nm de longitud de onda (donde emite el 85% de la radiación) y una producción de un 5% de emisión en los 185 nm.

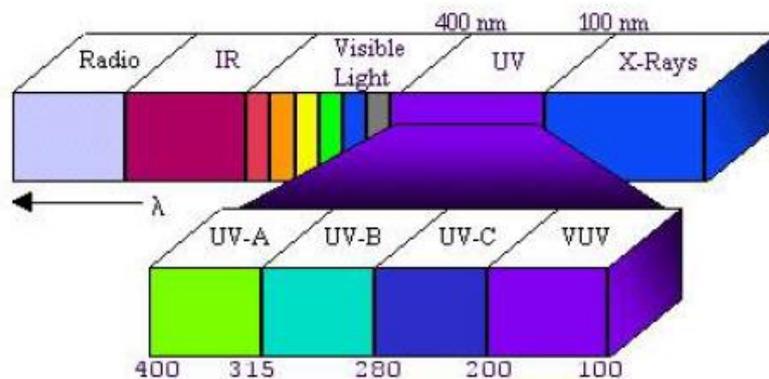
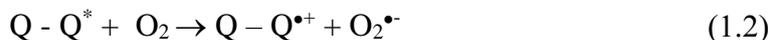


Figura 1.6. Espectro electromagnético.

Las moléculas, en sus estados electrónicos excitados, pueden sufrir homólisis, heterólisis o fotoinducción. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales:



Estos radicales inician reacciones en cadena y producen productos finales menos complejos. Por ejemplo, en presencia de oxígeno, se producen procesos fotosensibilizados de tipo I con generación del radical superóxido:



Fotólisis en el Ultravioleta de vacío (UUV)

El proceso UUV aprovecha la radiación a longitudes de onda por debajo de los 190 nm, y generalmente utiliza lámparas de excímeros de Xe ($\lambda_{\text{máx}}$ 172 nm). A estas bajas longitudes de onda la excitación conduce a una ruptura homolítica de uniones químicas y puede degradar materia orgánica. Su uso más importante es la fotólisis del agua:



En la degradación de contaminantes en medio acuoso, la fotólisis UVV produce especies altamente oxidantes, como $\text{HO}\cdot$ ($E^0 = 2,8 \text{ V}$); $\text{HO}_2\cdot$ ($E^0 = 1,7 \text{ V}$); $\text{O}_2^{\cdot-}$ ($E^0 = 0,95 \text{ V}$), y reductoras, como $\text{H}\cdot$ y e^-_{eq} , y por ello es particularmente útil en el tratamiento de aguas residuales con compuestos que son difíciles de oxidar.

Fotólisis sensibilizada

Procesos generados por fotocatalizadores orgánicos denominados sensibilizadores, que son compuestos que presentan bandas de absorción intensas en la región UV-Visible del espectro, y tras ser excitados, son capaces de interactuar con el sustrato.

Una de las principales ventajas del empleo de estos procesos es la diversidad de mecanismos de reacción con distintos sustratos (Q). Por ello, estos fotosensibilizadores proporcionan la posibilidad de diseñar tratamientos específicos para degradar contaminantes determinados o pueden proporcionar información útil para estudios mecanísticos [24].

En la figura 1.7, pueden observarse los diferentes caminos mecanísticos que pueden tener lugar en un proceso sensibilizado de oxidación. La reacción empieza cuando el sensibilizador (S) absorbe luz de la longitud de onda apropiada de forma que alcance el estado electrónico singlete ($^1\text{S}^*$). Desde este estado pueden ocurrir distintos caminos: $^1\text{S}^*$ puede reaccionar directamente con el sustrato (Q) mediante un proceso de transferencia electrónica [25] dando como resultados la forma oxidada del contaminante ($\text{Q}^{\cdot+}$) y la forma reducida del sensibilizador ($\text{S}^{\cdot-}$), reacción 1. Por otro lado, $^1\text{S}^*$ puede pasar al estado excitado triplete ($^3\text{S}^*$) mediante un proceso de cruce intersistemas. En principio tanto el $^1\text{S}^*$ como el $^3\text{S}^*$ pueden reaccionar con el agua para dar como resultado el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) junto con el radical anión del sensibilizador ($\text{S}^{\cdot-}$) tal como se muestra en las reacciones 2 y 3 [26]. Desde el estado triplete, el $^3\text{S}^*$ puede participar en una reacción de transferencia electrónica generando $\text{Q}^{\cdot+}$ y $\text{S}^{\cdot-}$ [27] tal como describe la reacción 4, o reaccionar con el O_2 generando oxígeno singlete ($\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$), mediante un proceso de transferencia de energía (reacción 5) o anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), mediante un proceso de transferencia de electrones (reacción 6).

Asimismo, puede formarse un complejo entre el estado fundamental del catalizador y el contaminante. Este complejo (S---Q) puede absorber luz por un proceso de

Fotosensibilizador Riboflavina

La Riboflavina (Rf) es un sensibilizador natural no tóxico, se trata de una vitamina hidrosoluble que pertenece al complejo B. Está constituida por una isoaloxazina dimetilada a la que se le une un ribitol, un alcohol derivado de la ribosa (figura 1.8). Es importante en el crecimiento corporal, en la producción de glóbulos rojos y en la liberación de energía de los carbohidratos [28] y resulta de sumo interés práctico dado que está presente en casi todos los cursos y depósitos de agua naturales en concentraciones aptas para la sensibilización [29].

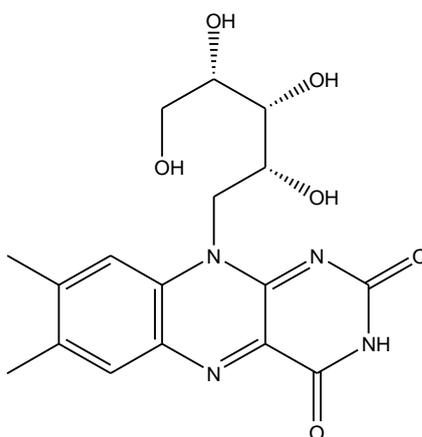


Figura 1.8. Estructura molecular de la Riboflavina (Rf).

Según su espectro de absorción en agua, Rf tiene la capacidad de absorber radiación UV-Vis. Al absorber luz visible Rf es promovido a sus estados electrónicos excitados singlete $^1\text{Rf}^*$ y triplete $^3\text{Rf}^*$ de acuerdo a los procesos (1) y (4), desde los cuales puede interactuar de manera directa con Q, produciendo la desactivación (quenching) de estos estados electrónicos excitados (procesos (3), (5)) o generando iones radicales (proceso (13)), o bien, en presencia de oxígeno disuelto ($\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$) dar lugar a la formación de ROS, como son $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ (procesos (8) y (14)) con rendimientos cuánticos en agua de 0,47 y 0,009 respectivamente [30], H_2O_2 (proceso (19)) o HO^\bullet (proceso (21)), que a su vez actúan frente a Rf (procesos (11) y (15)) o al propio Q (procesos (16), (20) y (22)), figura 1.9.

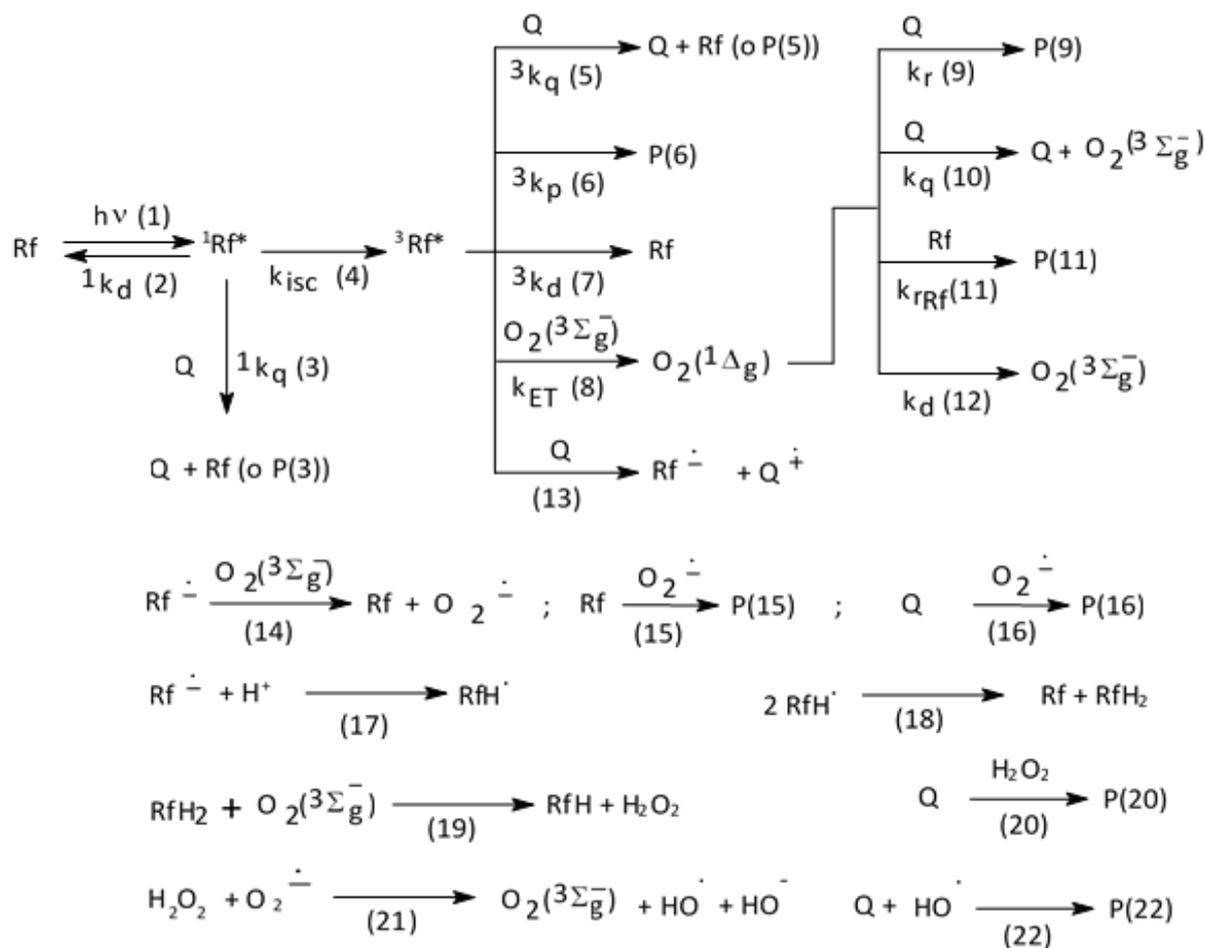


Figura 1.9. Procesos fotosensibilizados por Riboflavina (Rf).

Fotosensibilizador Rosa de Bengala

El Rosa de Bengala (RB) es un derivado xanténico artificial, su estructura química es la de un di anión de 3, 4, 5, 6-tetracloro-2',4',5',7'-tetraiodo fluoresceína, sal di sódica (figura 1.10) [31], es uno de los colorantes más utilizados para evaluar la participación de la especie oxígeno singlete en un sistema fotoquímico ya que sensibilizador se caracteriza por generar casi únicamente oxígeno singlete [32].

Ozonización

El ozono es un gas muy reactivo con fuerte propiedades de oxidación. Es inestable, explosivo y reconocido por un olor especial. Es tóxico a pequeñas concentraciones y su densidad es 1,5 veces mayor que la densidad del aire.

Gracias a sus propiedades de fuertemente oxidantes es un agente efectivo para la decoloración de aguas coloreadas, aunque su baja solubilidad, estabilidad y su elevado costo de elaboración lo convierten en un agente económicamente inviable [36].

La velocidad de transferencia de masa del ozono desde la fase gaseosa a la fase líquida es una limitante para el uso del mismo en la oxidación de colorantes en aguas. La fuerza impulsora para la transferencia de masa es la diferencia entre la concentración de ozono en el equilibrio en la interfase líquido-gas y la concentración de ozono disuelto. Esta fuerza impulsora varía con la calidad del agua y por lo tanto el tratamiento con ozono de aguas residuales con colorantes depende de la calidad del agua.

La oxidación de compuestos inorgánicos y orgánicos a partir del ozono puede ocurrir de forma directa, a través de una reacción lenta y selectiva [37], ecuación (1.7), o de manera rápida y no selectiva, involucrando la participación del radical HO^\bullet generado por la reacción de oxidación del agua, ecuación (1.8).



Una limitación importante de la ozonización es la formación de potenciales subproductos nocivos, como por ejemplo el bromato que es considerado un posible carcinógeno humano [38].

Ozono/H₂O₂

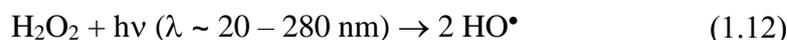
La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples. La adición de peróxido de hidrógeno al ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radical hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone [39]:



Tanto la ozonización, como la adición de peróxido de hidrógeno, se basan en la degradación indirecta por vía radicalaria.

Ozono/H₂O₂/UV

La fotooxidación directa con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio. Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante. La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz UV se descomponen para originar radicales. Tanto la fotólisis de ozono (por intermedio del O(¹D)) como del peróxido de hidrógeno originan radicales HO[•]:



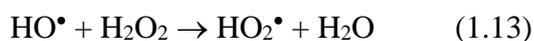
El proceso trata de una combinación de UV/H₂O₂ y O₃/UV, de acuerdo a las ecuaciones (1.10-1.12). Cuando se utiliza ozono y peróxido de hidrógeno, conjuntamente, la radiación empleada tiene que tener una longitud de onda cercana a los 250 nm. Para radiación UV de 253,7 nm el coeficiente de extinción molar del ozono 3300 L mol⁻¹cm⁻¹, muy superior al del peróxido de hidrógeno (18,6 L mol⁻¹cm⁻¹). El proceso de oxidación en presencia de ozono y radiación ultravioleta se inicia, por tanto, a partir de la fotólisis de ozono y el papel que desempeña el peróxido de hidrógeno está limitado a la generación de HO[•]. La eficacia del uso combinado de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación UV supone una mayor velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos refractarios, si bien el coste de la producción de radiación y de los reactivos es elevado y la dosificación del peróxido de hidrógeno presenta un valor óptimo que es preciso establecer en cada caso, tal como en el sistema O₃/H₂O₂.

Ultrasonido

Esta tecnología usa ultrasonido como fuente de energía. Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual explotan transformando la energía en calor. En el interior de la burbuja de cavitación, se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (~7500 K y ~5200 bar en el centro de las burbujas colapsadas), condiciones en la cuales las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales HO• y H• [40]. Los radicales formados pueden recombinarse o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. Sin embargo, la generación de ultrasonido es costosa [16].

H₂O₂ / UV

Consiste en la generación de radicales HO• por fotólisis UV del H₂O₂ según la ecuación (1.12). En el proceso, habitualmente, son utilizadas lámparas de vapor de mercurio de baja presión con un pico de emisión en los 254 nm, pero estas lámparas no son la mejor opción debido a que el H₂O₂ presenta un bajo coeficiente de extinción molar a esa longitud de ondas, comparado con otras especies, y una absorción máxima cercana a los 220 nm. Si se utiliza este tipo de lámparas, es necesaria una alta concentración de H₂O₂ para generar suficientes radicales HO•. Sin embargo, altas concentraciones del H₂O₂ pueden producir un scavenger de los HO• por el mismo H₂O₂, generando radicales hidropéroxido (HO₂•) con un menor potencial de reducción estándar ($E^0 = 1,2 \text{ V}$), y el proceso pierde eficiencia, ecuación (1.13). Para superar esta limitación, algunas tecnologías de POAs proponen el uso de lámparas de alta intensidad, como las lámparas Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm.

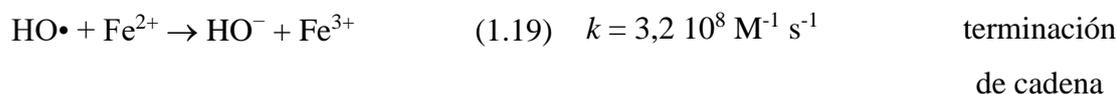
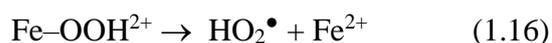
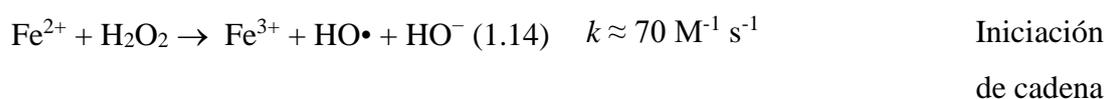


Proceso Fenton

El proceso de catálisis homogénea Fenton (Fe(II)/H₂O₂) data de 1894 cuando Henry J. Fenton demuestra que el peróxido de hidrógeno puede ser activado en presencia de sales de Fe(II) para oxidar ácido tartárico en rangos ácidos de pH [41]. En 1934 Haber y Weiss proponen que el oxidante activo generado mediante la reacción de Fenton es el radical HO• [42]. Más tarde, Barb y cols. [43], revisan el mecanismo original propuesto

por Haber y Weiss, para dar lugar a lo que actualmente se conoce como la reacción en cadena “clásica” o “vía radicales libres” de Fenton, en la que se considera como etapa clave del proceso la producción de radicales HO•. La aplicación de la reacción de Fenton como proceso oxidante para la destrucción de sustancias orgánicas tóxicas comienza a desarrollarse a mediados de los años 60 [44].

El sistema Fenton está formado por una mezcla de peróxido de hidrógeno e ión ferroso, el cual inicia y cataliza la descomposición del H₂O₂ dando lugar a la generación de HO• mediante una serie de complejas reacciones en cadena [45,46,47]:



La reacción de iniciación del proceso Fenton se observa en la ecuación (1.14). En ausencia de sustrato o altas concentraciones de Fe(II), los radicales HO• formados pueden oxidar iones ferroso a iones férrico según la ecuación (1.19). Los iones férricos también pueden descomponer catalíticamente el H₂O₂ y formar iones ferrosos y radicales (ecuaciones (1.15), (1.16), (1.17) y (1.18)).

De acuerdo con las reacciones, el hierro actúa como un catalizador. Sin embargo, como la reducción de Fe³⁺ con H₂O₂ es por lo general mucho más lenta que la oxidación de Fe²⁺, en solución, el hierro se encuentra mayoritariamente como Fe³⁺. Según la ecuación (1.13) el H₂O₂ también puede actuar como consumidor de radicales HO• formando radicales hidropéroxido (HO₂•). Esta especie tiene un menor potencial de reducción

estándar ($E^0 = 1,2 \text{ V}$) en comparación al radical $\text{HO}\cdot$ y su formación se da en presencia de exceso de oxígeno (O_2).

La reacción de Fenton es inhibida en diferentes grados según sea el contenido de iones inorgánicos presentes en el medio. Estos iones pueden ser fosfato, sulfato, organosulfato, fluoruro, bromuro o cloruro, los cuales pueden estar presentes inicialmente en las aguas o formando parte de algún compuesto para la degradación. La inhibición consiste en la precipitación del hierro, el atrapamiento del $\text{HO}\cdot$, o formar complejos reactivos con Fe(III) . Los iones nitrato y fosfato no forman complejos con Fe(III) o Fe(II) de manera considerable y no reaccionan con $\text{HO}\cdot$. La formación de complejos poco solubles de Fe(III) y fosfato se originan en soluciones neutras o escasamente ácidas [48]. Iones sulfato [49] y fluoruro [50] inhiben la reacción de Fenton produciendo un atrapamiento del radical $\text{HO}\cdot$ [51], además forman un complejo soluble con Fe que reduce la reactividad de Fe(III) . Para el caso de los iones Cl^- la inhibición es notoria a concentraciones mayores a 0,01 M de Cl^- [52].

En resumen, la reacción de $\text{HO}\cdot$ con los compuestos orgánicos da lugar a la mineralización de estos produciendo CO_2 , H_2O e iones inorgánicos. Al mismo tiempo, los radicales $\text{HO}\cdot$ pueden formar de nuevo H_2O_2 o reaccionar con el H_2O_2 para formar agua y radicales $\text{HO}_2\cdot$ (ecuación (1.13)), que son mucho menos reactivos que los $\text{HO}\cdot$ y, por lo tanto, reducen la eficiencia del proceso.

El aspecto clave en la reacción de Fenton se atribuye a la relación $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y las características del medio de reacción (pH, temperatura y concentración de componentes orgánicos e inorgánicos). Estos parámetros determinan la eficiencia de la reacción global.

Proceso foto-Fenton

Se ha observado que la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos se ve considerablemente aumentada cuando la reacción de Fenton se combina con la radiación UV-Visible, esto se debe a la regeneración continua del Fe^{2+} como consecuencia del mecanismo de fotorreducción del Fe^{3+} , y la generación adicional de nuevos radicales $\text{HO}\cdot$ a partir de H_2O_2 . Este proceso se conoce como foto-Fenton, y los complejos de Fe^{3+} que se suelen formar en solución ácida son el monohidroxohierro (III) (Fe(OH)^{2+}) y

dihidroxodihierro (III) ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) (figura 1.12), que absorben principalmente radiación UV (figura 1.13) [46]. Estos complejos sufren una fotorreducción para dar lugar a radicales $\text{HO}\cdot$ y Fe^{2+} logrando que éste siga reaccionando con los radicales $\text{HO}\cdot$ existentes, o los que se adicionaron al agregar nuevas cantidades de H_2O_2 al sistema continuando así la reacción de oxidación. En medio ácido, la especie más importante es el complejo ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) que sufre una fotorreducción según a ecuación (1.20).



En estos procesos, se pueden usar longitudes de onda desde 300 nm hasta 400 nm, en contraste con el sistema UV/ H_2O_2 que requiere luz UV de longitud de onda corta (UVC).

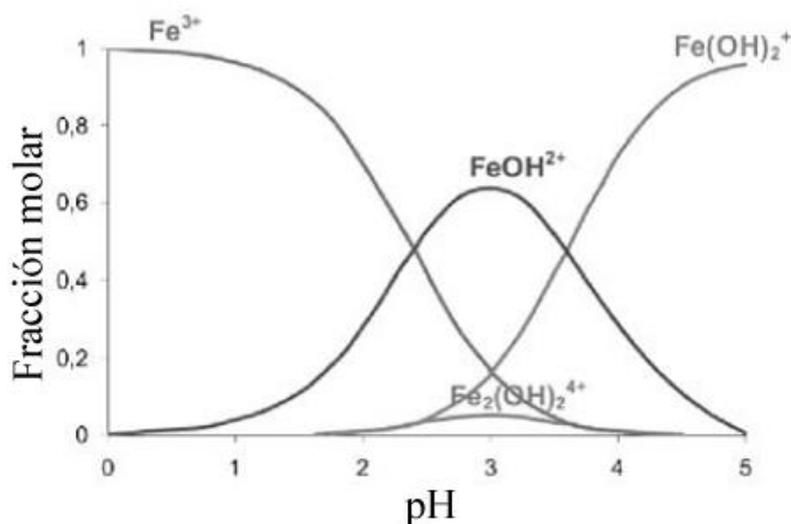


Figura 1.12. Complejos de Fe(III) en función del pH ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1 \text{ mM}$, $T = 25^\circ \text{C}$). Adaptado de Loures C [46].

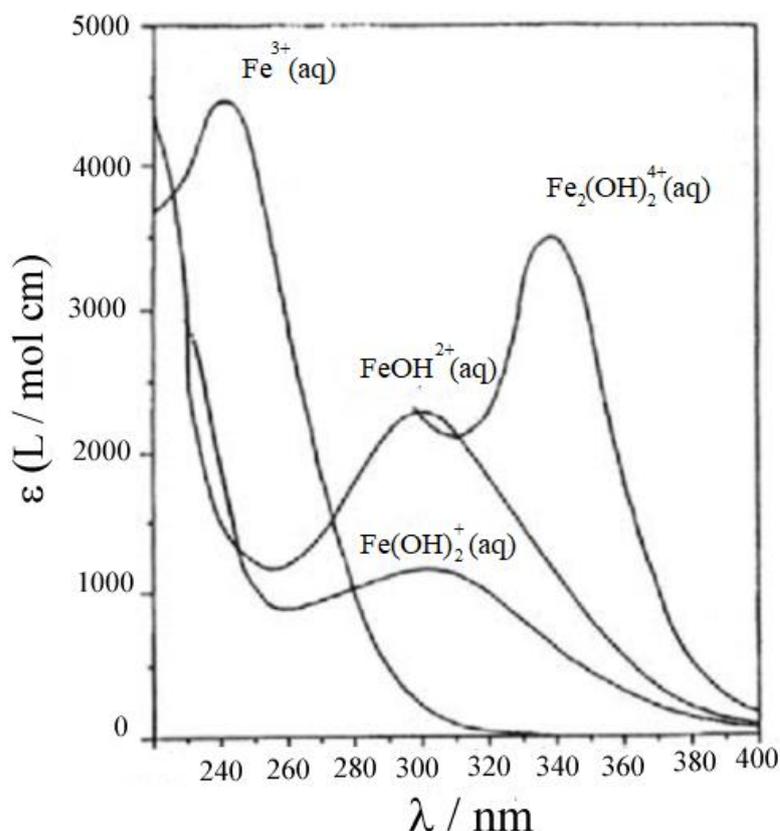


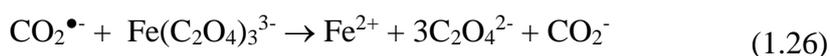
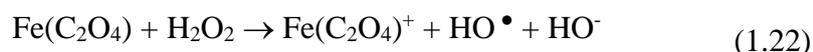
Figura 1.13. Espectro de absorción UV-Visible de complejos de Fe(III) en solución acuosa. Fe^{3+} corresponde al complejo hexaaquohierro (III) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ es el complejo dihidroxodihierro (III), $FeOH^{2+}$ es el complejo monohidroxohierro (III) y $Fe(OH)_2^+$ es el complejo dihidroxohierro (III). Adaptado de Loures C [46].

Proceso foto-Fenton asistida con oxalato

Con el fin de aumentar la eficiencia del sistema foto-Fenton, teniendo en cuenta que el H_2O_2 y los hidroxocomplejos de Fe poseen relativamente bajos coeficientes de extinción molar y sólo se aprovecha una pequeña parte del espectro solar (alrededor del 3% de la radiación solar, longitudes de onda inferiores a 400 nm), se pueden utilizar otros reactivos que, en combinación con el hierro, ayuden a aumentar la cantidad de radicales $HO\cdot$ en disolución, como es el caso de los ácidos carboxílicos [53, 54]. El Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados con estos complejos que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) en el espectro UV-Visible, que presentan una fotorreactividad mayor que $Fe(OH)^{2+}$ [55] y generan Fe(II) por irradiación [56]:



En el caso de que el ácido carboxílico sea ácido oxálico, la unión con el hierro acaba generando complejos de ferrioxalato, que presentan gran absorbancia en el UV-A aumentando la banda de absorción hasta la fracción visible (cerca a los 500 nm) [57] (figura 1.14). Las principales especies fotoactivas formadas, de la combinarse Fe^{2+} con oxalato, son hidroxohierro (III) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, monooxalatofertrato (III) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, dioxalatofertrato (III) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, y trioxalatofertrato (III) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. En sistemas en los que se emplean bajas concentración de ácido oxálico, las especies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ son las predominantes mientras que para elevadas concentraciones del ácido las especies más activas son $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. La formación de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, amplía el rango de trabajo en cuanto a pH y uso de radiación hacia longitudes de onda próximas a los 500 nm, el ϵ a 436 nm es de $22 \pm 2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [58], esto último se debe principalmente a que posee una absorbancia mayor que los hidroxocomplejos y un rendimiento cuántico de 1,24 para el proceso global en un rango entre 270 – 365 nm, el cual mucho es mayor que el correspondiente a la ecuación 1.20 (0,017 a 360 nm y 0,14 a 313 nm). Las reacciones que se producen y se acoplan a la reacción de Fenton son (ecuaciones (1.22)-(1.26)):



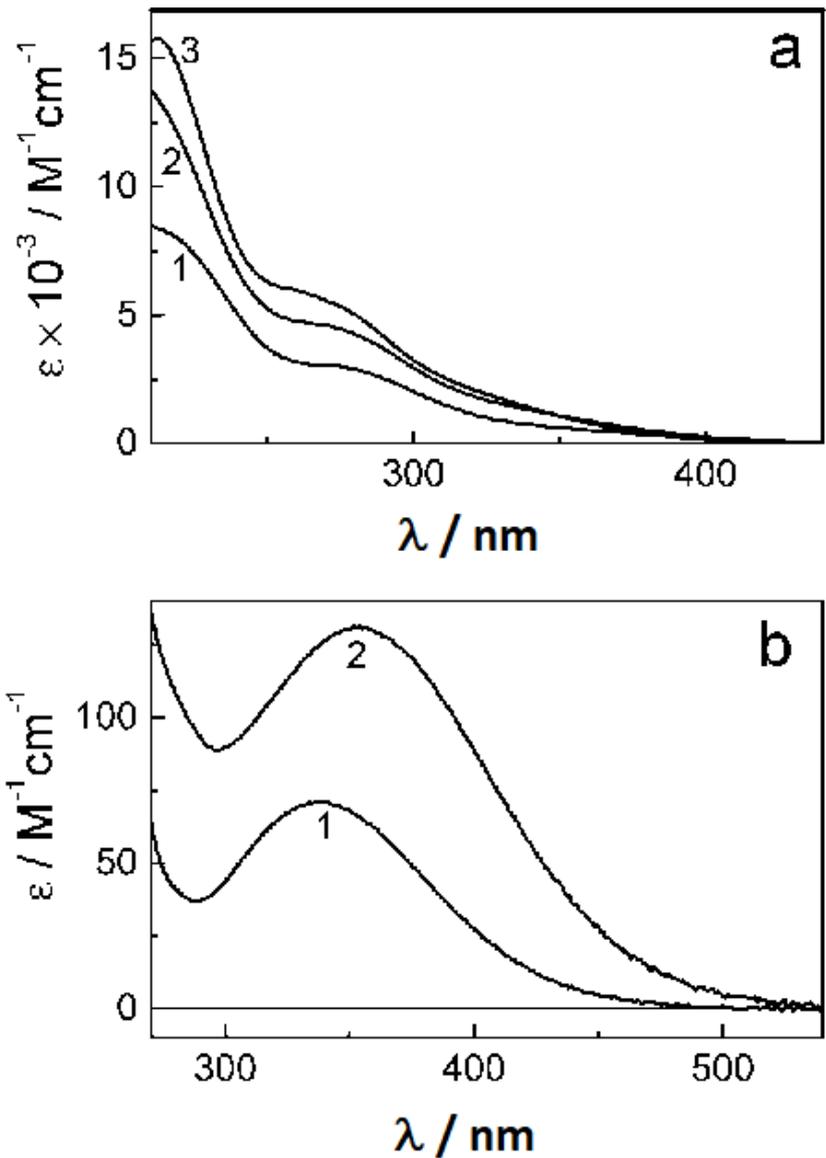
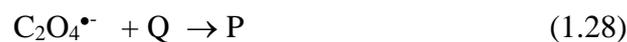


Figura 1.14. Espectro de absorción UV-Vis, en solución acuosa, de los complejos: (a) *Fe(III)*-oxalato: (1) $Fe(C_2O_4)^+$, (2) $Fe(C_2O_4)_2^-$, y (3) $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ y (b) *Fe(II)*-oxalato: (1) $Fe(C_2O_4)$ y (2) $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$. Adaptado de Pozdnyakov I, Kel O, Plyusnin V, Grivin V, Bazhin N [57]

Por ello, el uso de mezclas iluminadas de H_2O_2 y ferrioxalato es muy eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos, ecuaciones (1.27) y (1.28).



1.5. ANTECEDENTES

En el pasado, los colorantes azoicos basados en bencidina (BZ), 3,3'-diclorobencidina, 3,3'-dimetilbencidina (o-tolidina, OT) y 3,3'-dimetoxibencidina (figura 1.15), fueron sintetizados en gran cantidad y número, especialmente en la industria alemana. Entre algunos de los colorantes se encontraban Direct Black 38, Direct Green 1, Direc Red 17, Direct Blue 2, Direct Blue 15, Direct Red 28 (Rojo Congo) y Direct Red 2 (Benzopurpurin 4B).

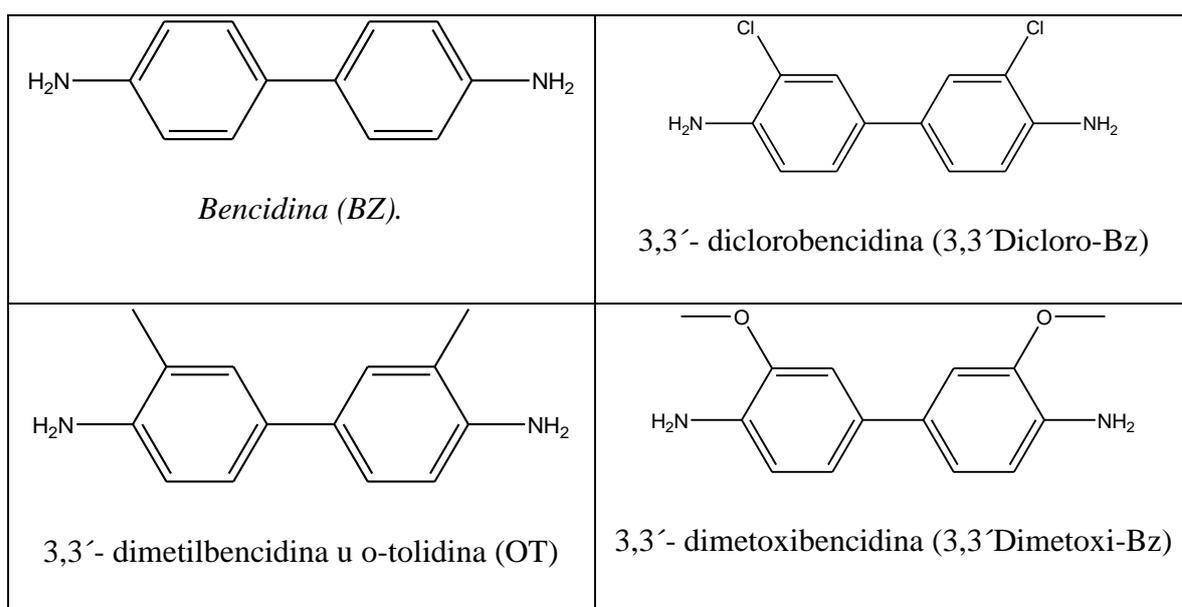


Figura 1.15. Estructura de las aminas en las que se basaron los colorantes azoicos Direct Red 28 (Rojo Congo) y Direct Red 2 (Benzopurpurin 4B) entre otros.

El Colour Index (1987) [59] lista un total de 2000 colorantes azoicos, de los cuales 447 se basan en la 2-naftilamina, bencidina y derivados de la bencidina (Tabla 1.6.). Entre los pigmentos azoicos poco solubles se encuentran aquellos sintetizados sobre la base de la bencidina y la toxicidad también es característica del grupo azoico. En 1967, el reglamento de sustancias cancerígenas del Reino Unido, llevó a la interrupción del uso de bencidina en la producción de colorantes azoicos [60]. El gobierno de los Estados Unidos, en 1974, promulgó regulaciones para controlar la bencidina en el lugar de trabajo [61]. Sin embargo, en el período 1972-1974, más de 150.000 personas en los Estados Unidos estaban potencialmente expuestas ocupacionalmente a colorantes basados en bencidina [61]; Durante 1978, en los Estados Unidos, se fabricaron aproximadamente 800.000 kilogramos de colorantes azoicos a base de bencidina y se importaron otros 700.000 kilogramos [62].

En Alemania, a principios de los años sesenta se fabricaron más de 30 colorantes azoicos a base de bencidina.

Tipos	Componente de acoplamiento (anillos aromáticos carcinógenos)					Total
	2-NA	BZ	3,3'Dicloro-Bz	OT	3,3'Dimetoxi-Bz	
Mono-azo	8	2				10
Di-azo	6	110	2	58	77	273
Tri-azo		102		18	10	130
Tetra-azo		25		7	2	34
Total	14	239	22	83	89	447
Como Pigmentos		2	18		8	28
Como Colorantes solubles	14	237	4	83	81	419

Tabla 1.6. Número de colorantes Azo basados en aminas aromáticas cancerígenas. 2-NA = 2-naftilamina y derivados de la BZ, listado del Colour Index [59] y acorde a Myslak [63].

La problemática principal de los colorantes azoicos, con base en bencidina, es que son biológicamente activos a través de sus metabolitos. La azorreducción de estos compuestos se produce in vivo [64,65,66] mediante una reacción mediada por enzimas. Las azoreductasas se encuentran en tejidos de mamíferos, particularmente en hígado [67,68,69], en bacterias intestinales [70] y en bacterias cutáneas tales como *Staphylococcus aureus* [71]. También se describió una reducción azoica extensa en uno de los 40 aislamientos investigados de *Pseudomonas fluorescens* [72]. El resultado de estas

azorreducciones es la liberación de la amina aromática (cancerígena) utilizadas en la fabricación de los colorantes [60].

OT es una amina aromática que existe a temperatura ambiente como un polvo o cristales de blanco a rojizo. Es ligeramente soluble en agua y soluble en etanol, éter y ácidos diluidos [73,74]. Se utiliza como colorante o es un intermediario para la producción de materias colorantes y pigmentos que sirven para dar color a los textiles, cuero, plástico, caucho y papel. OT también es un reactivo de laboratorio para la detección de sangre, oro, y cloro y se usa como agente de curado para resinas de uretano [74,75,76].

Estudios realizados en animales muestran que OT causa tumores en ratas. La administración de la sal de dihidrocloruro de 3,3' dimetilbencidina en el agua potable ha causado tumores benignos y/o malignos en la glándula Zymbal (adenoma o carcinoma), en el hígado (adenoma hepatocelular o carcinoma), en la piel (adenoma de células basales o escamosas-papiloma celular o carcinoma), en el prepucio (adenoma o carcinoma) y en el intestino grueso (pólipos adenomatosos) en ratas de ambos sexos. Causa cáncer en el intestino delgado (adenocarcinoma), tumores benignos de pulmón (adenoma), cáncer de la glándula mamaria (adenocarcinoma) y tumores benignos o malignos de la cavidad oral (papiloma de células escamosas o carcinoma) [76]. La exposición de ratas (de sexo no especificado) a 3,3'-dimetilbencidina de grado comercial o purificado mediante inyección subcutánea causa cáncer en la glándula Zymbal [75]. Estudios epidemiológicos realizados en seres humanos no identificaron una relación específica entre el cáncer del ser humano y la exposición a la 3,3'-dimetilbencidina. Sin embargo, un estudio encontró que la exposición ocupacional a una mezcla de productos de arilaminas, incluyendo 3,3'-dimetilbencidina, se relacionó con una mayor incidencia de cáncer de vejiga en seres humanos [77].

Las principales vías de exposición humana a la 3,3'-dimetilbencidina son la inhalación, el contacto dérmico y la ingestión [73,74]. La población en general puede estar expuesta al contacto con colorantes o pigmentos en productos finales de consumo que pueden contener pequeñas cantidades residuales de OT [74]. La exposición indirecta puede ocurrir a través de tintes a base de dimetilbencidina que pueden ser metabolizados a la 3,3'-dimetilbencidina por el hígado o bacterias en el tracto gastrointestinal [76] o en la piel. Aunque los colorantes basados en dimetilbencidina no pueden absorberse por vía dérmica

en grado sustancial, la 3,3'-dimetilbencidina sí puede penetrar fácilmente en la piel, y se demostró que un colorante azoico (C.I. Direct Blue 14) podría metabolizarse por numerosas bacterias de la piel para producir 3,3'-dimetilbencidina [76].

Debido a los altos niveles de toxicidad de OT y BZ se han realizado investigaciones relacionadas a la oxidación de ambos compuestos. Se estudiaron las oxidaciones de OT y BZ por un complejo acetato de cobalto trivalente en un medio de ácido acético [78] y por dióxido de Manganeso [79]. Ambos trabajos consideraron la posible formación de compuestos derivados de las quinonas como productos de oxidación.

B4B, o rojo directo 2, es un colorante sintético que se prepara a partir de OT y ácido naftiónico. En la elaboración de este tinte la reacción de acoplamiento no puede llevarse a cabo a altas temperaturas ya que el compuesto es demasiado inestable. B4B es menos sensible a los ácidos en comparación con el Rojo Congo (RC). Ambos colorantes se utilizan ampliamente en algunos países no industrializados [80].

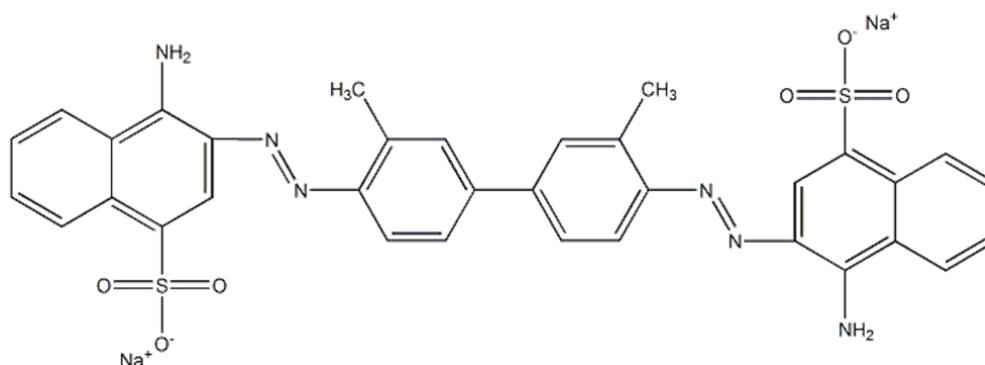


Figura 1.16. Estructura de Benzopurpurin 4B (B4B)

Rojo Congo o rojo directo 28, un colorante sintético soluble en agua cuya estructura química es una la sal sódica becinadiazobis-1-naftalina-4-sulfónico, fue estudiado por tratamientos biológicos, físicos y químicos convenciones obteniéndose bajos porcentajes de eliminación/degradación por su complejidad estructural [81]. También se ha estudiado la eliminación/degradación del colorante por procesos aeróbicos y anaeróbicos [82], de membrana [83] y adsorción sobre distintos materiales [84,85], pero todos presentaron inconvenientes en la degradación o eliminación a elevadas concentraciones de colorante.

Otras investigaciones [86] emplearon técnicas fotoquímicas de degradación con H_2O_2 y lámparas de excimeros del KrCl (Cloruro Kriptón) o XeBr (Bromuro Xenón), como así también adicionando ión ferroso, consiguiendo la degradación completa de RC tras 90 minutos de reacción en las siguientes condiciones: relación molar H_2O_2 :RC de 75:1 y concentración de Fe^{2+} de 3 mg/L. Pero no se han registrado investigaciones relacionado a la fotodegradación de RC por foto-Fenton asistido con oxalato.

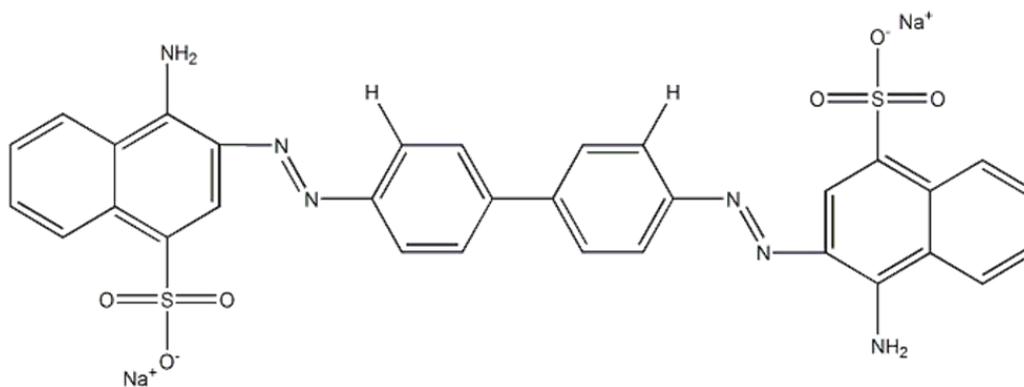


Figura 1.17. Estructura de Rojo Congo (RC)

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

El objetivo de la presente tesis doctoral se enfoca en la dilucidación de aspectos cinéticos y mecanísticos de los distintos procesos de fotodegradación para los colorantes azoicos derivados de la bencidina y de la 2-naftilamina y de sus compuestos modelo. Dicho conocimiento nos permitirá evaluar la viabilidad y eficiencia de los diferentes caminos reactivos así como la factibilidad y conveniencia de su eventual aplicación para remediación de aguas contaminadas. En particular se llevará a cabo la fotodegradación sensibilizada de los colorantes RC y B4B, como así también de los compuestos modelos BZ y OT, en presencia de sensibilizadores como Rf y RB.

La información sobre cualquier forma de degradación de esta familia de contaminantes cobra especial relevancia y su conocimiento acabado puede aportar datos de sumo interés. Son particularmente interesantes aquellas vías degradativas que puedan ocurrir más allá de la voluntad del ser humano, como lo son las degradaciones fotoquímicas promovidas por luz natural. Cualquier forma de control que se pueda ejercer sobre ellas puede contribuir a disminuir y minimizar los potenciales peligros representados por la presencia de tales contaminantes.

Los objetivos específicos de son:

- Estudiar la fotodegradación de colorantes azoicos derivados de la bencidina y sus compuestos modelos.
- Evaluar la participación de las especies reactivas de oxígeno, representadas principalmente por oxígeno singlete molecular ($O_2(^1\Delta_g)$), ion superóxido ($O_2^{\bullet-}$), radicales oxhidrilo (HO^\bullet) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en los distintos procesos fotopromovidos.

A fin de lograr una mayor eficiencia en el proceso degradativo se implementará un POA basada en el sistema de catálisis homogénea foto-Fenton asistida con oxalato que se espera mejore el rendimiento del proceso fotocatalítico puesto que se forman complejos de ferrioxalato que aumentan el rango de aprovechamiento de la radiación solar incidente sobre el sistema reactivo. Se encaminará el estudio al mecanismo de reacción y la influencia de las condiciones de trabajo en la cinética de las reacciones tipo Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida con oxalato para la degradación de los contaminantes.

Como objetivos específicos se estudiará:

- La influencia de las condiciones de reacción sobre la cinética de degradación. Se determinarán los valores óptimos de velocidad reacción en relación con la concentración del contaminante, concentración de H_2O_2 , pH, concentraciones iniciales de Fe(II) y ácido oxálico.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍAS

3.1. REACTIVOS

3.3.1. Colorantes Azoicos y Compuestos modelos

Durante la presente Tesis se han empleado diversos colorantes azoicos y compuestos modelos. En la Tabla 3.1 se resume el nombre de los colorantes azoicos y compuestos modelos, la estructura química, el porcentaje de pureza en el que se encuentra en su versión comercial, así como la casa comercial que suministró el producto.

Colorante azoico/ Compuesto modelos	Formula química	Pureza	Procedencia
Bencidina Diclorhidrato	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$	100 %	Sigma-Aldrich
O-tolidina	$C_{14}H_{16}N_2$	> 97 %	Sigma-Aldrich
Rojo Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	100 %	Sigma-Aldrich
Benzopurpurina 4B	$C_{34}H_{26}N_6Na_2O_6S_2$	100 %	Sigma-Aldrich

Tabla 3.1 Compuestos modelo y colorantes

3.1.2. FOTSENSIBILIZADORES

Sensibilizador	Formula química	Pureza	Procedencia
Riboflavina	$C_{17}H_{20}N_4O_6$	≥ 98 %	Aldrich
Rosa de Bengala	$C_{20}H_2C_{14}I_4Na_2O_5$	92 %	Aldrich

Tabla 3.2. Sensibilizadores

3.1.3. OTROS REACTIVOS

Los reactivos y disolventes químicos empleados durante este trabajo se muestran en la siguiente tabla, indicando su fórmula química, procedencia comercial y método analítico en que se ha empleado.

Compuesto	Fórmula química	Procedencia	Empleo
Superóxido Dismutasa	---	Sigma-Aldrich	Proceso de fotodegradación sensibilizada
Catalasa	---	Sigma-Aldrich	Proceso de fotodegradación sensibilizada
Azida de sodio	NaN_3	Merck	Proceso de fotodegradación sensibilizada
Manitol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	Sigma-Aldrich	Proceso de fotodegradación sensibilizada
Sulfato Ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Baker	Proceso de fotocatalisis
Peróxido de hidrógeno (100 Vol)	H_2O_2	Cicarelli	Proceso de fotocatalisis
Furfuril alcohol	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	Riedel de Haen	Proceso de fotodegradación sensibilizada
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mallinckrodt	Proceso de fotocatalisis
Potasio Hidrógeno Ftalato	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$	Sintorgran	Proceso de fotocatalisis - COT

Ácido o-fosfórico	H ₃ PO ₄	Aldrich	Proceso de fotocatalisis - COT
Nitrato de sodio	NaNO ₃	Sintorgan	Curva pH
Ácido perclórico	HClO ₄	Mallinckrodt	Ajuste pH
Hidróxido de sodio	NaOH	Sintorgan	Ajuste pH
Metanol	CH ₃ OH	Sintorgan calidad HPLC	HPLC
Metanol Deuterado	CH ₃ DO	Aldrich	Medición de fosforescencia de O ₂ (¹ Δ _g)
Agua Deuterada	D ₂ O	Aldrich	Medición de fosforescencia de O ₂ (¹ Δ _g)
Cloruro ferrico hexahidratado	FeCl ₃ .6H ₂ O	Aldrich	Complejos Fe(III)-aminas

Tabla 3.3. Reactivos y solventes

3.2. EQUIPOS DE ANÁLISIS

3.2.1. ESPECTROFOTÓMETRO UV-Vis

Los espectros de absorción del estado fundamental de los distintos colorantes Azo se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent 8453 E, con detector de arreglo de diodos y de simple haz. Este equipo permite medir el espectro de absorción en un rango de longitud de onda entre los 190 a 1100 nm.

Se utilizaron celdas de cuarzo (esencial para longitudes de onda < 300 nm) de 3,5 ml de capacidad y de 1 cm de paso óptico.

En todos los casos para la obtención del espectro correspondiente, se realizó la corrección por el solvente.



Figura 3.1. Imagen del espectrofotómetro UV-Vis

3.2.2. FLUORÍMETRO

Las medidas de emisión de fluorescencia estacionaria se realizaron empleando un espectrofluorímetro Jasco Model Fp-6200, cuya fuente de excitación consiste en una lámpara de Xenon de 150 W. El detector consiste en un fotodiodo de silicio para el monocromador de excitación y fotomultiplicador para el de emisión.



Figura 3.2. Imagen del espectrofluorímetro

3.2.3. ANALIZADOR DE OXÍGENO DISUELTO

Las medidas de oxígeno disuelto se realizaron con un electrodo Orion 081010. El sistema consiste en un par de electrodos de plata polarizados y un electrolito, separados de la solución medida por una membrana permeable a gases. El oxígeno difunde a través de la membrana del electrodo y es reducido a iones hidroxilo. La corriente producida por la reducción del oxígeno es convertida a un voltaje tal que la señal puede ser leída directamente en ppm (partes por millón) de oxígeno en una PC a través de una interfase PCMCIA.

Está provisto de un circuito electrónico el cual corrige los cambios que puede sufrir la permeabilidad de la membrana al oxígeno por efecto de la temperatura.

3.2.4. CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

Para determinar la variación de concentración de los compuestos Azo estudiados se utilizó un equipo de HPLC marca Waters 1525 acoplado a un detector Waters 2489 UV-visible, con inyector manual (figura 3.3.). El mismo tiene dos bombas y un mezclador para realizar gradiente.



Figura 3.3. Imagen del HPLC Water 1525

La técnica cromatográfica consistió en una cromatografía en fase reversa (RP-HPLC), utilizándose una columna C18 con las siguientes características: Phenomenex Gemini 5 U C18 110 A (largo y diámetro de la columna: 250 mm x 4,60 mm, diámetro de esferas relleno: 5 μ m). Las condiciones específicas de elución para cada muestra se detallarán oportunamente.

3.2.5. ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

El analizador de carbono orgánico total Shimadzu 5000A se encuentra ubicado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata.



Figura 3.4. Imagen del analizador de Carbono orgánico total Shimadzu 5000^a

3.2.6. pH-METRO Y CONDUCTÍMETRO

Para las medidas de conductividad y pH se utilizó un medidor OAKTON® pH/CON 510 que permite realizar mediciones multiparámetros de pH, mV, conductividad, sólidos totales disueltos (TDS) y temperatura ($^{\circ}$ C o $^{\circ}$ F). Presenta un microprocesador de fácil uso y confiable.

3.2.7. BALANZA ANALÍTICA

Balanza electrónica de indicación discontinua a equilibrio automático. Marca: Denver, Modelo: APX200.

3.2.8. RAYONET

Es un reactor comercial que tiene 10 pulgadas de diámetro, 15 pulgadas de profundidad (figura 3.5.). Las lámparas, unidad giratoria y los ventiladores se controlan mediante los interruptores en el panel de control. El reactor se puede utilizar hasta con 16 lámparas de 14 vatios. El consumo total de corriente es de aproximadamente 400 vatios.

No requiere refrigeración por agua. La temperatura normal de funcionamiento es de aproximadamente 35 °C con el ventilador en funcionamiento. Sin el ventilador la temperatura es de aproximadamente 60-70 °C. No se utiliza alto voltaje peligroso. Esta unidad se conecta a corriente 110/120 AC conveniente, ciclo 50/60.

El arreglo de lámparas utilizadas en las distintas experiencias de Foto-Fenton se detallan en las secciones 3.3.9 y 3.4.3 donde se describen los procesos de Fenton y foto-Fenton desarrollados.



Figura 3.5. Rayonet

3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.3.1. DETERMINACIÓN DE SOLUBILIDAD

La solubilidad representa la cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente, a temperatura constante, formando un sistema estable y en equilibrio.

El procedimiento de medición consistió en pesar una pequeña cantidad del sustrato (Q) en una balanza analítica. El sustrato pesado se introdujo en un recipiente al cual se le fueron agregando pequeñas cantidades medibles del disolvente hasta observar el punto de saturación de la solución.

La solubilidad (s) se determinó con la siguiente expresión:

$$s = \frac{\text{masa}_Q}{\text{volumen}_{\text{solvente}}}$$

3.3.2. DETERMINACIÓN DEL CAMBIO ESPECTRAL DE LOS COMPUESTOS AZO CON EL pH

Se utilizó un medidor OAKTON® pH/CON 510 y un espectrofotómetro Agilent 8453. Primeramente, se estandarizó el pHmetro con soluciones buffer de diferentes valores (1,69; 4,00; 7,00 y 10,00), se prepararon las soluciones en nitrito de sodio 0,1 M y se trabajó en atmósfera de nitrógeno. Se tomaron los espectros de absorción a temperatura ambiente (22-25°C). Todas las medidas se realizaron por triplicado.

3.3.3. CONSUMO DE SUSTRATO

Las experiencias de fotólisis estacionaria por consumo de sustrato se realizaron en laboratorio del Grupo de Investigación en Fotoquímica Ambiental (GRUFAM) de la Universidad Nacional de la Patagonia Austral (UNPA-UARG), se empleó un espectrofotómetro Agilent 8453 en modo cinético con un portacelda especialmente diseñado para facilitar la toma de espectros de absorción a lo largo del tiempo de fotólisis

(figura 3.6.). Dicho portacelda posee como fuente de iluminación de hasta 6 lámparas LED de diferentes longitudes de onda intercambiables, de manera tal de lograr la absorción de luz únicamente por el colorante. Por lo tanto cuando se trabajó con RB, se colocaron LEDs verdes mientras que para trabajar con Rf se emplearon LEDs azules.



Figura 3.6. Imagen del equipo utilizado para consumo de sustrato

3.3.4. CONSUMO DE OXÍGENO

Las medidas de consumo de oxígeno se realizaron en un equipo de fotólisis montado en el GRUFAM UNPA-UARG (figura 3.7). El mismo consta de un sistema provisto con hasta 16 LEDs intercambiables como fuente de iluminación logrando la absorción de la luz únicamente del colorante, adosado a un sistema de agitación específico, una celda de vidrio de hasta 25 ml y un electrodo Orion 081010 específico para oxígeno disuelto.

En todos los casos el consumo de oxígeno se midió hasta el 10%. Utilizándose bajas conversiones para evitar un eventual consumo de oxígeno por parte de los productos formados.

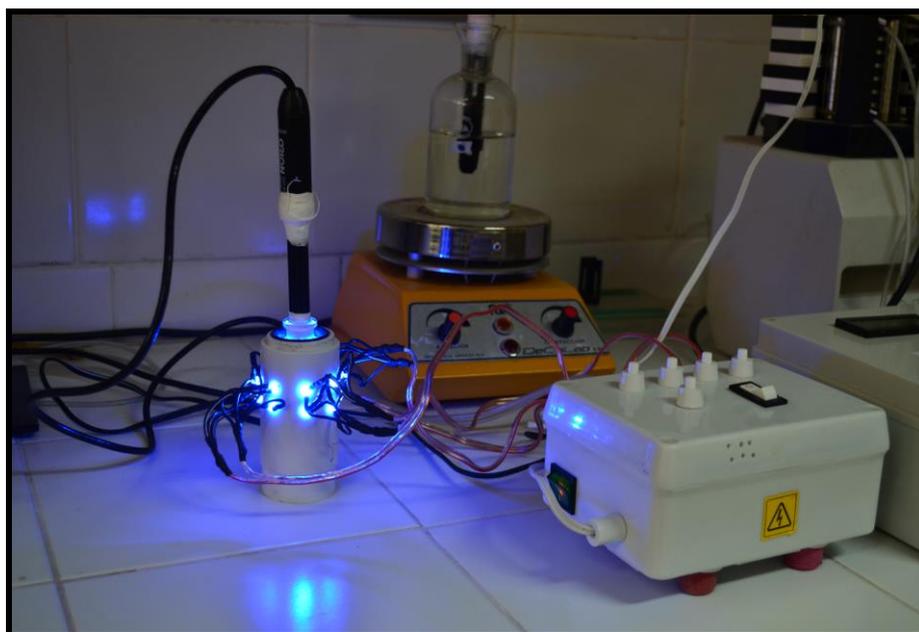


Figura 3.7. Imagen del equipo utilizado para consumo de oxígeno

Evaluación de la constante de velocidad de desactivación reactiva de oxígeno singlete (k_r)

La determinación del valor de k_r se realizó exclusivamente por métodos actinométricos.

Quizás el término actinométrico para calificar a este método no sea el más adecuado (aunque sí difundido en la literatura de oxígeno singlete) y debamos denominarlos métodos comparativos o relativos, ya que en algunos casos simplemente se basan en la comparación entre el comportamiento cinético de un compuesto de referencia (R) de constante de velocidad conocida (k_r^R) en relación al comportamiento cinético que exhibe la especie Q, para la cual interesa conocer el valor de k_r .

Una de las metodologías muy empleadas para la determinación de k_r es la introducida por Scully y Hoingé [87], la cual consiste en la irradiación sensibilizada de los sustratos Q y R (de concentraciones iniciales conocidas), en condiciones de pseudo primer orden respecto del sustrato fotooxidable (exceso de concentración de oxígeno disuelto o mejor aún bajo burbujeo de oxígeno permanente). Este método puede aplicarse con la presencia simultánea de Q y R o bien empleando soluciones independientes de Q y R. Midiendo la desaparición de Q y R a través del tiempo de irradiación, y graficando $\ln([Q]/[Q_0])$ vs. tiempo de irradiación (y lo mismo para R), se obtendrán líneas rectas,

cuya relación de pendientes permite el cálculo de k_r , siempre partiendo del conocimiento de k_r^R .

$$\frac{\text{Pendiente } Q}{\text{Pendiente } R} = \frac{k_r}{k_r^R} \quad (3.1)$$

El empleo de la presencia simultánea de Q y R en la solución a irradiar puede presentar inconvenientes como asociaciones oscuras entre ambos y/o interferencias mutuas al momento de determinar el consumo (velocidad de consumo), mediante la técnica experimental elegida, de sustratos fotooxidables.

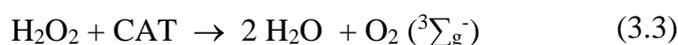
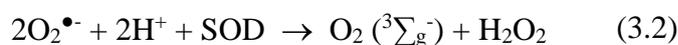
Tanto las mediciones de consumo de sustrato como las mediciones de consumo de oxígeno en función del tiempo de irradiación presentan ventajas y desventajas.

El hecho de medir las velocidades de consumo de sustrato por medidas de absorción (o fluorescencia) tiene la ventaja de que no es necesario conocer la estequiometría de la reacción oxígeno: sustrato y oxígeno: referencia para poder calcular k_r . Por otra parte, se puede trabajar tanto en medios acuosos como no acuosos y en todo el intervalo de pH. No obstante, dado que es frecuente que los productos de reacción absorban en la misma zona espectral del sustrato fotooxidable, esta técnica solo puede aplicarse en situaciones en donde la absorción de los productos no es significativa, en tal caso es posible medir las velocidades de consumo de sustrato por espectrofotometría siempre que se trabaje a conversiones bajas (típicamente del orden de 5-10%) de manera tal de minimizar el error en la lectura de absorbancia debido a la posible aparición de productos en la misma región que la de los compuestos fotooxidables.

Mediante el seguimiento del consumo de oxígeno podemos independizarnos en cierto modo de los productos formados y trabajar a conversiones mayores, es aconsejable que las conversiones no superen el 10% debido a que los productos pueden ser también reactivos frente a oxígeno singlete y por lo tanto cuanto mayor sea el % de conversión mayor será la sobrestimación en la cantidad de oxígeno consumido. Cabe aclarar que este método para la determinación de la constante de velocidad reactiva del $O_2(^1\Delta_g)$ con el sustrato solo es válido si la estequiometría de la reacción es 1:1.

Contribución de las Especies Reactivas de Oxígeno (ROS)

Las contribuciones de las ROS, $O_2 (^1\Delta_g)$, $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 y HO^{\bullet} , en la fotodegradación sensibilizada por Rf de los sustratos, se evaluarán por medidas de consumo de oxígeno en condiciones aeróbicas de fotoirradiación estacionaria, en ausencia y presencia de inhibidores específicos. El uso de azida de sodio (NaN_3), superóxido dismutasa (SOD) y Catalasa (CAT) ha sido previamente descrito para la degradación de dopamina fotosensibilizada por Rf [88], y Manitol (MAN) en derivados de imidazolina [89]. Las ecuaciones generales se describen a continuación:



3.3.5. FLUORIMETRÍA

Evaluación de la constante de velocidad de desactivación de fluorescencia estacionario (1k_q).

Algunas moléculas electrónicamente excitadas "relajan" la energía a través de un proceso de emisión espontánea en la que el estado singlete excitado pasa al estado singlete fundamental mediante la emisión de fotón. Esto se conoce como fluorescencia. La emisión fluorescente de ciertos sensibilizadores, como por ejemplo Rf, puede ser observada a través de un monitoreo de la intensidad de fluorescencia en estado estacionario en ausencia y presencia de un sustrato al que llamaremos desactivante, el cual cumple la función de inhibir la acción de emisión.

Para evaluar la constante de velocidad de desactivación de fluorescencia en estado estacionario (1k_q), se utilizará la ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + ^1k_q \tau_0 [Q] \quad (3.5)$$

Donde I_0 e I son las respectivas intensidades de fluorescencia en estado estacionario del sensibilizador, como puede ser Rf con absorbancia $\leq 0,1$ a 445 nm, a diferentes concentraciones del desactivante (Q) y ${}^1\tau_0$ es el tiempo de vida del estado single excitado del sensibilizador en el solvente utilizado

3.3.6. FOSFORESCENCIA RESUELTA EN EL TIEMPO (TRPD)

Determinación de tiempos de vida de emisión de oxígeno singlete

El tiempo de vida de emisión del $O_2({}^1\Delta_g)$ se determinó mediante mediciones de fosforescencia resuelta en tiempo (figura 3.8). Como fuente de irradiación se utilizó un láser de Nd:YAG (Spectron, SL 400) con emisión a 1066nm, 532 nm, 355 nm y 266 nm, correspondientes a la primera, segunda tercera y cuarta armónica respectivamente y 18 ns de ancho de pulso o, un láser de nitrógeno (Láser Optics) con pulsos de 5 mJ a 337,1 nm y 7ns de ancho medio, siendo la longitud de onda de excitación elegida en función del sensibilizador utilizado. La emisión del $O_2({}^1\Delta_g)$ ($\lambda = 1270$ nm) es detectada en ángulo recto, con un detector de germanio (Judson J16/8sp), que está provisto de un sistema interno de filtros apropiados. La señal eléctrica proveniente del detector es digitalizada por un osciloscopio (Hewlett Packard 54200A ó 54504A) y transferida, a través de una interfase IEEE, a una computadora personal para procesar las señales. La intensidad de la señal, I , alcanza el valor I_0 , inmediatamente luego del pulso del láser, y decae exponencialmente con un tiempo de vida τ , tal que

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (3.6)$$

donde I es directamente proporcional a la concentración de oxígeno singlete a cualquier tiempo t y τ es el tiempo de vida de fosforescencia de oxígeno singlete.

Generalmente, los puntos iniciales de la señal de decaimiento están perturbados por señales espurias provenientes de la fuente de excitación o por fluorescencia residual del sensibilizador. En consecuencia, el análisis de las trazas de decaimiento se realizó a partir de 8-10 μ s. Se utilizó un programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineales (Origin 7.0 SR0 de OriginLab Corporation).

Estos decaimientos no requieren métodos de deconvolución debido a que tanto el ancho del pulso del láser como el tiempo de respuesta del sistema de detección (4-5 μs) no interfieren en la medida de los tiempos de vida de oxígeno singlete (valores típicos ≥ 25 μs).

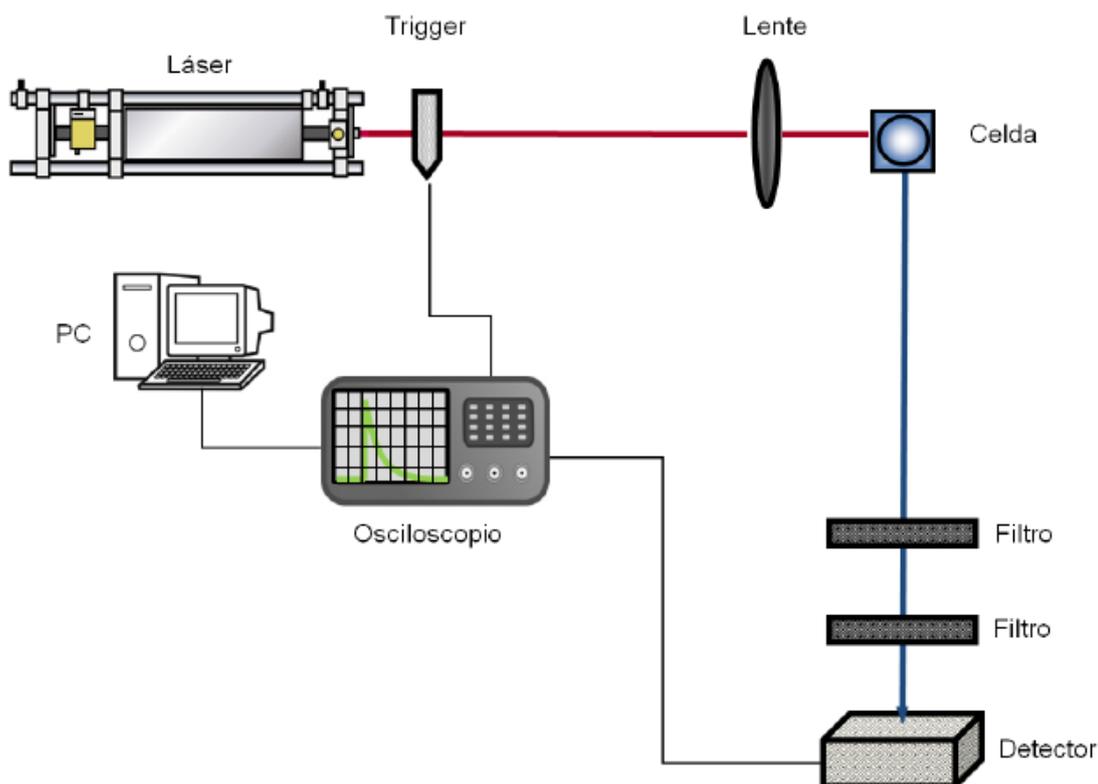


Figura 3.8. Diagrama del equipo TRPD

Evaluación de la constante de velocidad de desactivación total de oxígeno singlete (k_t).

La constante total para la desactivación de oxígeno singlete (k_t) se define como la suma de las constantes de velocidad de desactivación física al estado fundamental (k_q) y las constantes de desactivación químico o reactivo (k_r). Los valores de k_t fueron determinados por detección de fosforescencia resuelta en el tiempo (TRPD)[90]. Mediante esta técnica se evalúan los tiempos de vida del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en ausencia (τ°) y en presencia (τ) de un sustrato fotooxidable (Q). Luego, mediante un simple tratamiento de Stern-Volmer:

$$1/\tau = 1/\tau^\circ + k_t[Q] \quad (3.7)$$

La representación de $1/\tau$ vs. $[Q]$ permite la determinación directa de k_t a partir de la pendiente, sin la necesidad de medir τ° .

3.3.7. LASER FLASH FOTÓLISIS

La determinación de tiempos de vida y espectros de absorción resueltos en el tiempo de especies en estado triplete se realizó empleando la técnica de láser flash fotólisis (LFF), usando para la aplicación de esta técnica un láser de Nd:YAG (Quantel). Las soluciones conteniendo Rf se excitaron utilizando el tercer armónico del láser (355 nm).

El haz del láser fue desenfocado con la finalidad de cubrir todo el paso óptico (~10 mm) del haz analizador proveniente de una lámpara de xenón de 150W. El haz de excitación se encuentra orientado a 90° respecto de la luz analizadora. Con el fin de trabajar el tubo fotomultiplicador de forma pulsada y a fin de evitar la fotodegradación de la muestra por la absorción de la radiación de la lámpara analizadora, se coloca en el camino del haz de excitación un obturador (shutter) cuya apertura está sincronizada con la frecuencia de disparo del láser. La radiación transmitida por la muestra es recibida por el monocromador y detectada luego en el fotomultiplicador, donde es transformada a una señal eléctrica.

Los experimentos fueron realizados utilizando celdas de cuarzo de sección cuadrada. Para la realización de los espectros de los transientes se implementó un sistema de flujo constante de muestra a través de una celda de flujo con cuatro caras pulidas con la finalidad de asegurar la incidencia de cada disparo del láser sobre solución renovada; para ello se utilizó una bomba peristáltica Master Flex C/L, Cole Parmer, Modelo 77122-22 de velocidad variable (50-300 RPM) y con una velocidad de flujo de 5.3 - 32 mL/min (figura 3.9. A).

El sistema de detección consistió en un monocromador PTI acoplado a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R666. La señal fue adquirida por un osciloscopio HP 54502 donde fue promediada y luego transferida a una PC para su procesamiento mediante un programa de análisis (Microcal Origin) (figura 3.9. B).

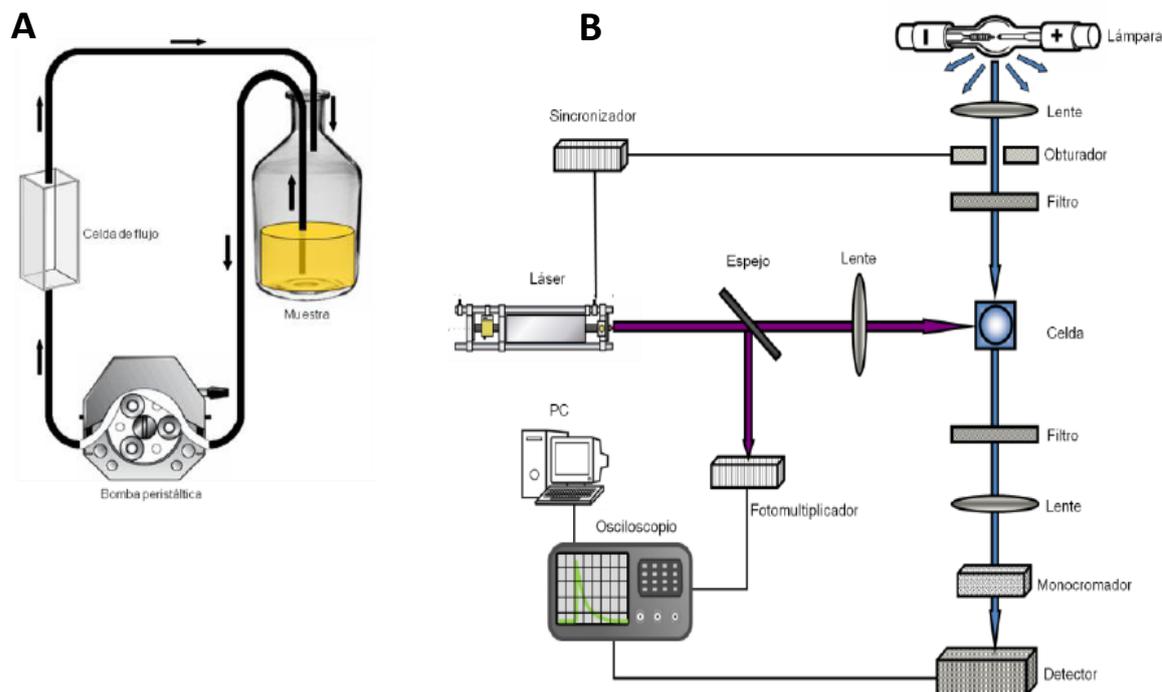


Figura 3.9. (A) Sistema de flujo constante. (B) Diagrama del equipo para Flash Fotólisis

Evaluación de la constante de velocidad de desactivación (3k_q).

Para poder determinar la constante de desactivación (3k_q) del estado electrónicamente excitado triplete del sensibilizador (${}^3S^*$) se empleó el uso de la técnica de Laser Flash Fotólisis.

La constante de velocidad 3k_q de la interacción ${}^3S^* + \text{Sustrato}$ se determinó a partir de la expresión de Stern-Volmer, donde ${}^3\tau_0$ y ${}^3\tau$ son los tiempos de vida medidos del ${}^3S^*$ en ausencia y en presencia del sustrato respectivamente, y $[Q]$ es la concentración del sustrato fotooxidable:

$$\frac{1}{{}^3\tau} = \frac{1}{{}^3\tau_0} + {}^3k_q [Q] \quad (3.8)$$

Espectro de especies transientes: ${}^3Rf^*$ en presencia y ausencia de sustrato

Dado que el sensibilizador utilizado es un colorante lábil a la luz, para la realización de los espectros de ${}^3Rf^*$ en ausencia y presencia de los sustratos, se utilizó el equipamiento de LFF ya descrito, adaptado a un sistema de flujo continuo a través de una bomba peristáltica (Master Flex C/L, Cole Parmer, Modelo 77122-22) la cual permite

recircular la solución del sensibilizador (o sensibilizador y sustrato) a través de la celda que recibe el pulso del láser y el haz analizador. El recipiente que contiene la solución de Rf que circula por la celda, posee mangueras impermeables al oxígeno que permiten la entrada y salida del líquido y también la entrada de gas argón en forma constante.

Todas las conexiones y recipientes se encuentran protegidos de la luz ambiente durante el transcurso del experimento.

La solución se irradiada con un pulso de luz laser de alta intensidad para poblar el estado triplete vía entrecruzamiento de sistema desde el primer estado electrónico excitado singlete. Las moléculas en el estado triplete, son detectadas por una segunda fuente de luz (haz analizador) mediante absorción (promoción a niveles tripletes de energía superior), antes de volver al estado fundamental.

El cambio de la densidad óptica debido a las especies transientes puede ser monitoreado en función del tiempo a una longitud de onda en particular seleccionada con un monocromador, colocado en el camino óptico del haz analizador entre la muestra y el detector. Los cambios temporales de absorción son detectados por un fotodetector de rápida respuesta. Dichos detectores generan una señal eléctrica proporcional a la transmitancia de la muestra que es digitalizada y procesada para convertirla en señales de absorbancia. La conversión de la señal eléctrica a valores de absorbancia se realiza de acuerdo a la ley de Lambert y Beer, de manera que la relación entre la absorbancia y transmitancia a una dada longitud de onda, está dada por la siguiente expresión:

$$A_{\lambda} = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad (3.9)$$

Luego, la absorbancia de una especie transiente en función de la longitud de onda y a un dado tiempo, se puede calcular de la siguiente expresión

$$A_{\lambda} = -\log \frac{I_t}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} C b \quad (3.10)$$

Donde I_t es la intensidad de luz transmitida (medida como corriente eléctrica generada por el detector en unidades de mV), I_0 es la intensidad de luz incidente (mV), ε_{λ} es el coeficiente de extinción molar (en unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b es el paso óptico del haz

analizador a través de la muestra (en unidades de cm) y C es la concentración molar de la especie transiente.

Los espectros de absorción de ${}^3\text{Rf}^*$ en ausencia y presencia de los sustratos, se obtuvieron registrando el decaimiento de la absorción de las especies transitorias para cada longitud de onda. Las señales fueron tomadas cada 10 nm desde 300 a 800 nm. Los espectros de absorción de transientes se ajustaron empleando una función de decaimiento biexponencial, para cada longitud de onda, mediante el método de cuadrados mínimo no lineales y un ajuste global compartiendo los valores de tiempo de vida. Para esto se usó el software Microcal Origin 8.0 (OriginLab Corp., Northampton, MA, EE.UU.). Los espectros se obtuvieron graficando los factores pre-exponenciales (a_i) correspondientes a cada tiempo de vida usando la ecuación 3.11 con $i = 2$ [91, 92]:

$$\Delta A(t) = a_0 + \sum_i a_i e^{(-t/\tau_i)} \quad (3.11)$$

En todos los casos, menos del 10% de Rf fue fotolizada durante la totalidad del experimento.

3.3.8. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA

A nivel intermolecular los procesos biomoleculares (D-A) más importantes son transferencia de energía y transferencia de electrones (TE). La TE consiste en la transferencia de un electrón de una entidad molecular a otra, o entre dos sitios localizados en la misma molécula. Este tipo de transferencia necesita de una molécula, o parte de una molécula, que provea un electrón, llamado donador (D), y otra molécula, o parte de una molécula, que reciba el electrón, llamado aceptor (A). Cuando la transferencia de electrones es producida desde el estado excitado de uno de los componentes el proceso se denomina transferencia de electrones fotoinducida [93].

Para analizar la factibilidad termodinámica del proceso de transferencia de electrones fotoinducida entre un aceptor (A) y un donador (D) (ya sea que uno de ellos pueda estar en su estado electrónico excitado) con cualquier tipo de carga, z (A) y z (D); se utiliza la Ecuación de Rhem Weller:

$$\Delta_{ET} G^0 = NA\{e[E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-)] + w(D^+ \cdot A^-) - w(DA)\} - \Delta E_{0,0} \quad (3.12)$$

donde e es la carga del electrón ($1,60217653 \times 10^{-19}$ C), N_A es la constante de Avogadro ($6,0221415 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$), $E^0(D^+/D)$ / V es el potencial estándar de electrodo del catión radical donador resultante de la transferencia de electrones, $E^0(A/A^-)$ / V es el potencial estándar para el anión radical aceptor (comparado con el mismo electrodo de referencia), $\Delta E_{0,0}$ / J mol $^{-1}$ es la energía vibracional cero electrónica de la pareja excitada (D*-A o D-A*), $w(D^+ A^-)$ y $w(D A)$ son términos de trabajo electrostático que dan cuenta del efecto de atracción de Coulomb en los productos y reactivos, respectivamente.

$$\begin{aligned} w(D^+ A^-)/ J &= z(D^+) z(A^-) e^2/(4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r a) \\ w(D A)/ J &= z(D) z(A) e^2/(4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r a) \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde a es la distancia de las especies cargadas después de la transferencia de electrones, ϵ_r es la permitividad relativa del medio estático (llamada anteriormente constante dieléctrica), $\epsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12}$ C 2 J $^{-1}$ m $^{-1}$ constante eléctrica, y $z(X)$ la carga de la especie X [94].

3.3.9. REACCIÓN DE FENTON Y FOTO-FENTON

Haciendo mención a lo descrito en la introducción, se puede establecer que un sistema Fenton está formado por una mezcla de peróxido de hidrógeno e ión ferroso (Fe(II)). El Fe(II) inicia y cataliza la descomposición del H₂O₂ dando lugar a la generación de radicales HO• mediante una serie de reacciones en cadena (ecuaciones 1.13-1.19) [95]. Los radicales producidos en estas reacciones pueden a su vez generar la mineralización de compuestos orgánicos transformándolos a CO₂, H₂O e iones inorgánicos.

Alternativamente, los radicales HO• pueden formar nuevamente H₂O₂, o reaccionar con H₂O₂ dando lugar a la generación de agua y HO₂• con un poder oxidativo menor al de los radicales HO•, produciendo una disminución en la eficiencia del proceso. Por éste motivo las concentraciones inicial de H₂O₂, Fe(II), el pH y la presencia de otros iones en el medio son algunos los parámetros que requieren un mayor control para que el proceso Fenton sea eficaz [96].

Optimización de concentración de Fe (II) y H₂O₂.

Para el análisis del proceso Fenton como un POA eficaz en la degradación de contaminantes orgánicos, se realizó un estudio sistemático de optimización de los parámetros, concentración inicial de Fe(II) ([Fe (II)]₀) y H₂O₂ ([H₂O₂]₀). El pH de la

solución se ajusta a 3, este valor es considerado óptimo en la degradación de moléculas orgánicas [97] por varias razones: trabajar con un pH inferior frena la reacción por la estabilidad del ion férrico y por la descomposición del H₂O₂, mientras que un pH superior puede generar la precipitación del hidróxido férrico.

Para determinar la dosis óptima de [Fe (II)]₀ y [H₂O₂]₀ utilizados en la decoloración o degradación de distintos Azo (RC, B4B, BZ y OT), se consultaron diferentes fuentes bibliográficas a fin de establecer los rango de concentraciones adecuados para iniciar el proceso de optimización [98,99]. Se evaluó el efecto de la combinación de las dos variable independientes [Fe (II)]₀ y [H₂O₂]₀ sobre el porcentajes de decoloración (o cambio de absorbancia) de los contaminantes. Los valores de análisis fueron: 5 mM, 10 mM y 20 mM para H₂O₂ y 10 μM, 50 μM y 100 μM para Fe (II).

El análisis comenzó preparando una solución de absorbancia entre 1 y 1,5 a la longitud máxima de absorción del Azo que se desea estudiar. Luego, se acidificó la misma hasta un pH de 3 con ácido perclórico (HClO₄) 0,1 M; por ser uno de los compuestos ácidos que menos inhibe al proceso de Fenton ya que no forma complejos con Fe(II) o Fe(III); y se combinan diferentes [Fe(II)]₀ y [H₂O₂]₀. Por espectroscopía de absorción, utilizando un espectrofotómetro Agilent 8453, se midieron los porcentajes de decoloración (o cambio de absorbancia) de los Azo como el cambio porcentual de absorbancia en el máximo de absorción de mayor longitud. En el caso particular que el Azo sea un colorante, el porcentual se denomina como % de decoloración, caso contrario como % de absorbancia.

$$\% \text{ decoloración ó cambio de absorbancia} = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \quad (3.14)$$

donde:

A_i = Absorbancia inicial a la longitud de onda de máxima absorción del sustrato
(Q)

A_f = Absorbancia final.

Determinados los valores óptimos de [Fe(II)]₀ y [H₂O₂]₀, considerando aquella combinación de concentraciones que brinde mayor porcentaje decoloración (o de cambio

absorbancia) en el proceso de Fenton, se analizaron los cambios de concentración de los compuestos Azo, seguidas por HPLC con detector UV-Vis.

Para analizar el proceso de foto-Fenton, se utilizaron las concentraciones iniciales óptimas de H_2O_2 e Fe(II) obtenidas anteriormente en conjunto con un sistema de irradiación rayonet (figura 3.7.) montado con 8 lámparas comerciales de mercurio de baja presión de emisión en una banda centrada a 364 nm, con un ancho de banda de 25 nm determinado por el método FWHM (figura 3.10.).

En el caso de asistir al sistema con ácido oxálico se irradió con una lámpara de cuarzo-halógeno de 150 W, adosada a un fotolizador de fabricación casera en el laboratorio de Fotoquímica en la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (figura 3.11.). Este cambio en el tipo de lámpara se puede realizar ya que el ácido oxálico al unirse con el hierro genera un complejo de ferrioxalato que presenta una banda de absorbancia aumentada hasta la fracción visible (cerca a 500 nm) y descompone al H_2O_2 en una región donde solo el ferrioxalato puede absorber. A fin de obtener las condiciones óptimas según medidas de % de decoloración de los Azo en la reacción de foto-Fenton asistida por ferrioxalato, se realizó un estudio sistemático variando las concentraciones iniciales de H_2O_2 en valores de 5, 10 y 20 mM, manteniendo la concentración de Fe(II) en su valor óptimo de 50 μM y estableciendo relaciones $[\text{Fe(II)}]:[\text{ácido oxálico}]$ en 1:1, 1:3 y 1:6 según establecido en fuentes bibliográficas[100].

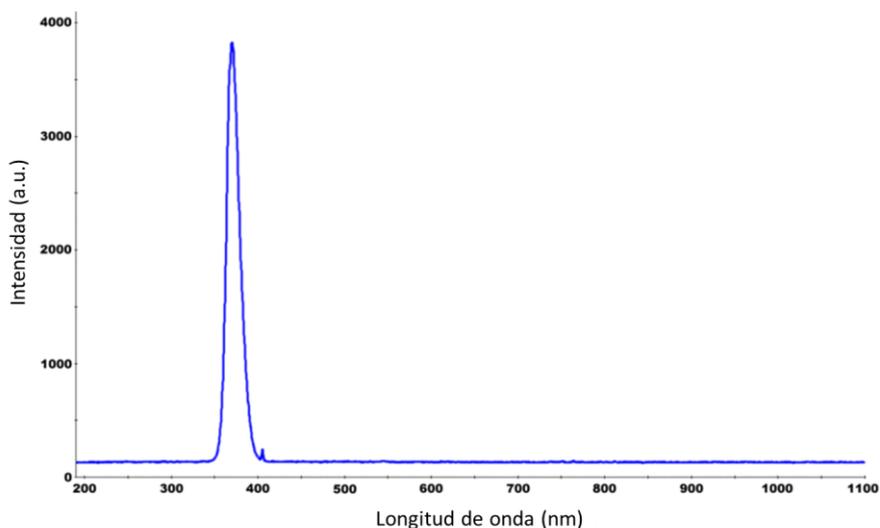


Figura 3.10. Espectro de fuente de fluorescencia de luz negra

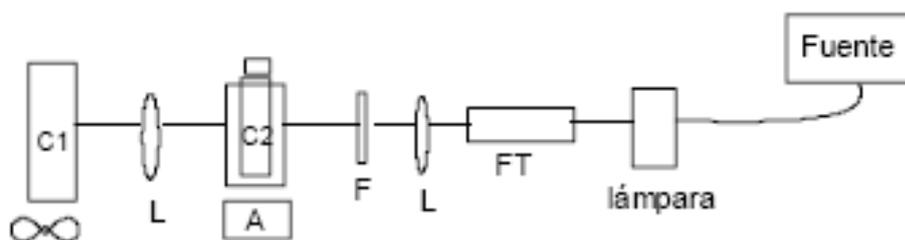


Figura 3.11. Línea de fotólisis estática C1: portacubeta espectrofotométrica; C2: Celda con electrodo específico de oxígeno; L: lente; A: agitador magnético; F: Filtro óptico; FT: filtro térmico.

3.3.10. ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL

El análisis de COT está basado en el principio de oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo no dispersivo. El equipo realmente mide el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI) disueltos en el agua. La diferencia entre ambas medidas proporciona el COT.

El COT es un índice del grado de mineralización, cuya medida permite llevar a cabo un seguimiento del proceso fotocatalítico con el fin de determinar la presencia en el medio de intermedios de mayor persistencia que pueden ser más tóxicos que los iniciales.

El análisis de CT se llevará a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 690 °C. El CT presente en la muestra se oxida dando lugar a CO₂ que es arrastrado por aire de alta pureza (flujo de 150 mL·min⁻¹), enfriado y secado mediante un deshumidificador Peltier (dispositivo que enfría el gas a 1,5 °C) que condensa todo el vapor de agua generado para eliminarlo, ya que éste absorbe al infrarrojo. A continuación, el CO₂ es analizado mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada por un procesador de datos interno. El equipo efectuará un mínimo de tres medidas de cada muestra, dando por válido un resultado si la variación entre las medidas es inferior al 2%.

En la medida del CI, proveniente de carbonatos y bicarbonatos, la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que se burbujea aire en presencia de ácido

fosfórico al 25%. La descomposición de la muestra genera CO_2 , que es arrastrado por el aire de alta pureza y procesado en el NDIR, de la misma forma que se hizo con el CT.

La relación lineal entre el área, calculada por el procesador de datos, y la concentración correspondiente de CT y CI se conseguirá gracias a que previamente se introdujeron en el equipo unas rectas de calibrado. Esta recta se obtendrá con soluciones de potasio hidrógeno ftalato ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$) a distintas concentraciones, medidas en ppm de carbono (ppmC).

3.3.11. MÉTODO DE JOB DE LAS VARIACIONES CONTINUAS PARA EL ESTUDIO DE COMPLEJOS EN SOLUCIÓN

El método de variaciones continuas es popularmente atribuido a Job pero los principios fueron establecidos por Ostrowslensky y Denison [101]. Considera la formación de un complejo (M_xL_y) formado por la reacción entre un metal (M) y un ligando (L). Los ligando de estudio son BZ y OT, compuestos que absorben fuertemente en la región UV. La reacción que describe este proceso es:



Una serie de soluciones son preparadas tal que la suma de las concentraciones totales del metal y del ligando sea constante. Así:

$$[M_T] + [L_T] = \text{Constante} \quad (3.16)$$

Se selecciona una longitud de onda en la cual el complejo absorbe fuertemente y se determina la absorbancia de cada solución a esta λ . A medida que la concentración de uno de los reactivos (M o L), aumenta desde cero, también lo hace la cantidad de complejo, de modo que la absorbancia aumenta. Esta absorbancia alcanza un máximo cuando, en la solución, M y L se encuentran en las mismas proporciones que en el complejo ML, y esta solución contendrá la mayor concentración de complejo. Nuevas adiciones de los reactivos pueden reflejar un decaimiento en la absorbancia, lo que indica que la solución contiene relaciones insuficientes de M y L para formar complejos.

Una gráfica de la absorbancia ($A^{\lambda}_{\text{observada}}$) en función de la cantidad de ligando agregado debe dar dos líneas rectas, siempre que obedezca la ley de Beer (figura 3.12). La extrapolación de las dos líneas (en la dirección alejada de la concentración cero de cada

especie) permite determinar la fórmula del complejo, ya que, cuando las dos líneas se cruzan, M y L están en la proporción correcta para dar la máxima formación de complejo. El valor de fracción mol de ligando obtenida, $x_{m\acute{a}x}$, permite determinar la relación molar $n = x/y$, entre M y L en el complejo.

$$n = x_{m\acute{a}x} / 1 - x_{m\acute{a}x} \quad (3.17)$$

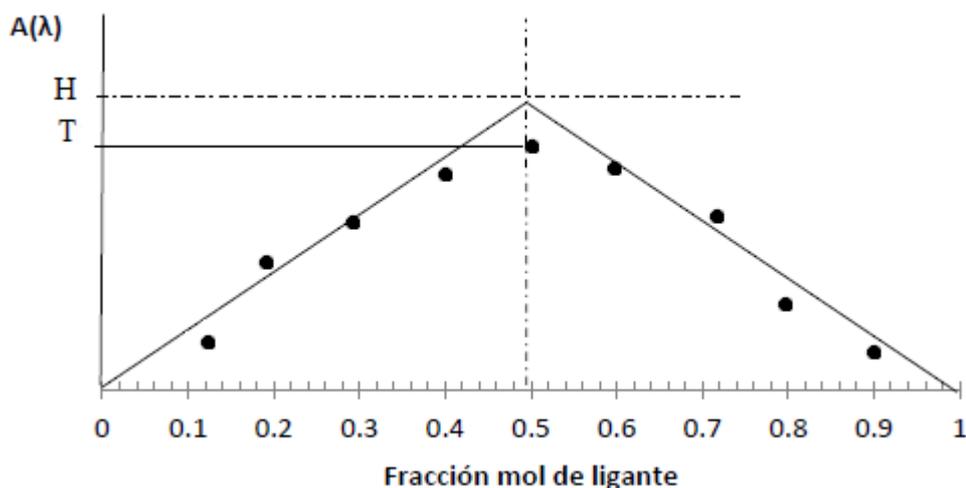


Figura 3.12. Curva de Job.

Cuando el valor $x_{m\acute{a}x}$ es 0,5 el complejo presenta una estequiometría 1:1, si $x_{m\acute{a}x}$ es 0,67 o 0,75 la estequiometría correspondiente es de 1:2 o 1:3, respetivamente.

Este método también se usa para determinar la constante de estabilidad para un complejo, ya que la desviación de la curva determinada experimentalmente de las líneas extrapoladas surge de la disociación del complejo. Para ello se dibuja una curva suave a través de todos los puntos datos obtenidos experimentalmente, la altura de esta curva en la composición correspondiente a la absorción máxima es T . La altura del vértice H en esta composición proporciona la absorbancia de una solución con una formación de complejo del 100%, mientras que la altura T es la absorbancia de la solución que contiene la cantidad real de complejo equilibrado. Así:

$$T = \epsilon_{3\lambda} b [M_x L_y]$$

$$H-T = \varepsilon_{1\lambda} b [M]_{\text{libre}} = \varepsilon_{2\lambda} b [L]_{\text{libre}}$$

Donde $\varepsilon_{1\lambda}$, $\varepsilon_{2\lambda}$ y $\varepsilon_{3\lambda}$ son las absorptividades molares del metal, ligando y complejo metal-ligando respectivamente.

Siendo conocida la concentración total de metal, $[M]_{\text{total}} = [M_xL_y] + [M]_{\text{libre}}$:

$$\begin{aligned} T + (H-T) &= T = \varepsilon_{\lambda} b [M]_{\text{total}} \\ \varepsilon_{\lambda} b &= T / [M]_{\text{total}} \end{aligned} \quad (3.18)$$

De la ecuación (3.18) se calcula ε_{λ} , siendo B el paso óptico de la celda igual a 1 cm. La constante del complejo es:

$$K = [M_xL_y] / [M]^x_{\text{libre}} [L]^y_{\text{libre}} \quad (3.19)$$

Si la estequiometría del complejo es 1:1, la ecuación (3.19) para determinar la constante del complejo es:

$$K = T \cdot H / [(H-T)^2 \cdot [M]_{\text{total}}] \quad (3.20)$$

3.4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.4.1 FOTÓLISIS SENSIBILIZADA POR Rf

Consumo de sustrato

Para realizar las experiencias de consumo de sustrato se realizó el siguiente procedimiento:

1. Solución del sensibilizador (Rf): Se agregó una pizca de Rf en un matraz y se preparó la solución adicionando agua destilada, para trabajar luego con BZ, B4B y RC, o una mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v), para OT, se lo colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos cubriendo el matraz de la luz y se determinó la absorbancia a 445 nm, se verificó que la misma estuviese en el intervalo 0,3-0,5 y se continuó con el sonicando hasta lograr una absorbancia constante.

2. Línea de base: en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm y de 3,5 mL de capacidad, se agregaron aproximadamente 2,5 mL de la solución del ítem 1 y se tomó dicha solución como línea de base para las mediciones de siguientes.

3. Solución de Q + sensibilizador: se pesó la cantidad de Q necesario para preparar una solución de concentración aproximada ($[BZ] \approx 40\mu\text{M}$, $[OT] \approx 40\mu\text{M}$) utilizando como solvente la solución del ítem 1

4. Fotólisis de los Q + sensibilizador: en la celda de cuarzo utilizada anteriormente, se agregaron 2,5 mL de la solución del ítem 3 y una barra magnética. Se colocó la celda en el dispositivo fotolizador (figura 3.6.) montado sobre el espectrofotómetro y se conectaron seis LED azules. Se midieron los espectros de absorción a diferentes tiempos de fotólisis.

5. Fotólisis de Rf: Se midieron los espectros de absorción a diferentes tiempos de fotólisis en las mismas condiciones que el ítem 4.

Consumo de oxígeno

Para las experiencias de consumo de oxígeno el procedimiento fue el siguiente:

1. Solución del sensibilizador (Rf): se preparó una solución de Rf, de la misma manera que en la experiencia de consumo de sustrato.

2. Solución de Q + Rf: se prepararon soluciones de concentración $[BZ] \approx 0,5 \text{ mM}$ o $[OT] \approx 0,5 \text{ mM}$ y se utilizó como medio de disolución la solución de Rf del ítem 1. Se colocaron los matraces en baño ultrasónico, protegiéndolos de la luz y se aplicó ultrasonido durante 10 minutos para lograr la disolución completa del Q.

3. Fotólisis de Q + Rf: se fotolizó cada una de las soluciones de Q y se determinó el consumo de oxígeno, utilizando la configuración mostrada en la figura 3.7. Durante la fotólisis se agitó la solución de manera continua y se conectaron ocho LED azules. Se realizó el seguimiento del consumo de oxígeno a diferentes tiempos de fotólisis.

4. Solución Q + Rf + inhibidores: se tomó parte de la solución del ítem 2 y se le adicionó una determinada cantidad de inhibidor, en estado sólidos, de forma tal que la concentración final de los mismos sean $[SOD] = 100 \text{ nM}$, $[\text{NaN}_3] = 2 \text{ mM}$, $[\text{CAT}] = 1 \mu\text{g/mL}$ y $[\text{MAN}] = 10 \text{ mM}$.

5. Fotólisis Q + Rf + inhibidor: Se realizó el seguimiento del consumo de oxígeno a diferentes tiempos de fotólisis de la solución preparada en el ítem 4 a las mismas condiciones que el ítem 3.

6. Fotólisis de Rf: Se realizó el seguimiento del consumo de oxígeno a diferentes tiempos de fotólisis de la solución preparada en el ítem 1 a las mismas condiciones que el ítem 3.

7. Se realizó un gráfico de $\Delta[\text{O}_2]$ vs tiempo de fotólisis.

Desactivación de $^1\text{Rf}^*$ mediante el agregado de Q: determinación de 1k_q

Procedimiento:

- 1. Solución del sensibilizador (Rf):** Se agregó una pizca de Rf en un matraz y se preparó la solución adicionando agua destilada, para trabajar luego con BZ, o una mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v), para OT, se lo colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos cubriendo el matraz de la luz y se determinó la absorbancia a 445 nm, se verificó que la misma estuviese en el intervalo 0,09-0,1 y se continuó con el sonicando hasta lograr una absorbancia constante.
- 2. Solución de Q:** se pesó la cantidad necesaria para preparar soluciones madres de [BZ] y [OT] utilizando como medio de disolución la solución de Rf del ítem 1.
- 3. Determinación de I:** en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm y de 3,5 mL de capacidad, se agregaron 1,5 mL de la solución del ítem 1 y se determinó el I_0 (Intensidad de fluorescencia en ausencia de desactivante) en el espectrofluorímetro mostrado en la figura 3.2. Después se adicionaron diferentes volúmenes de la disolución de Q del ítem 2 y se determinó la I (Intensidad de fluorescencia) en cada agregado
- 4.** Se realizó un gráfico I_0 / I vs [Q] y se determinó 1k_q utilizando el modelo de Stern-Volmer (ecuación 3.6).

Desactivación de $^3\text{Rf}^*$ mediante el agregado de Q: determinación de 3k_q

Procedimiento:

- 1. Solución del sensibilizador (Rf):** Se agregó una pizca de Rf en un matraz y se preparó la solución adicionando agua destilada, para trabajar luego con BZ, o una mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v), para OT, se lo colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos cubriendo el matraz de la luz y se determinó la absorbancia a 355 nm (longitud de onda correspondiente al tercer armónico del láser de Nd:YAG), se verificó que la misma estuviese en el intervalo 0,2-0,3 y se continuó con el sonicando hasta lograr una absorbancia constante.
- 2. Solución de Q:** se pesó la cantidad necesaria para preparar soluciones madres de [BZ] y [OT] utilizando como medio de disolución la solución de Rf del ítem 1.

- 3. Determinación de τ $^3\text{Rf}^*$:** en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm y de 3,5 mL de capacidad, se agregaron 1,5 mL de la solución del ítem 1- (Rf), se desoxigenó con Ar durante 15 minutos, y se determinó el τ $^3\text{Rf}^*$ por láser flash fotólisis (figura 3.11). Después se adicionaron diferentes volúmenes de la disolución de Q del ítem 2 y se determinó el τ $^3\text{Rf}^*$ en cada agregado
- 4.** Se realizó un gráfico $1/\tau$ $^3\text{Rf}^*$ vs [Q] y se determinó 3k_q utilizando el modelo de Stern-Volmer (ecuación 3.8).

Determinación del espectro del ^3Rf en presencia de Q

Procedimiento:

- 1. Solución del sensibilizador (Rf) a pH 7:** se preparó una solución de Rf de absorbancia entre 0,25-0,3 a 355 nm (longitud de onda correspondiente al tercer armónico del láser de Nd:YAG).
- 2. Solución de Q en Rf:** se pesaron las cantidades necesarias de BZ y OT para obtener soluciones de concentración aproximada a 0,6 mM utilizando como solvente la solución del ítem 1.
- 3.** Se armó el sistema de flujo que se muestra en la figura 3.11.A.
- 4. Desoxigenación de la solución de Rf:** en un frasco color caramelo se colocó solución de Rf + Q y se burbujeó con Ar durante 35 minutos.
- 5.** Se determinó la intensidad de la radiación transmitida a diferentes λ (figura 3.9. B) y mediante el uso de la ecuación 3.9 se obtuvo la señal de absorbancia para los distintos tiempos después del pulso del láser.
- 6.** Se construyeron los espectros mediante el trazado de los factores pre-exponenciales (a_i) provenientes del ajuste de la ecuación (3.11).

3.4.2 FOTÓLISIS SENSIBILIZADA POR RB

Consumo de sustrato

Para realizar las experiencias de consumo de sustrato se realizó el siguiente procedimiento:

- 1. Solución del sensibilizador (RB):** Se agregó una pizca de RB en un matraz y se preparó la solución adicionando agua destilada, para trabajar luego con BZ, o una mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v), para OT, se lo colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos cubriendo el matraz de la luz y se determinó la absorbancia a 550 nm, se verificó que la misma estuviese en el intervalo 0,3-0,5 y se continuó con el sonicando hasta lograr una absorbancia constante.
- 2. Línea de base:** en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm y de 3,5 mL de capacidad, se agregaron aproximadamente 2,5 mL de la solución del ítem 1 y se tomó dicha solución como línea de base para las mediciones de siguientes.
- 3. Solución de Q + sensibilizador:** se pesó la cantidad de Q necesario para preparar una solución de concentración aproximada ($[BZ] \approx 40\mu\text{M}$ y $[OT] \approx 40\mu\text{M}$) utilizando como solvente la solución del ítem 1
- 4. Fotólisis de los Q + sensibilizador:** en la celda de cuarzo utilizada anteriormente, se agregaron 2,5 mL de la solución del ítem 3 y una barra magnética. Se colocó la celda en el dispositivo fotolizador (figura 3.6.) montado sobre el espectrofotómetro y se conectaron seis LEDs verde. Se midieron los espectros de absorción a diferentes tiempos de fotólisis.
- 5. Fotólisis de RB:** Se midieron los espectros de absorción a diferentes tiempos de fotólisis en las mismas condiciones que el ítem 4.

Consumo de oxígeno en RB para los Q

Procedimiento:

- 1. Solución del sensibilizador (RB):** se preparó una solución de RB, de la misma manera que en la experiencia de consumo de sustrato.
- 2. Solución de Q + RB:** se prepararon soluciones de concentración $[BZ] \approx 0,5 \text{ mM}$ y $[OT] \approx 0,5 \text{ mM}$ y se utilizó como medio de disolución la solución de RB del ítem 1. Se colocaron los matraces en baño ultrasónico, protegiendolos de la luz y se aplicó ultrasonido durante 10 minutos para lograr la disolución completa del Q.

- 3. Fotólisis de Q + RB:** se fotolizó cada una de las soluciones de Q y se determinó el consumo de oxígeno, utilizando la configuración mostrada en la figura 3.7. Durante la fotólisis se agitó la solución de manera continua y se conectaron ocho LED verde. Se realizó el seguimiento del consumo de oxígeno a diferentes tiempos de fotólisis.
- 4. Fotólisis de RB:** se determinó el consumo de oxígeno de la solución del ítem 1 en las mismas condiciones que el ítem 3.
- 5. Solución de FFA + RB:** en un matraz se preparó una solución 0,5 mM de FFA en solución de RB (ítem 1).
- 6. Fotólisis de FFA + RB:** se aplicó el mismo procedimiento del ítem 3
- 7.** Se realizaron gráficos de $\ln[O_2]/[O_2]_0$ vs tiempo de fotólisis para cada Q, FFA, RB.
- 8.** Mediante la ecuación 3.1 se determinó la $k_r(Q)$, utilizando las pend. Q, pend. FFA del ítem 7 y $k_r(FFA)$.

Quenching de $O_2(^1\Delta_g)$ por Q para la determinación de k_t

Procedimiento:

- 1. Solución de RB:** se prepararon 5 mL de solución de RB, ajustando la absorbancia en el intervalo 0,25-0,3 a 532 nm en D_2O (longitud de onda correspondiente al segundo armónico del láser de Nd:YAG), para trabajar con BZ, o en mezcla MeOD- D_2O (1:1, v/v), para trabajar con OT.
- 2. Solución de Q en RB:** en un frasco de vidrio se preparó una solución madre de Q utilizando como solvente la solución del ítem 1.
- 3. Mediciones resueltas en el tiempo:** se colocó en una celda de cuarzo (paso óptico 1 cm y 3,5 mL de capacidad) 1,5 mL de RB. Se dispuso dicha celda en el sistema laser (figura 3.10). Se detectó la fosforescencia resuelta en el tiempo de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm, en ausencia de Q y a diferentes [Q] por el agregado de diferentes volúmenes de la solución del ítem 2. Se determinaron los tiempos de vida (τ) de $O_2(^1\Delta_g)$ a partir de los decaimientos de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ y se realizaron gráficos de $1/\tau$ vs [Q], con lo cual determinó k_t .

3.4.3 REACCIÓN DE FENTON Y FOTO FENTON

Fenton en medio acuoso

Procedimiento:

1. En un matraz de capacidad adecuada se preparó una solución Q de concentración determinada, para BZ u OT $\approx 2 \times 10^{-4}$ M, RC ó B4B $\approx 5 \times 10^{-5}$ M, en agua destilada, se la llevó a pH 3 con HClO₄ 0,1 M y luego a baño ultrasónico para lograr la homogenización completa.
2. En un recipiente adecuado y protegido de la luz con papel aluminio se colocó la solución de ítem 1 y se adicionó volúmenes adecuados de FeSO₄·7H₂O 0,010 M y H₂O₂ 1 M, en esos órdenes, para lograr las concentraciones deseadas de los reactivos de Fenton (Fe(II) y H₂O₂). Durante la reacción se agitó la solución de manera continua y se tomaron alícuotas a distintos tiempos de fotólisis a los cuales se le agregó 100 µL de MeOH para detener la reacción y analizarla posteriormente. Se tuvieron en cuenta los factores de dilución debido al agregado de distintos volúmenes en la solución.
3. **Seguimiento por espectrofotometría UV-Vis:** en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm y de 3,5 mL de capacidad, se agregaron aproximadamente 2,5 mL de la solución del ítem 2 y se midieron los espectros de absorción.
4. **Seguimiento por HPLC:** Luego de la reacción se inyectaron 20 µL de cada muestra extraída en el cromatógrafo HPLC (figura 3.3) bajo las siguientes condiciones para todos los Q:
 - i) **Flujo volumétrico (FV):** 0,5 mL/min
 - ii) **λ de detección:** 250 nm
 - iii) **Fase móvil (FM):**
 - **Para BZ y OT:** metanol/ Buffer de fosfato pH 3, 50% V/V.
 - **Para RC y B4B:** metanol/ agua bidestilada con 1% H₃PO₄, 50% V/V.

Foto-Fenton en medio acuoso

Procedimiento:

1. En un matraz de capacidad adecuada se preparó una solución Q de concentración determinada, para BZ u OT $\approx 2 \times 10^{-4}$ M, RC ó B4B $\approx 5 \times 10^{-5}$ M, en agua destilada, se la

llevó a pH 3 con HClO_4 0,1 M y luego a baño ultrasónico para lograr la homogenización completa.

2. En tubos de vidrio de 15 mL de capacidad con tapa de plástico a rosca se fraccionó la solución del ítem 1.

3. A cada tubo se le agregaron volúmenes adecuados de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,010 M y H_2O_2 1 M, en esos órdenes, para lograr las concentraciones deseadas de los reactivos de Fenton (Fe(II) y H_2O_2). Se homogeneizó la mezcla agitando el tubo. Se tuvieron en cuenta los factores de dilución debido al agregado de distintos volúmenes en la solución

4. Inmediatamente se colocaron los tubos en el Reactor rayonet (figura 3.5), y se fotolizaron con las 8 lámparas de 8 W cada una y emisión a 364 nm. Los tubos en el reactor se retiraron a diferentes tiempos de fotólisis e inmediatamente se le agregó 100 μL de MeOH para detener la reacción y se los protegió de la luz con papel aluminio para analizarla posteriormente.

5. **Seguimiento por espectrofotometría UV-Vis:** en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm y de 3,5 mL de capacidad, se agregaron aproximadamente 2,5 mL de la solución fotolizada del ítem 4 y se midieron los espectros de absorción.

6. **Seguimiento por HPLC:** Luego de la fotólisis se inyectaron 20 μL de cada muestra extraída en el cromatógrafo HPLC (figura 3.3) bajo las siguientes condiciones para todos los Q:

iv) **Flujo volumétrico (FV):** 0,5 mL/min

v) **λ de detección:** 250 nm

vi) **Fase móvil (FM):**

- **Para BZ y OT:** metanol/ Bufferde fosfato pH 3, 50% V/V.
- **Para RC y B4B:** metanol/ agua bidestilada con 1% H_3PO_4 , 50% V/V.

Foto-Fenton asistido con oxalato en medio acuoso

Procedimiento:

1. En un matraz de capacidad adecuada se preparó una solución Q de concentración determinada, para BZ u OT $\approx 2 \times 10^{-4}$ M, RC ó B4B $\approx 5 \times 10^{-5}$ M, en agua destilada, se la llevó a pH 3 con HClO_4 0,1 M y luego a baño ultrasónico para lograr la homogenización completa.

2. En un recipiente adecuado y protegido de la luz con papel aluminio se colocó la solución de ítem 1 y se adicionó volúmenes adecuados de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,010 M y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,01 M, en esos órdenes, para lograr las concentraciones deseadas de los reactivos. Se agitó la solución de manera continua durante 30 minutos para lograr la formación del complejo ferrioxalato. Luego se adicionó un volumen adecuado de H_2O_2 1M. Se tuvieron en cuenta los factores de dilución debido al agregado de distintos volúmenes en la solución

3. Inmediatamente después de la adición de H_2O_2 se inició con la fotólisis utilizando un fotolizador de fabricación casera que irradia con una lámpara de cuarzo-halógeno de 150 W (figura 3.11). Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de fotólisis e inmediatamente se le agregó 100 μL de MeOH para detener la reacción y se los protegió de la luz con papel aluminio para analizarla posteriormente

4. **Seguimiento por espectrofotometría UV-Vis:** en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm y de 3,5 mL de capacidad, se agregaron aproximadamente 2,5 mL de la solución fotolizada del ítem 3 y se midieron los espectros de absorción.

5. **Seguimiento por HPLC:** Luego de la fotólisis se inyectaron 20 μL de cada muestra extraída en el cromatógrafo HPLC (figura 3.3) bajo las siguientes condiciones para todos los Q:

vii) **Flujo volumétrico (FV):** 0,5 mL/min

viii) **λ de detección:** 250 nm

ix) **Fase móvil (FM):**

- **Para BZ y OT:** metanol/ Buffer de fosfato pH 3, 50% V/V.
- **Para RC y B4B:** metanol/ agua bidestilada con 1% H_3PO_4 , 50% V/V.

3.4.4 IDENTIFICACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COMPLEJOS

Para establecer la estequiometría de un complejo ligando con Fe (III) se utilizó en método de Job. El procedimiento consistió en:

1. **Solución del Fe(III):** se preparó una solución 0,001M de FeCl_3 en agua destilada, se la llevó a pH 3 con HClO_4 0,1 M y luego a un baño ultrasónico hasta lograr la homogenización completa.

2. **Solución de Q:** se preparó una solución 0,001M de Q (BZ u OT) en agua destilada, se la llevó a pH 3 con HClO_4 0,1 M y luego a un baño ultrasónico hasta lograr la homogenización completa.

3. Solución Q + Fe(III): se tomaron diferentes volúmenes de Q, haciéndolo variar de 1 a 9 ml, y de FeCl₃, variando de 9 a 1 ml. Luego se adicionaron 10 ml de agua a pH 3 (ver tabla). Se dejó estabilizar por 15 minutos la solución.

x _Q	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Volumen Q (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volumen FeCl ₃ (mL)	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Volumen agua (mL)	10	10	10	10	10	10	10	10	10

- Se midieron los espectros de absorción de las 9 mezclas y se registraron los cambios a las longitudes de ondas adecuadas.
- Se realizaron gráficos de absorbancia vs fracción molar de Q (x_Q).
- Se determinó la relación estequiométrica y el log K del complejo Q-Fe(III).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Rojo Congo

4.1.1. Caracterización espectrofotométrica

En la figura 4.1 se puede observar el espectro de absorción de RC en agua destilada. El compuesto presenta amplia absorción en la región UV con dos bandas distinguibles, una entre los 220 y 230 nm y otra entre 300 y 400 nm. En la región visible se observa una banda entre los 450 y 550 nm y un pico de absorción máximo alrededor de los 500 nm.

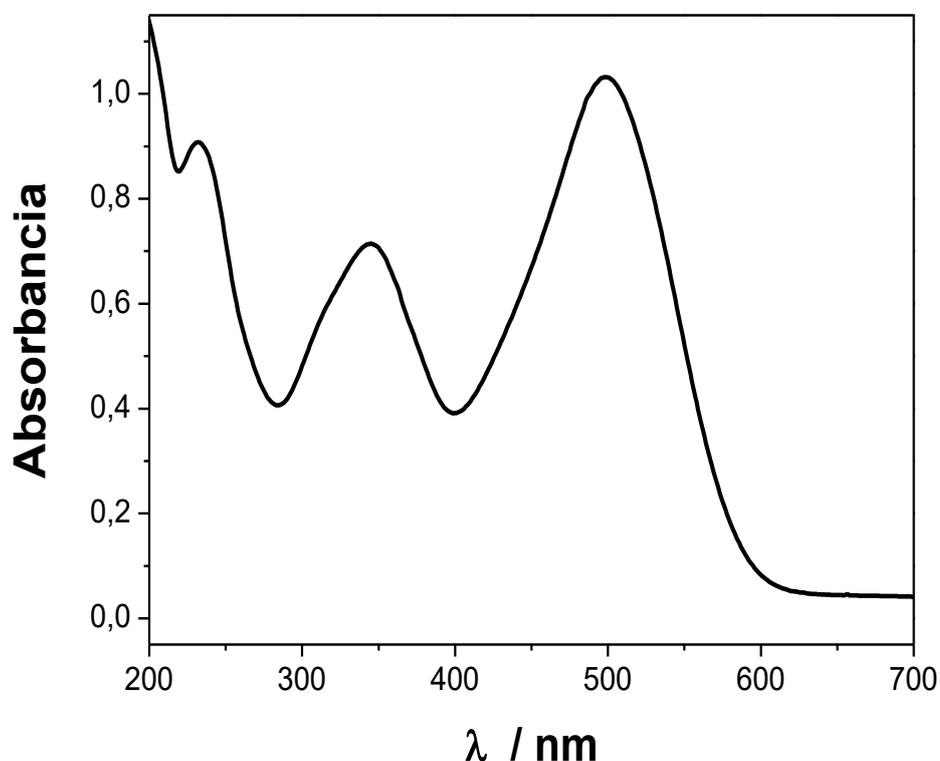


Figura 4.1. Espectro de absorción de RC (40 μ M) en agua destilada.

Los cambios espectrales de RC 45 μ M en solución de nitrato sódico 0,1 M a diversos pH se pueden observar en la figura 4.2. Los espectros presentados son similares a los reportados en la bibliografía [102]. En solución acuosa y pH 6, RC presenta un máximo de absorción a 500 nm, valor que se mantiene en el intervalo de pH entre 5-10 y que se atribuye a la forma Azo del colorante. A medida que la solución se acidifica, se produce

una protonación progresiva y un corrimiento batocrómico a una longitud de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) de 565 nm, debido a la protonación del grupo amino (pKa a 25 °C es 4,1) visualizado como un cambio de color en la solución.

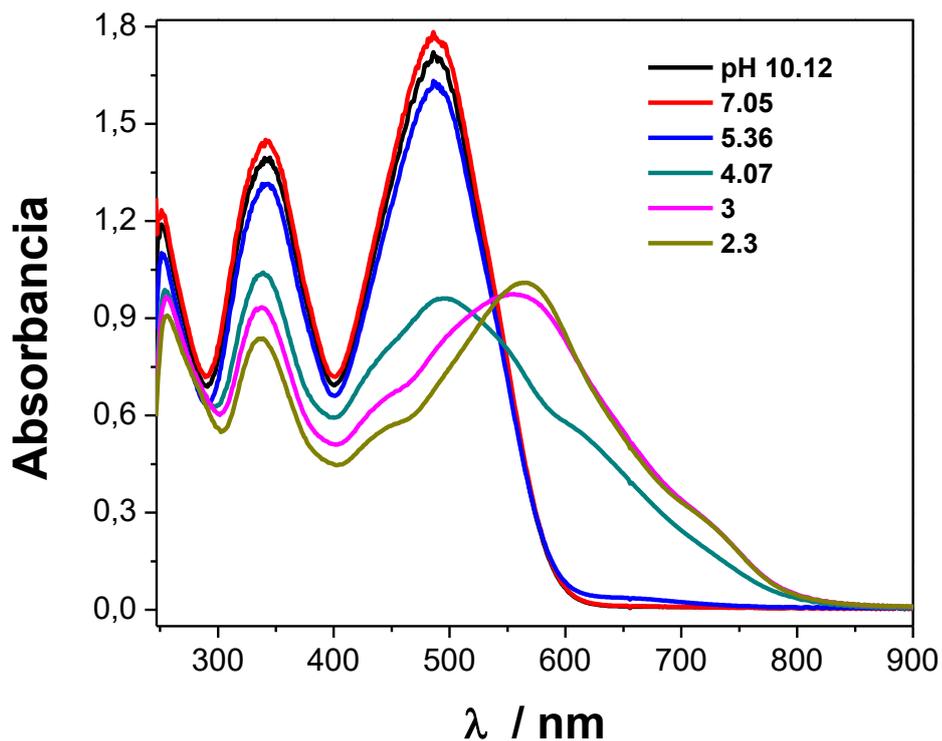
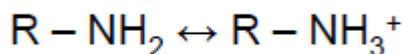


Figura 4.2. Cambios espectrales de RC (45 μM) en 0,1 M NaNO_3 a diferentes pH

4.1.2. Fotólisis sensibilizada

Se procedió a la irradiación con luz visible (LEDs blancos) de RC ($A_{500} = 1$), en agua destilada en presencia de Rf ($A_{445} = 0,40$) observándose una degradación de RC con el tiempo a través de los cambios espectrales (figura 4.3).

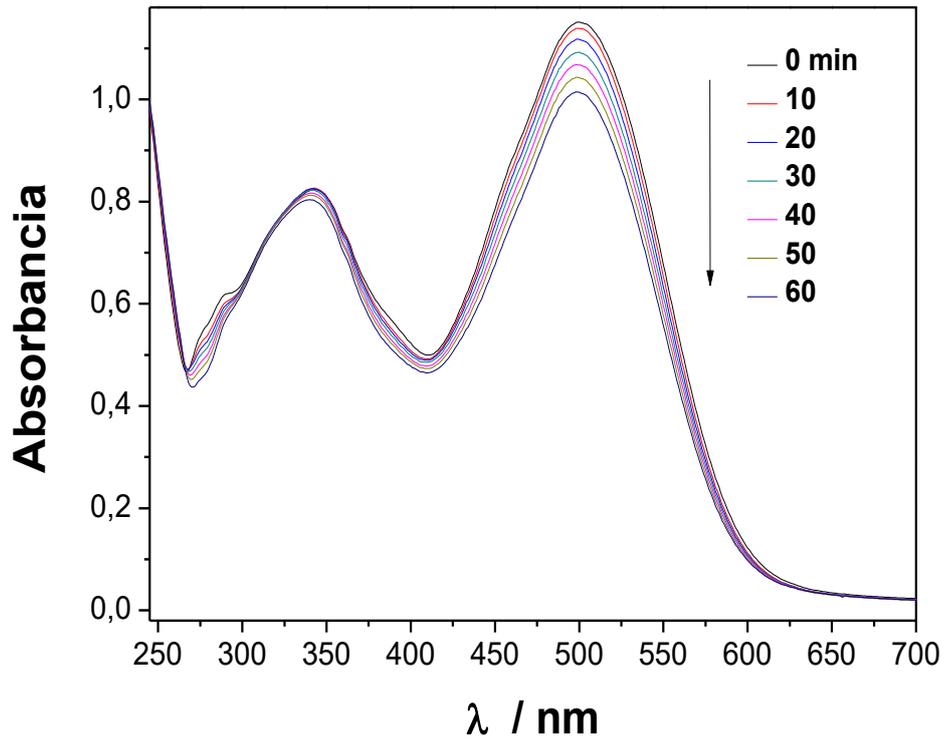


Figura 4.3. Espectros diferencia de la fotólisis estacionaria de RC 50 μM en Rf ($A_{445} = 0,4$) en agua destilada a diferentes tiempos de irradiación.

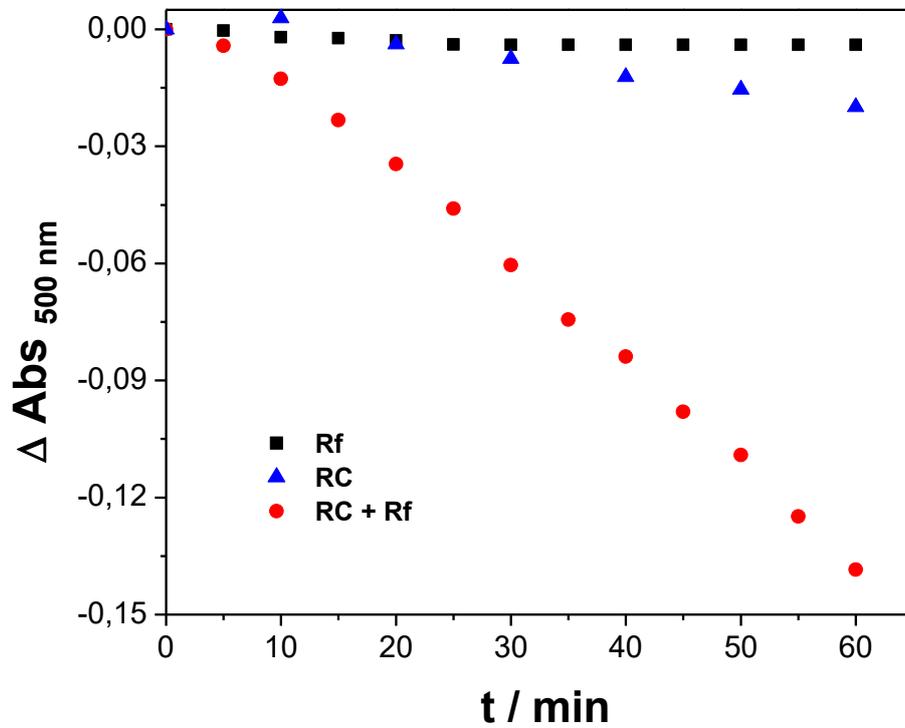


Figura 4.4. Variación de la absorbancia a 500 nm para fotólisis de Rf ($A_{445} = 0,4$) y RC ($50\mu\text{M}$) + Rf.

De las experiencias se pudo observar que RC en presencia de Rf y tras 60 minutos de irradiación, reduce hasta en un 15% la intensidad de su banda registrada a 500 nm de longitud de onda. El cambio absorbancia de RC solo llega a un 2 %, bajo las mismas condiciones de fotoexcitación, lo que puede atribuirse a la característica de estos tipos de colorantes de ser fotoestables. Con estos resultados se puede establecer que la fotodegradación sensibilizada en presencia de Rf sea una posible metodología de degradación del RC.

4.1.3. Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida

Reacción de Fenton y foto-Fenton

Se han realizado numerosas investigaciones relacionadas al proceso oxidativo de RC, incluso en presencia de H_2O_2 y FeSO_4 [103,104,105,106]. M. D. Murcia y col. [107] realizaron el estudio cinético detallado de la fotodegradación de RC en un fotoreactor tubular con una lámpara de excímero de KrCl, cuya emisión máxima es a una longitud de onda de 220 nm con un ancho de 30 nm, y se estudió la cinética de degradación de RC en función de distintos parámetros como ser: [RC], $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y $[\text{Fe(II)}]$ aunque no se reportan estudios de la posible degradación de RC por la posible fotólisis a 220 nm. Según los autores se pudo observar que RC ha sido eficientemente degradado y que los valores óptimos de las distintas series experimentales han sido: relación molar H_2O_2 :RC de 75:1 y concentración de Fe(II) 3 ppm, considerándose la degradación completa de RC en 90 minutos de reacción tras medidas analizadas por HPLC.

Con estos antecedentes mencionados anteriormente, y debido a la reproducibilidad de los análisis relacionados con el RC, se utilizó el compuesto para visualizar el impacto generado por ciertos parámetros como, el tipo de ácido para ajustar el pH y el número de lámparas a utilizar en reacción de foto-Fenton.

Se realizaron experiencias donde se analizó el porcentaje de decoloración de RC, seguido por espectrofotometría UV-Vis, para la reacción de foto-Fenton usando $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mM}$, tras ajustar el pH a 3 con cuatro ácidos diferentes, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico (HClO_4) y ácido clorhídrico (HCl). Tal como se muestra en la figura 4.5 el porcentaje de degradación no varía significativamente con el tipo de ácido. Si bien en la metodología se mencionó que los

iones nitrato no reaccionan de manera eficiente con HO^\bullet , que los iones sulfato inhiben la reacción de Fenton produciendo un atrapamiento del radical HO^\bullet y que para el caso de los iones Cl^- la inhibición es notoria a concentraciones mayores a $0,01 \text{ M}$ de Cl^- , tales efectos no se observan de manera significativa para las condiciones de trabajo. Si bien, en las condiciones utilizadas, no hay diferencias significativas en la decoloración del RC se eligió el HClO_4 ya que es el menos acomplejante de los ácidos usados.

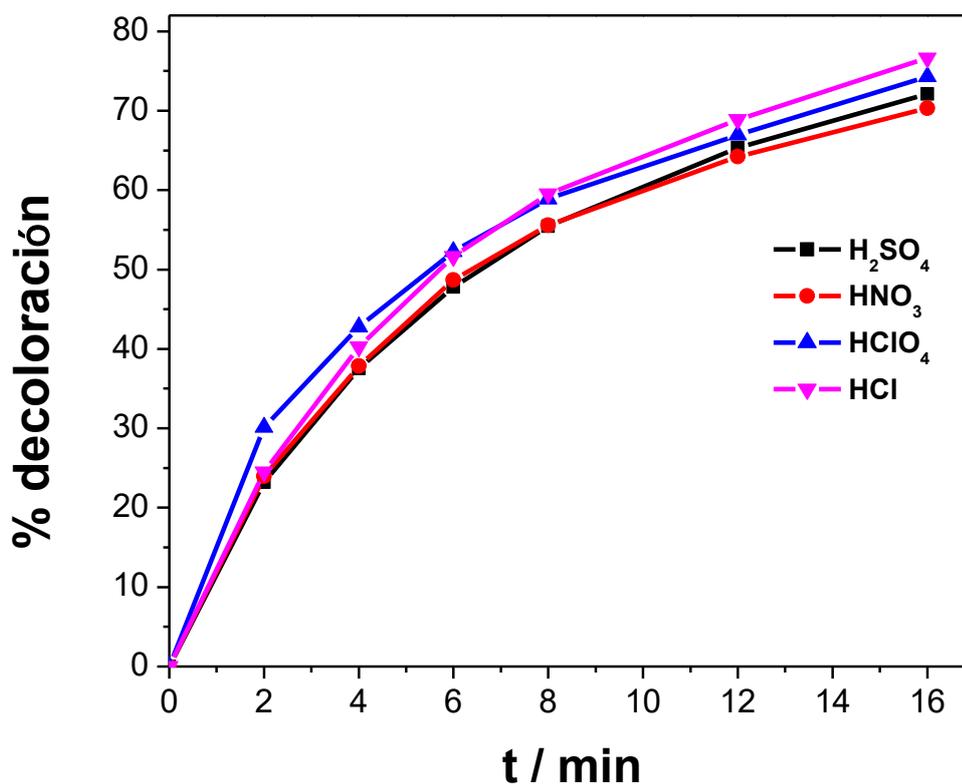


Figura 4.5. Variación en el porcentaje de decoloración de $[\text{RC}]_0: 2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe(II)}]_0: 50 \mu\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0: 10 \text{ mM}$, para la reacción foto-Fenton a pH 3 ajustado con diferentes ácidos. Medidas realizadas a diferentes tiempos.

Para seleccionar el número de lámparas adecuadas en el proceso de foto-Fenton también se analizó el porcentaje de decoloración por espectrofotometría. Para ello, una solución de RC $1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$, en presencia de $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mM}$, fue irradiando de forma continua con 4, 8 y 12 lámparas de mercurio de baja presión cuya banda de emisión presenta un pico en los 364 nm de longitud de onda. Tal como se muestra en la figura 4.6, la decoloración de RC por la reacción de foto-Fenton se ve

afectada por la cantidad de lámpara, pero no es significativo el cambio cuando de irradia con 8 u 12 lámparas. Por ello es conveniente de uso de 8 lámparas para irradiar el sistema ya que se minimiza el gasto por consumo de energía de alta intensidad.

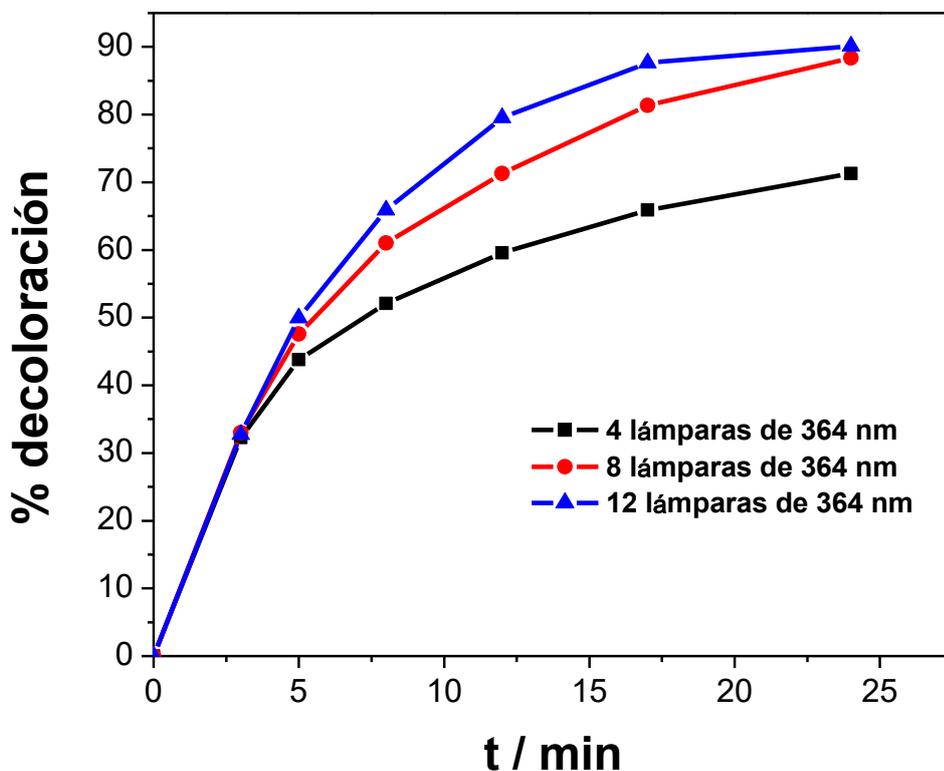


Figura 4.6. Variación en el porcentaje de decoloración de $[RC]_0: 1.2 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 50 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$, para la reacción foto-Fenton a pH 3. Sistema irradiado con distinto número de lámparas y medidas realizadas a diferentes tiempos.

Reacción foto-Fenton de RC asistida con oxalato

De la serie de experimentos realizados se determinó el porcentaje de decoloración analizando, por espectrofotometría UV-Vis, los cambios espectrales de RC a una longitud de onda máxima de 565 nm tras 90 minutos de reacción. La irradiación se realizó con una lámpara de cuarzo-halógeno de 150 W. Según la Tabla 4.1 se pudo observar que el mayor porcentaje de decoloración de RC se obtiene al trabajar con las siguientes condiciones óptimas: $[H_2O_2]_0 = 20 mM$, $[Fe(II)]_0 = 50 \mu M$ y $[H_2C_2O_4]_0 = 50 \mu M$. También se hicieron experimentos control para determinar el porcentaje de decoloración por fotólisis

directa bajo las mismas condiciones de irradiación, encontrándose que no hubo una variación significativa en el espectro de absorción del RC dentro de los tiempos estudiados.

Sistema foto-Fenton asistida con oxalato					
Experimento	[H₂O₂] (mM)	[FeSO₄] (μM)	[H₂C₂O₄] (μM)	Relación molar [Fe(II)]: [H₂C₂O₄]	% decoloración
1	5	50	50	1:1	62
2	10	50	50	1:1	72
3	20	50	50	1:1	81
4	5	50	150	1:3	57
5	10	50	150	1:3	22
6	20	50	150	1:3	47
7	5	50	300	1:6	11
8	20	50	300	1:6	7

Tabla 4.1. Variación en el porcentaje de decoloración de [RC]₀: 5 x 10⁻⁵ M a diferentes concentraciones de FeSO₄, H₂O₂ y ácido oxálico tras 90 minutos de fotólisis.

Con los valores óptimos obtenidos para H₂O₂, Fe(II) y H₂C₂O₄, se analizaron los cambios de concentración, seguidas por HPLC con detector UV-Vis, de una muestra inicial de RC 5 x 10⁻⁵ M tras el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato bajo 180 minutos de irradiación (figura 4.7). De los cromatogramas obtenidos se determinaron las áreas de los picos de RC y se consideró la relación entre áreas (AP/AP₀) como una relación de concentraciones (C/C₀). También se realizó un monitoreo del cambio del pH de la solución durante el proceso reactivo.

La figura 4.7 muestra que los cambios de [RC] en función del tiempo de irradiación alcanzan un 60 % de degradación tras 180 minutos de reacción y un 80% de decoloración en tan solo 90 minutos de proceso. Esta diferencia se debe a que el % de conversión se determinó mediante mediciones de HPLC donde se mide la desaparición del colorante RC, mientras que el porcentaje de decoloración se determinó en el máximo de absorción del colorante en la mezcla de reacción por lo tanto a esa longitud de onda no solo se mide la absorbancia del RC sino también de los productos que absorban a esa longitud de onda. Los experimentos de fotólisis directa de RC mostraron solo un 5% de decoloración luego de 90 minutos de irradiación.

El posible mecanismo en la degradación de RC mediante foto-Fenton asistida con oxalato se muestra en el esquema 4.1, donde las ecuaciones (4.10) y (4.11) muestran interacción RC se atribuye con el radical $\text{HO}\cdot$ y el ión radical $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$.

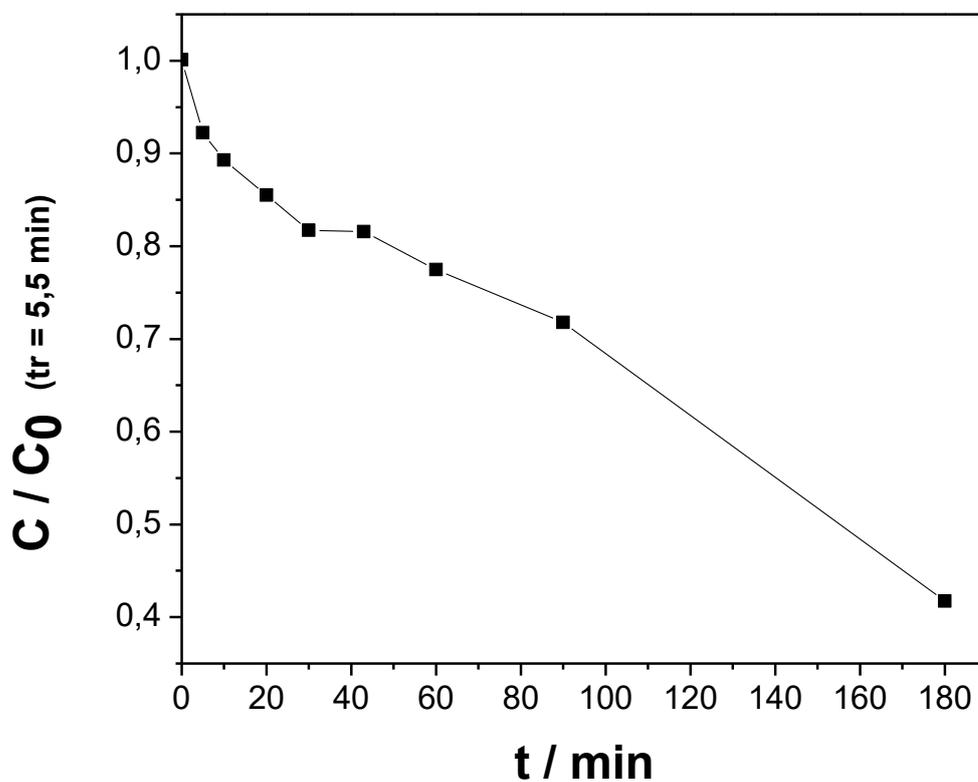


Figura 4.7. Variación de la concentración de RC por foto-Fenton asistida con oxalato seguido por HPLC en función del tiempo de irradiación para $[\text{RC}]_0: 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe(II)}]_0: 47 \mu\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0: 20 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0: 50 \mu\text{M}$.

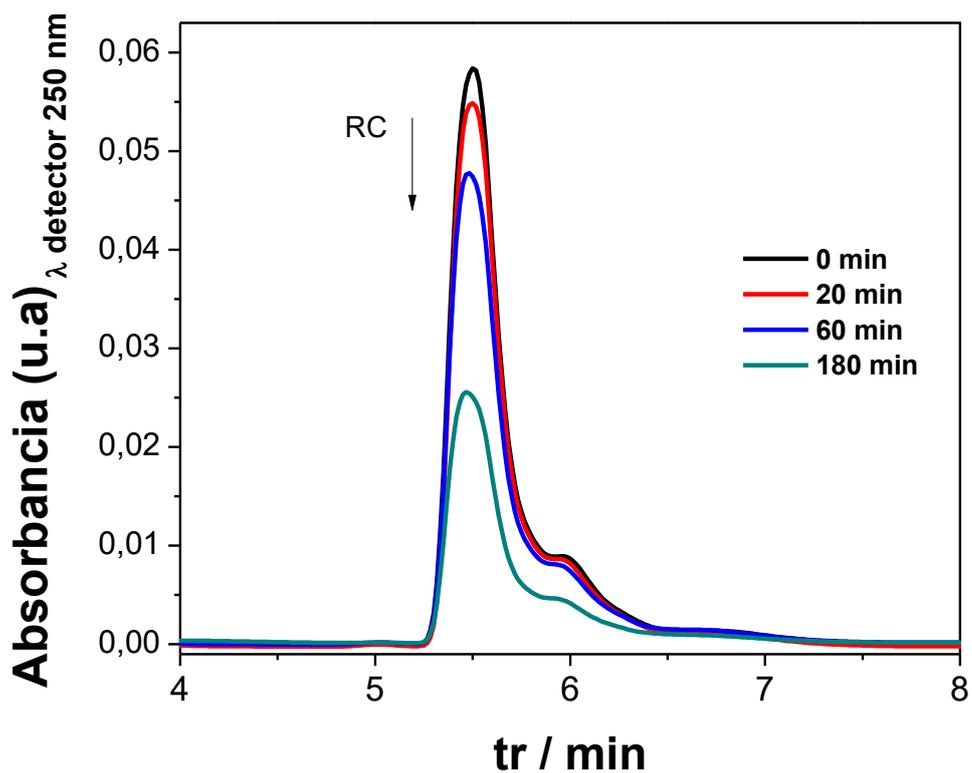


Figura 4.8 Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. $[RC]_0: 5 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 47 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 20 mM$, $[H_2C_2O_4]_0: 50 \mu M$.

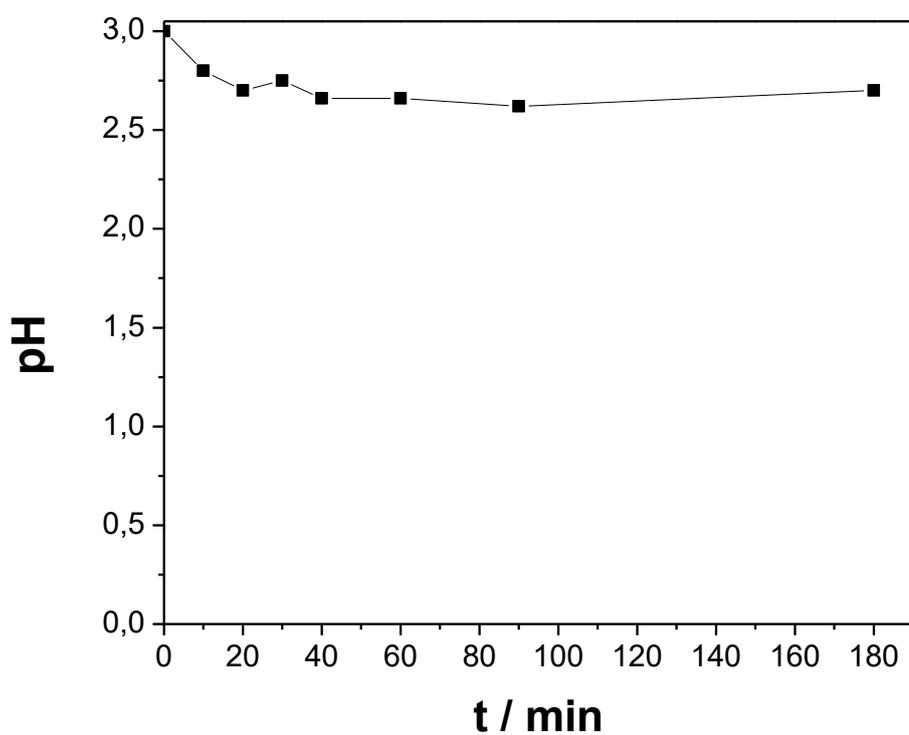
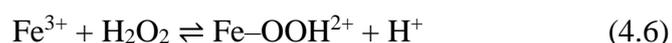
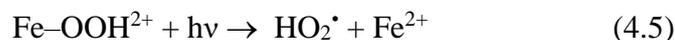
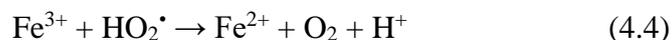
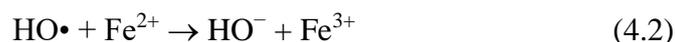


Figura 4.9. Variación del pH en función del tiempo de fotólisis para la reacción de foto-Fenton asistida con oxalato de $[RC]_0: 5 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 47 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 20 mM$, $[H_2C_2O_4]_0: 50 \mu M$.



Esquema 4.1: Posible mecanismo en la degradación de RC mediante foto-Fenton asistida con oxalato.

A modo comparativo, siendo que el proceso asistido con oxalato tiene la ventaja de poder utilizar radiación solar como fuente de energía, se procedió al estudio de los cambios espectrales de RC tras ser irradiado con luz solar por 180 minutos. Para el análisis se utilizó 10 ml de una solución $5,7 \times 10^{-5}$ M de RC a pH 3 al cual se le adicionó $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 20 mM, $[\text{Fe}(\text{II})]_0$ 42 μM y $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ 48 μM (figura 4.10 y 4.11).

Se analizaron dos muestras en cajas de Petri con solución de RC, una sellada cuidadosamente con film y otra con film y papel aluminio, para evitar el paso de la luz (oscuro). Ambas fueron llevadas a la terraza de la UNPSJB en el horario donde se observó mayor intensidad de radiación, entre las 9 y 12 A.M.

La figura 4.10 muestra claramente el cambio en la decoloración de RC para el proceso de foto-Fenton asistido con oxalato bajo radiación solar natural.

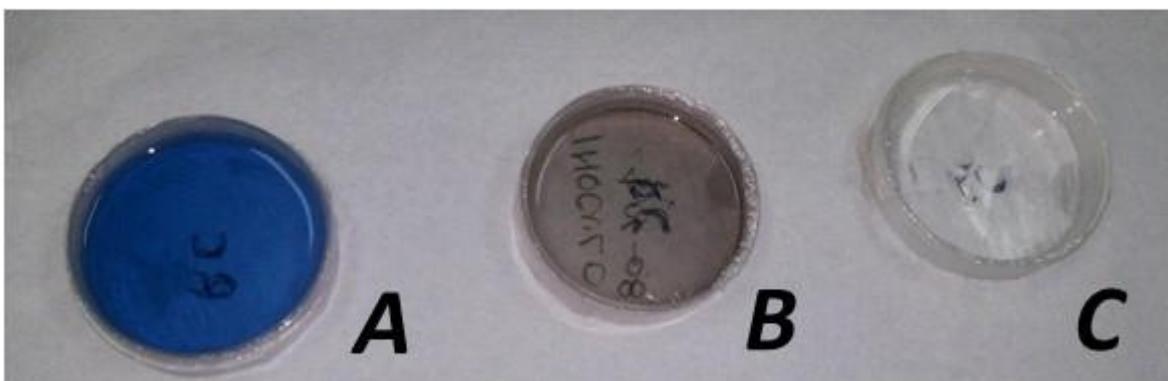


Figura 4.10. Cambios en la coloración para el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato de RC. $[RC]_0: 5,7 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 42 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 20 mM$, $[H_2C_2O_4]_0: 48 \mu M$. A. muestra de RC $t= 0 min$. B. RC tras 180 min al oscuro. C. RC tras 180 min de irradiación solar

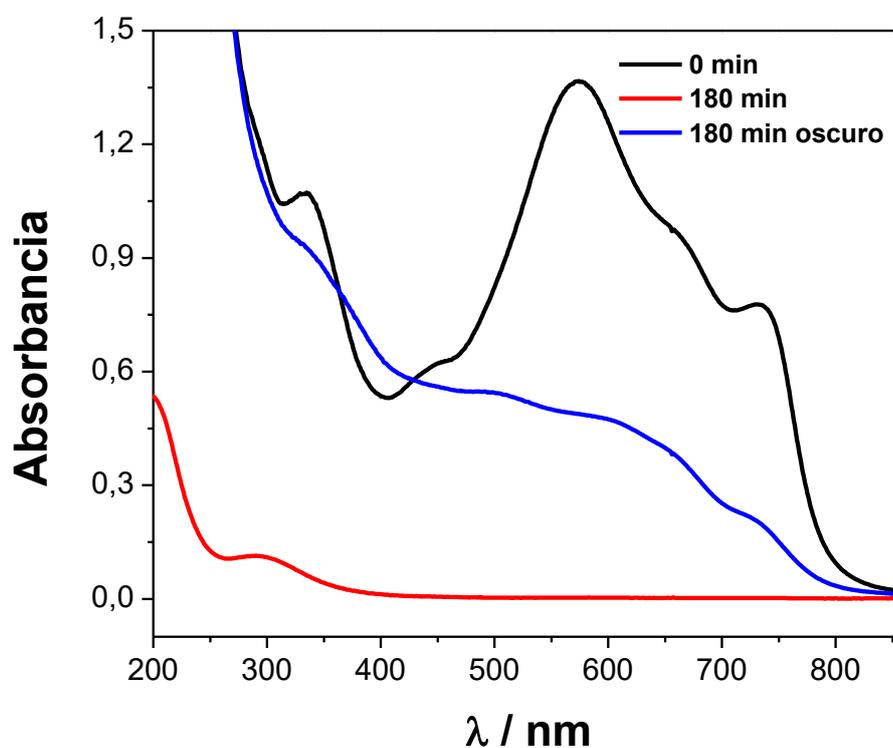


Figura 4.11. Cambios espectrales de RC para el proceso de foto-Fenton asistida. $[RC]_0: 5,7 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 42 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 20 mM$, $[H_2C_2O_4]_0: 48 \mu M$.

Discusiones particulares del proceso foto-Fenton de RC asistido con oxalato

De los resultados obtenidos se destaca que no se observan cambios significativos en el pH de la solución de RC durante el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato. La fotólisis directa solo presenta un 5% de decoloración tras 90 minutos de irradiación,

atribuible a su característica de ser fotoestable. Para las muestras tratadas bajo el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato las medidas espectrofotométricas y de HPLC muestran que, tras 180 minutos de reacción, se logra un 80% de decoloración y una disminución de la concentración de RC en un 60 %, permitiendo predecir que este tipo de procesos es una buena alternativa a utilizar para lograr la degradación del RC. Esta remoción parcial de RC se atribuye a la degradación de RC por los reactivos de Fenton presentes en el medio de reacción.

Asimismo, en el proceso asistido por luz solar natural, se observa un 100% de decoloración de RC tras 180 min de reacción. Este incremento significativo en el aumento de la eficiencia de degradación de RC puede ser atribuido a los procesos fotoquímicos adicionales que ocurren por la presencia de complejo de ferrioxalato. Luego de 180 min, donde todo el RC ha reaccionado el espectro de absorción observado es similar al de los complejos Fe(III)-oxalato (figura 1.13) por lo que se estima que aún queda oxalato que no ha reaccionado y por lo que el medio de reacción aún posee actividad fotocatalítica. La discrepancia en el % de decoloración de RC utilizando una lámpara halógena y radiación solar se debe, principalmente, a la diferencia de intensidad de emisión de las mismas. Si bien sus espectros de emisión presentan alguna diferencia, en la zona espectral donde absorben estos compuestos, ésta no es significativa. Con respecto a la temperatura, como en la zona de trabajo donde se utilizó radiación solar la misma no es elevada, esta no sería un factor de relevancia para la comparación.

Las condiciones encontradas en esta sección $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 20 mM, $[\text{Fe(II)}]_0$ 50 μM y $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ 48 μM , serán utilizadas para analizar el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato de los compuestos modelos BZ y OT.

4.2. Benzopurpurin 4B

4.2.1. Caracterización espectrofotométrica

En la figura 4.12 se puede observar el espectro de absorción de B4B en agua destilada a pH 7 y 3. El compuesto, a pH 7, presenta amplia absorción en la región visible, con dos bandas distinguibles, una entre los 300 y 400 nm y el otro, entre los 450 y 550 nm, con un pico de absorción máxima alrededor de los 498 nm. En medio ácido, pH 3, B4B

sufre un desplazamiento del pico de absorción máxima a longitud de onda más larga (506 nm) probablemente debido a la formación de iones del grupo Azo.

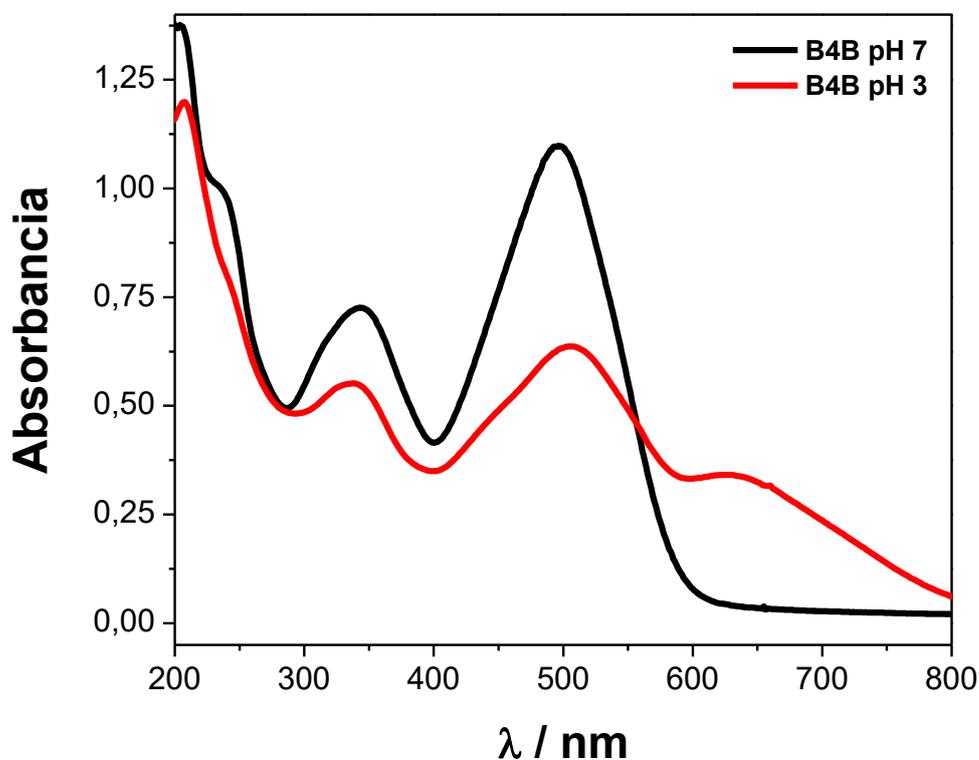


Figura 4.12. Espectro de absorción de B4B 0,13 mM en agua destilada a pH 7 y pH 3.

4.2.2. Fotólisis sensibilizada

Se procede a la irradiación con luz visible (LEDs blancos) de B4B (0,1 mM), en agua destilada en presencia de Rf ($A_{445} = 0,40$) observándose una degradación de B4B con el tiempo a través de los cambios espectrales (figura 4.13).

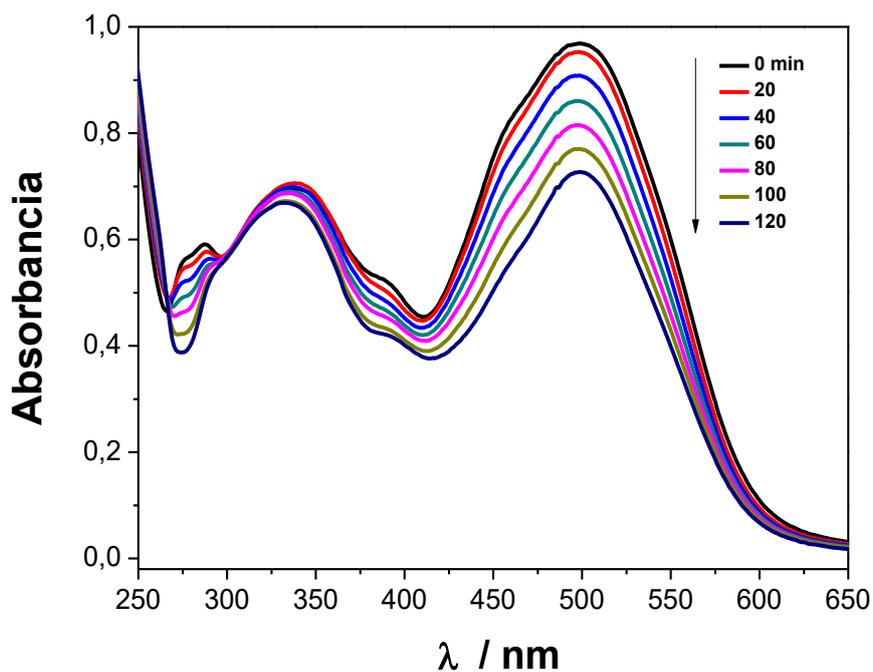


Figura 4.13. Fotólisis estacionaria de B4B (0,1 mM) en Rf ($A_{445} = 0,4$) en agua destilada a diferentes tiempos de irradiación. Los tiempos indicados en los espectros corresponden a minutos.

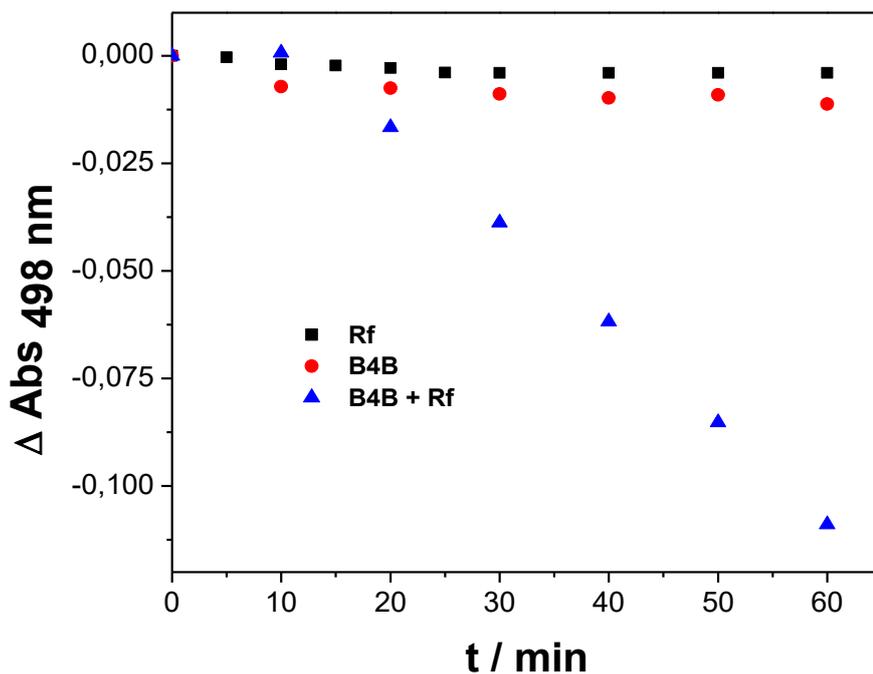


Figura 4.14. Variación de la absorbancia a 498 nm para fotólisis de Rf ($A_{445} = 0,4$), B4B (0,1 mM) y B4B (0,1 mM) + Rf ($A_{445} = 0,4$).

De las experiencias se pudo observar que B4B en presencia de Rf y bajo 60 minutos de irradiación, reduce hasta en un 11% la intensidad de su banda registrada a 498 nm de longitud de onda mientras que, al ser fotolizada de manera directa, esta intensidad

solo lo hace un 1%. Con estos resultados, al igual que el caso de RC, se establece que la fotodegradación sensibilizada en presencia de Rf es una posible metodología de degradación.

4.2.3. Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida

Optimización de los reactivos Fenton

Se realizaron medidas experimentales de determinación de porcentaje (%) de decoloración empleando espectroscopía UV-Vis en muestras de 0,13 mM de B4B a pH 3, monitoreando los cambios espectrales en la banda de 506 nm (figura 4.15). En la Tabla 4.2 se muestran los valores de dicho porcentaje a distintas condiciones y luego de 60 minutos de reacción. Se puede observar que para concentraciones iniciales intermedias de $[\text{Fe(II)}]_0 = 58 \mu\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mM}$ se logra el mayor porcentaje de decoloración (55%). Si bien es de esperar que al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno la decoloración aumente, porque se deberían generar más radicales $\text{HO}\cdot$, es importante resaltar que el exceso en la aplicación de H_2O_2 y elevadas concentraciones de radicales $\cdot\text{OH}$ originan reacciones competitivas que producen efectos inhibidores en el proceso Fenton debido a que el H_2O_2 captura los radicales $\text{HO}\cdot$ formando un radical menos reactivo (ecuación 1.13). Este caso puede estar sucediendo para $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 19,2 \text{ mM}$ produciendo un efecto negativo en la eficiencia de decoloración de B4B.

Experimento N°	[Fe(II)] (μM)	[H ₂ O ₂] (mM)	% decoloración
1	49	4,8	54
2	49	9,6	55
3	49	19,2	48
4	100	4,8	41
5	100	9,6	40
6	12	9,6	32

Tabla 4.2. Determinación de las condiciones experimentales para la reacción de Fenton de B4B (0,13 mM) tras 60 minutos de proceso.

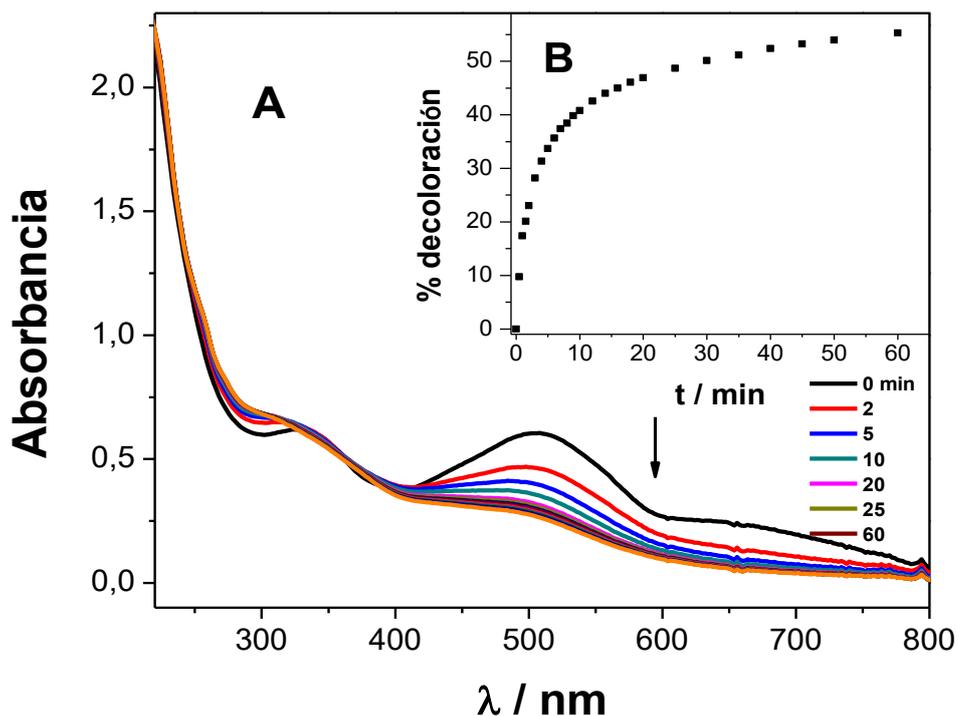


Figura 4.15. Variación espectral (A) y del porcentaje de decoloración a 506 nm (B) de B4B (0,13 mM) para la reacción de Fenton ($[Fe(II)] = 49 \mu M$, $[H_2O_2] = 9,6 mM$) a diferentes tiempos de reacción.

Reacción Fenton de B4B

Con los datos óptimos anteriores se procedió al análisis de la reacción de Fenton donde una muestra de B4B, $4,8 \times 10^{-5} M$, se introdujo en un reactor con agitación continua y en ausencia de luz, de la cual se tomaron alícuotas a distintos tiempos de reacción. El ajuste del pH se realizó a 3 con ácido perclórico, las cantidades iniciales de H_2O_2 y sal de hierro fueron 10 mM y $53 \mu M$ respectivamente.

Con las muestras obtenidas se realizaron medidas de variación de concentración de B4B monitoreada por HPLC (figura 4.16). De los cromatogramas obtenidos (figura 4.17) se determinaron las áreas de los picos de B4B y se consideró la relación entre áreas (AP/AP_0) como una relación de concentraciones (C/C_0). Se pudo establecer que durante la reacción de Fenton la concentración de B4B disminuyó muy poco ($t_{r(B4B)} = 5,30$ min) con el tiempo y aparecieron productos después del tiempo cero de reacción a los tiempos de retención $t_{r1} = 6,7$ min, $t_{r2} = 6,9$ min, $t_{r3} = 7,4$ min y $t_{r4} = 7,8$ min, muchos de los cuales desaparecen luego de los 180 min de proceso. Si bien, el porcentaje de degradación llegó solo a un 8% en el tiempo de reacción, lo que es interesante destacar es que los pocos

productos que se forman serían muy reactivos en el proceso de Fenton y se eliminan completamente. En este experimento, la degradación es menor que el reportado en la Tabla 4.2, para las mismas concentraciones de los reactivos de Fenton, debido a que en este caso se utilizó una concentración de B4B menor que la utilizada en la Tabla 4.2 lo que hace que la velocidad de reacción del HO• con B4B sea menor.

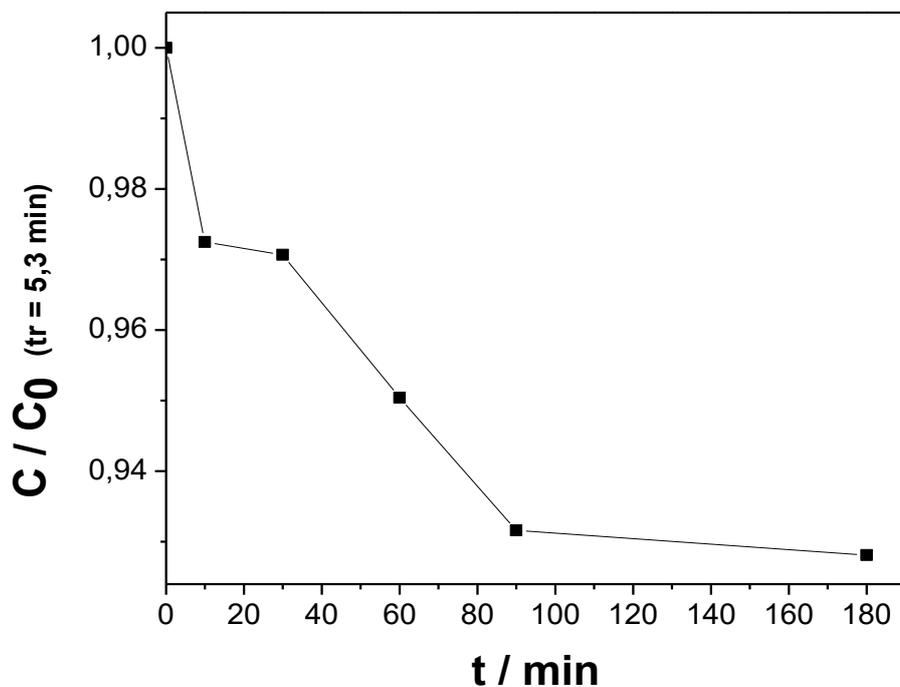


Figura 4.16. Variación de la concentración para la reacción de Fenton de $[B4B]_0: 4,8 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 53 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$, monitoreado por HPLC.

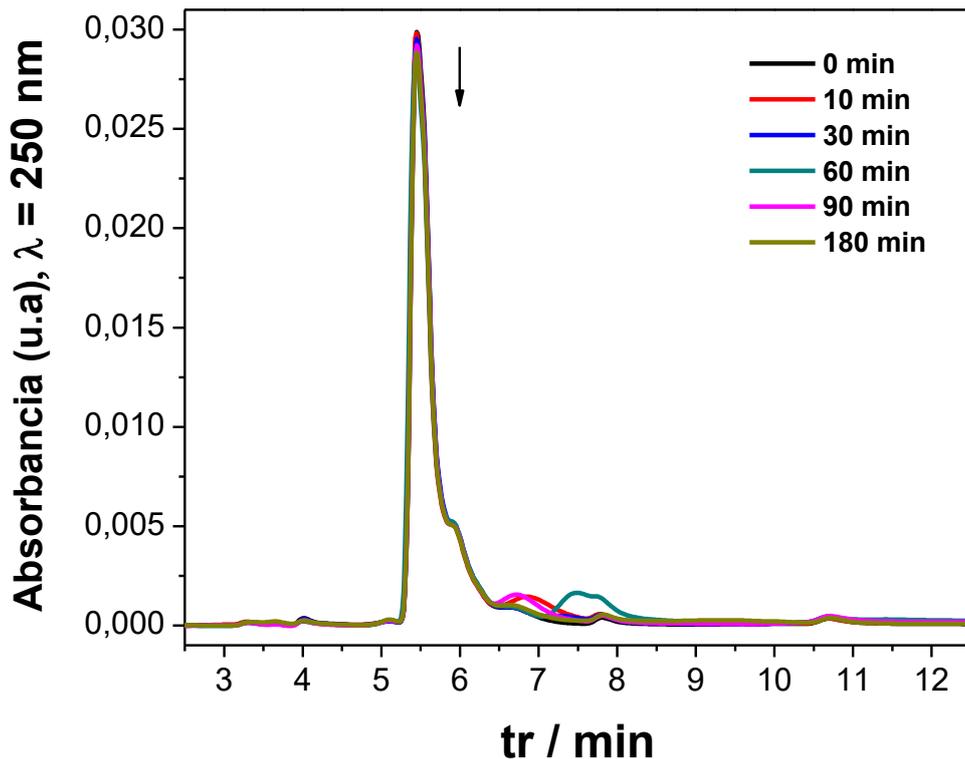


Figura 4.17. Degradación de B4B por Fenton. Cromatogramas a diferentes tiempos de reacción. $[B4B]_0$: $4,8 \times 10^{-5}$ M, $[Fe(II)]_0$: $53 \mu\text{M}$ y $[H_2O_2]_0$: 10 mM.

Reacción foto-Fenton de B4B

Luego del análisis de la reacción de Fenton se continuó con el proceso de foto-Fenton analizando una muestra de B4B $4,8 \times 10^{-5}$ M en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos de Fenton ($[Fe(II)]_0 = 50 \mu\text{M}$ y $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mM}$), a esta solución se la irradió de forma continua utilizando 8 lámparas UV que emiten a 364 nm. Se tomaron alícuotas a distintos tiempos de irradiación y se realizaron seguimientos del % de decoloración por espectroscopía UV-Vis y variación en la concentración por HPLC (figura 4.18). También se realizaron experimentos control de fotodegradación directa de B4B bajo las mismas condiciones de irradiación, midiendo el porcentaje de decoloración a partir cambio de absorbancia a 506 nm. Los resultados obtenidos muestran que la fotodegradación directa de B4B genera un 5% de decoloración tras 90 minutos de irradiación.

De los cromatogramas obtenidos (figura 4.19) se determinaron las áreas de los picos de B4B y se consideró la relación entre áreas (AP/AP_0) como una relación de

concentraciones (C/C_0). Se pudo establecer que durante el proceso de foto-Fenton la concentración de B4B disminuyó considerablemente ($t_{r(B4B)} = 5,30$ min) con el tiempo de fotólisis y aparecieron productos después del tiempo cero de fotoreacción a los tiempos de retención $t_{r1} = 3,3$ min y $t_{r2} = 11,9$ min. Estos productos no mostraron reactividad ante el proceso de foto-Fenton dentro del tiempo de reacción estudiado. La conversión o degradación de B4B lograda en este proceso fue de 98% y el porcentaje de decoloración llegó a un 100% luego de 90 minutos de irradiación.

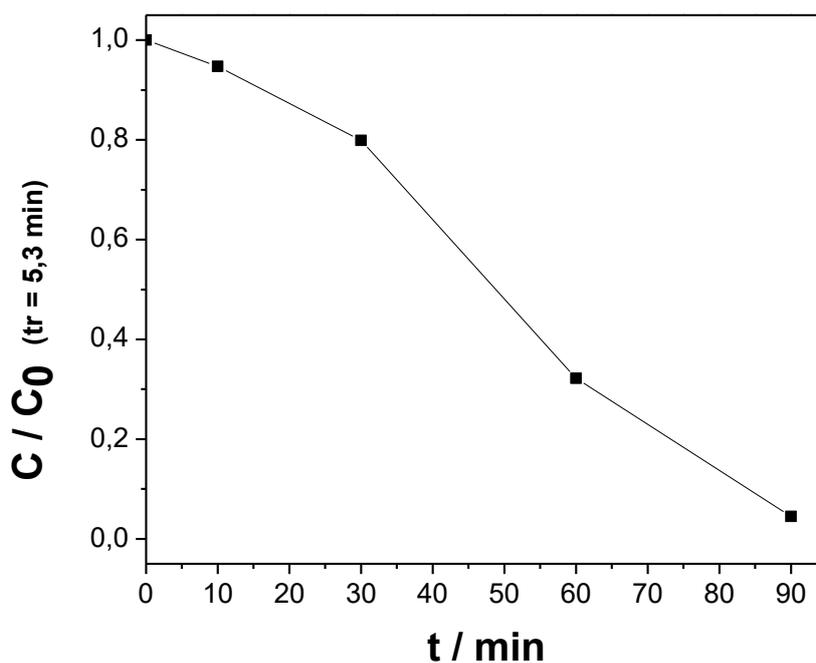


Figura 4.18. Variación de la concentración para la reacción de foto-Fenton de $[B4B]_0$: $4,8 \times 10^{-5}$ M, $[Fe(II)]_0$: $55 \mu M$ y $[H_2O_2]_0$: 10 mM, en función del tiempo de irradiación y monitoreado por HPLC.

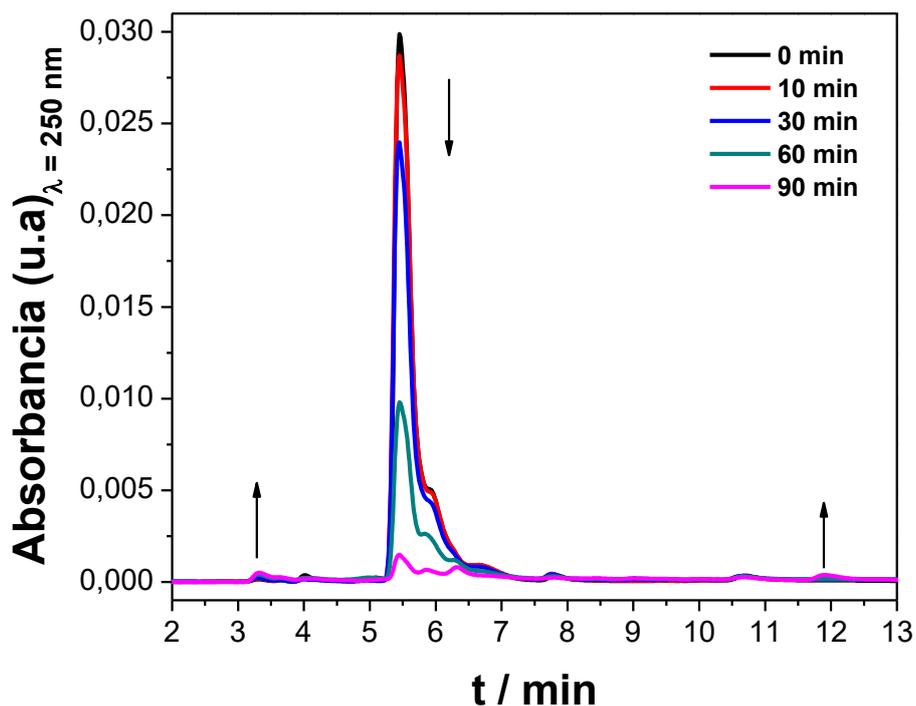


Figura 4.19. Degradación de B4B por foto-Fenton. Cromatogramas a diferentes tiempos de irradiación. $[B4B]_0: 4,8 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 55 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$.

Reacción foto-Fenton de B4B asistida con oxalato

Se realizaron una serie de experimentos analizando el % de decoloración siguiendo cambios espectrales de B4B y la absorbancia a una longitud de onda máxima de 506 nm tras 90 minutos de reacción e irradiando con una lámpara de cuarzo-halógeno de 150 W (Tabla 4.3.). Se realizaron ensayos control para evaluar el % de decoloración por fotodegradación directa de B4B en las mismas condiciones de irradiación, obteniendo que el mismo fue del 7%.

Sistema foto-Fenton asistida con oxalato					
Experimento	[H ₂ O ₂] (mM)	[FeSO ₄] (μM)	[H ₂ C ₂ O ₄] (μM)	Relación molar [Fe(II)]: [H ₂ C ₂ O ₄]	% decoloración
1	5	50	50	1:1	67
2	10	50	50	1:1	66
3	20	50	50	1:1	67
4	5	50	150	1:3	39
5	10	50	150	1:3	39
6	20	50	150	1:3	45

Tabla 4.3. Variación en el porcentaje de decoloración de [B4B]: $5,2 \times 10^{-5}$ M a diferentes concentraciones de Fe₂SO₄, H₂O₂ y ácido oxálico tras 90 minutos de fotólisis.

De todas las experiencias analizadas se pudo observar que el mayor porcentaje de decoloración de B4B se obtiene al trabajar con [Fe(II)]₀ 50 μM y [H₂C₂O₄]₀ 50 μM, independientemente cuál sea la concentración inicial de H₂O₂ en el rango 5-20 mM. Por esta razón se trabajó con menor concentración de peróxido, [H₂O₂]₀ 5 mM, de manera de evitar problemas adversos por incorporación en exceso de peróxido hidrógeno en el sistema, siendo que el mismo puede aplicarse en sistemas reales.

Con los valores anteriores, se analizaron los cambios de concentración, seguidas por HPLC con detector UV-Vis, y el porcentaje de decoloración, seguida por espectrofotometría UV-Vis, de una muestra inicial de B4B $4,8 \times 10^{-5}$ M por proceso de foto-Fenton asistida con oxalato (figura 4.20). El monitoreo de los cambios de absorción, y posterior determinación de % de decoloración, de B4B se llevó a cabo observando la banda de 506 nm. Durante la experiencia este porcentaje alcanzó el 67% luego de 90 minutos.

De los cromatogramas obtenidos por HPLC (figura 4.21) se determinaron las áreas de los picos de B4B y se consideró la relación entre áreas (AP/AP₀) como una relación de concentraciones (C/C₀). Se pudo establecer que durante la reacción de foto-Fenton asistida la concentración de B4B disminuyó ($t_{r(B4B)} = 5,30$ min) con el tiempo de irradiación y aparecieron productos después del tiempo cero de reacción a los tiempos de retención $t_{r1} = 3,3$ min y $t_{r2} = 9,5$ min. La figura 4.20 muestra que los cambios de [B4B] en función del tiempo de irradiación, alcanzaron un 45% de conversión en 180 min de irradiación. El porcentaje de decoloración para el proceso fue de 67% en 90 minutos de fotorreacción.

El mecanismo propuesto para B4B es análogo al esquema 4.1, ecuaciones (4.1)-(4.9), con la adición de las ecuaciones (4.12) y (4.13).

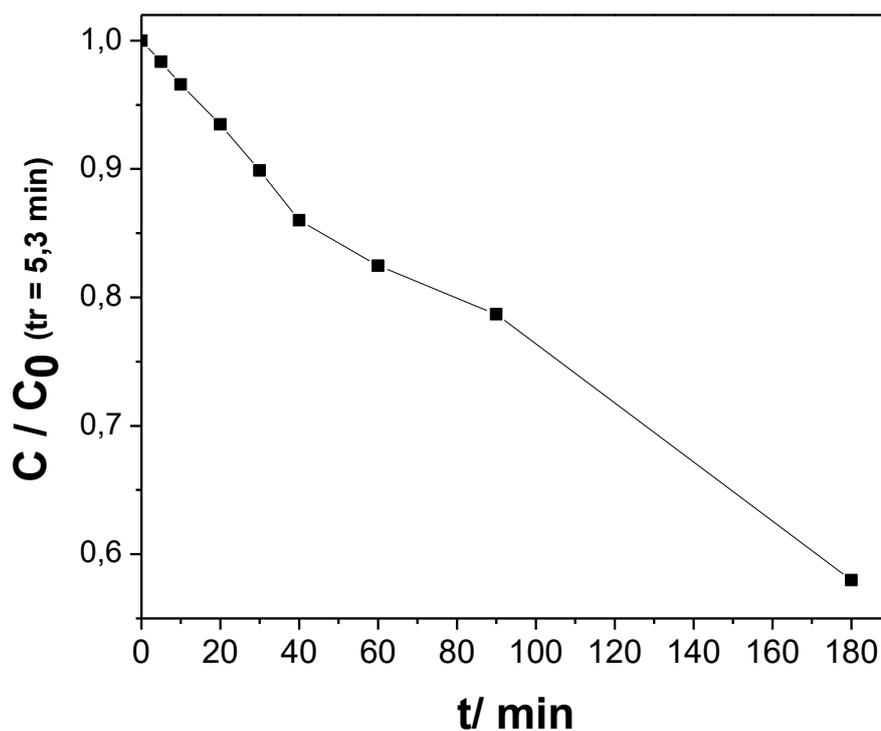


Figura 4.20. Variación de la concentración para la reacción de foto-Fenton de $[\text{B4B}]_0: 4,8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe(II)}]_0: 50 \mu\text{M}$, y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0: 5 \text{ mM}$ y $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0: 47 \mu\text{M}$, en función del tiempo de irradiación y monitoreado por HPLC.

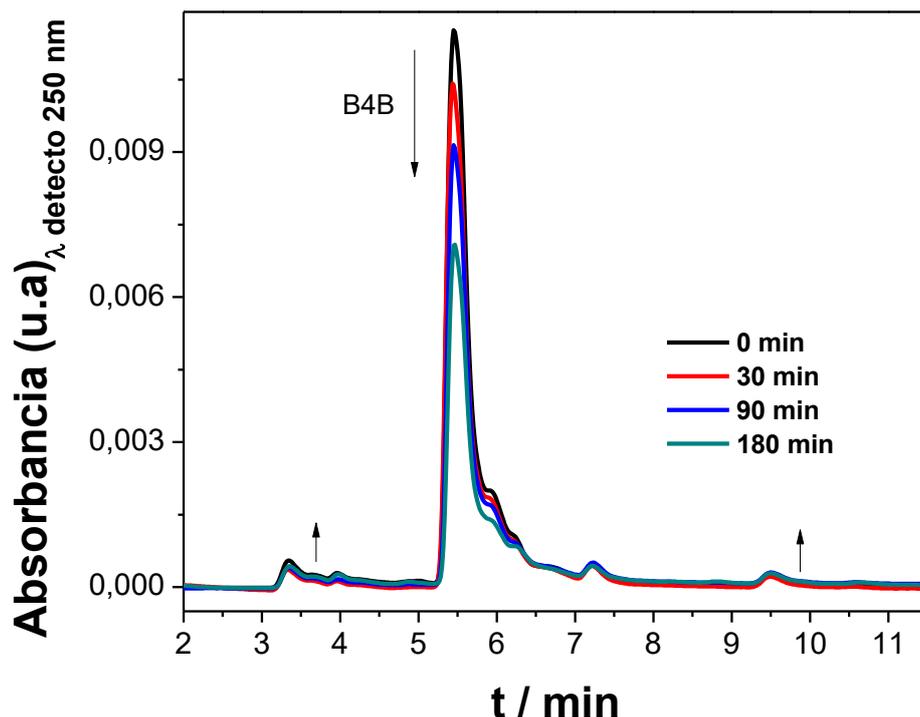


Figura 4.21 Degradación de B4B por foto-Fenton asistida con oxalato. Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. $[B4B]_0: 4,8 \times 10^{-5} M$, $[Fe(II)]_0: 50 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 5 mM$, $[H_2C_2O_4]_0: 47 \mu M$.

Al igual que para RC, a modo comparativo, se procedió al estudio de los cambios espectrales de B4B tras ser irradiado con luz solar natural por 180 minutos. Para el análisis se utilizó 10 ml de una solución $5,1 \times 10^{-5} M$ de B4B a pH 3 al cual se le adicionó $[H_2O_2]_0$ 5 mM, $[Fe(II)]_0$ 42 μM y $[H_2C_2O_4]_0$ 49 μM (figura 4.20 y 4.21).

Se analizaron dos muestras en cajas de Petri con solución de B4B, una sellada cuidadosamente con film y otra con film y papel aluminio, para evitar el paso de la luz (oscuro). Ambas fueron llevadas a la terraza de la UNPSJB en el horario donde se observó mayor intensidad de radiación, entre las 9 y 12 A.M.

Las figuras 4.22 y 4.23 muestran el cambio en la decoloración de B4B para el proceso de foto-Fenton asistido con oxalato bajo radiación solar natural y para el proceso Fenton (en ausencia de irradiación).



Figura 4.22. Cambios en la coloración para el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato de [B4B]₀: $5,1 \times 10^{-5}$ M, [Fe(II)]₀: $42 \mu\text{M}$ y [H₂O₂]₀: 5 mM, [H₂C₂O₄]₀: $49 \mu\text{M}$. (A). muestra de B4B t= 0 min. (B). B4B4 tras 180 min al oscuro. C. B4B tras 180 min de irradiación solar.

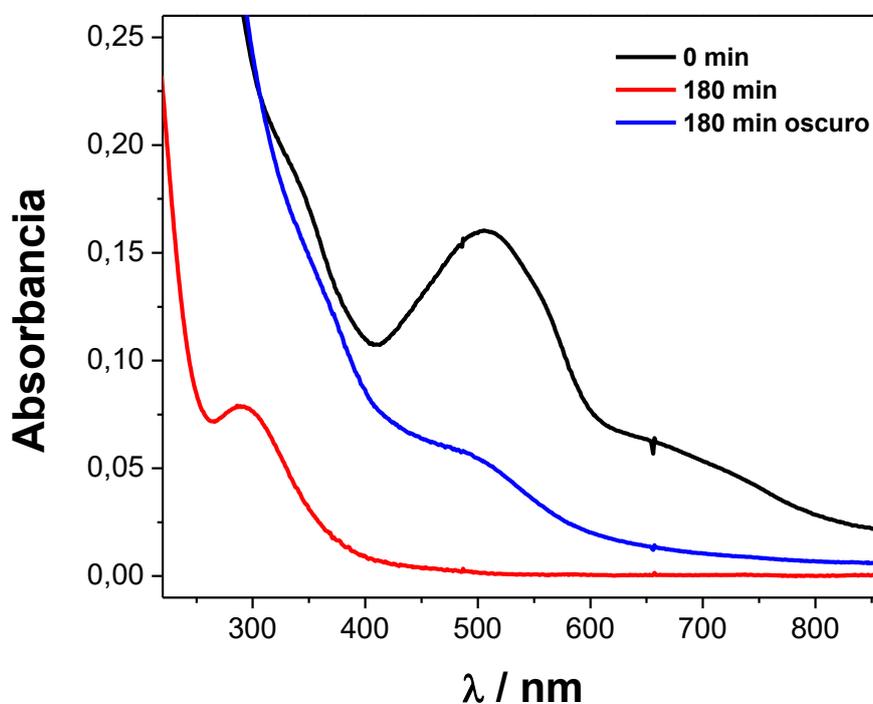


Figura 4.23. Cambios espectrales de B4B para el proceso de foto-Fenton asistida. [B4B]₀: $5,1 \times 10^{-5}$ M, [Fe(II)]₀: $42 \mu\text{M}$ y [H₂O₂]₀: 5 mM, [H₂C₂O₄]₀: $49 \mu\text{M}$.

Discusiones particulares de los procesos Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida con oxalato de B4B

Del proceso Fenton, los resultados indican que no hay variaciones significativas en la concentración de B4B con el tiempo de reacción para una [B4B] = 0,05 mM. Para el proceso de foto-Fenton, según las medidas analíticas por HPLC, la conversión o

degradación de B4B llega casi a un 98% luego de 90 minutos de reacción, y la decoloración a un 100%. La fotodegradación directa solo presenta un 5% de decoloración.

Durante el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato. Las medidas espectrofotométricas y de HPLC muestran que, tras 180 minutos de reacción, se logra un 50% de decoloración y una disminución de la concentración de B4B en un 45% además de la evidencia de poder utilizar de manera eficiente la radiación solar como fuente de energía para acelerar el proceso de descontaminación.

Asimismo, en el proceso asistido por luz solar natural, se observa un 100% de decoloración de B4B tras 180 min de reacción. La remoción puede ser atribuida a la formación del complejo de ferrioxalato ya que, luego de los 180 min de procesos, el espectro de absorción observado es similar al de los complejos Fe(III)-oxalato (figura 1.13). En el caso particular de la muestra en oscuro, se observa una remoción parcial de B4B pero que probablemente no se atribuya al complejo de ferrioxalato sino a los reactivos de Fenton. Al igual que el caso de RC, la discrepancia en el porcentaje de decoloración puede atribuirse a la diferencia de intensidad de emisión de las fuentes de irradiación utilizadas.

Esto permite predecir que tanto el proceso foto-Fenton, como el asistido con oxalato, son una buena alternativa a utilizar para lograr la degradación del B4B, con la particularidad que uno de ellos permite trabajar con radiación solar.

4.3. Bencidina (BZ)

4.3.1. Caracterización espectrofotométrica

En la figura 4.24 se puede observar el espectro de absorción de BZ en solución acuosa. El compuesto presenta absorción en la región ultravioleta con una banda distinguible entre los 250 y 300 nm, y un pico de absorción máxima alrededor de los 278 nm.

El coeficiente de extinción molar (ϵ) de BZ en solución acuosa, obtenido de la expresión de Lamber-Beer a 278 nm es $\epsilon_{BZ} = 23000 \pm 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

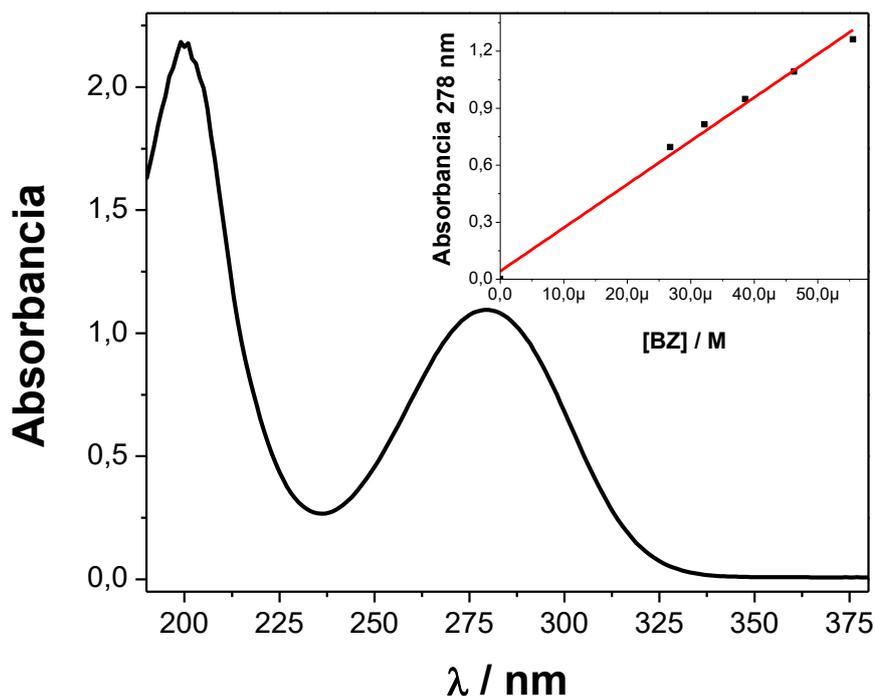


Figura 4.24. Espectro de absorción de BZ (46 μM) en solución acuosa. Inset. Cambios de absorbancia seguidos de 278 nm en función de la concentración de BZ.

BZ en solución acuosa presenta diferentes propiedades espectrales a diversos pH tal como se puede observar en la figura 4.25. En la misma se muestran los espectros de absorción de BZ 60 μM en nitrato sódico 0,1 M en función del pH. Estos espectros presentaron un máximo de absorción a 247 nm para un pH 3, correspondiente a la especie H_2BZ^{2+} con un $\text{pK}_{\text{a}1} = 5.3$ a 25 $^\circ\text{C}$, no se observaron cambios a pH inferiores. Se apreció la presencia de un punto isobéptico a 258 nm, y luego el máximo se desplazó a longitudes de onda más larga a medida que el pH aumentó encontrándose que a 278 nm la especie que predomina es BZ libre, $\text{pK}_{\text{a}2} = 3.9$ [108].

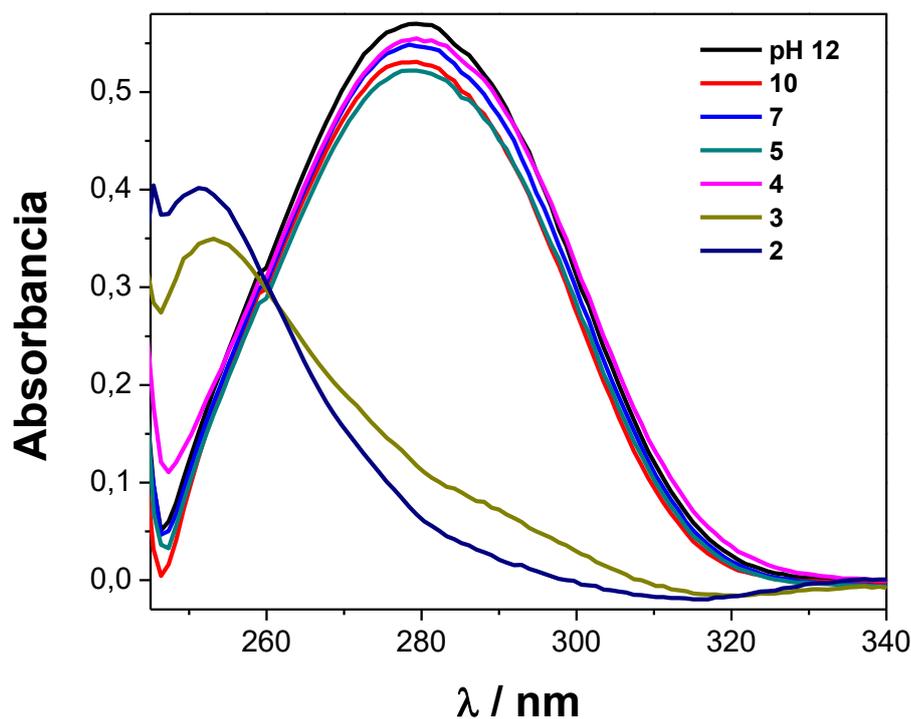


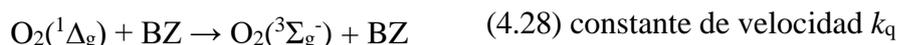
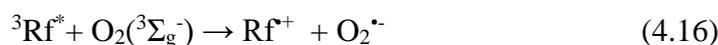
Figura 4.25. Cambios espectrales de BZ (60 μM) en 0,1 M NaNO_3 a diferentes pH.

4.3.2. Fotólisis sensibilizada

Según la caracterización espectrofotométrica, BZ no presenta absorción en la región visible de longitud de onda por lo que su fotodegradación en ambientes acuáticos naturales se ve obstaculizada. En estos casos el proceso podría ser factible en presencia de fotosensibilizadores, que son agentes que absorben luz visible y que permiten la degradación de especies a través de eventos catalizados. Analizamos la fotólisis utilizando dos sensibilizadores, Rf y RB.

Fotólisis sensibilizada con Rf

Uno de los agentes utilizados, por su potencial acción de fotosensibilización es la Rf. Es bien conocido que Rf genera especies oxidativas $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ bajo irradiación con luz visible, con rendimientos cuánticos de 0,47 y 0,009, respectivamente [109,110]. Un posible esquema de los caminos para el proceso sensibilizado de BZ en presencia de Rf es el que se muestra a continuación:



Siendo $k_t = k_r + k_q$

Esquema 4.2: Posibles reacciones involucradas en el proceso de fotodegradación sensibilizada de Rf en presencia de BZ

Este esquema constituye una secuencia de reacciones que podrían ocurrir después de la fotooxidación de Rf en presencia de BZ como especie que cede electrones. Los productos están representados por P.

Se realizó la fotólisis aeróbica continua, en solución acuosa, de BZ (40 μM) en presencia de Rf ($A_{445} = 0,40$) y de Rf sola, bajo irradiación con luz visible utilizando 6

diodos emisores de luz azul (LEDs, $\lambda_{\text{máx}}$ 480 nm, corriente polarizada de 30 mA). Se observaron los cambios espectrales que indican posibles transformaciones de BZ y Rf en función del tiempo de irradiación.

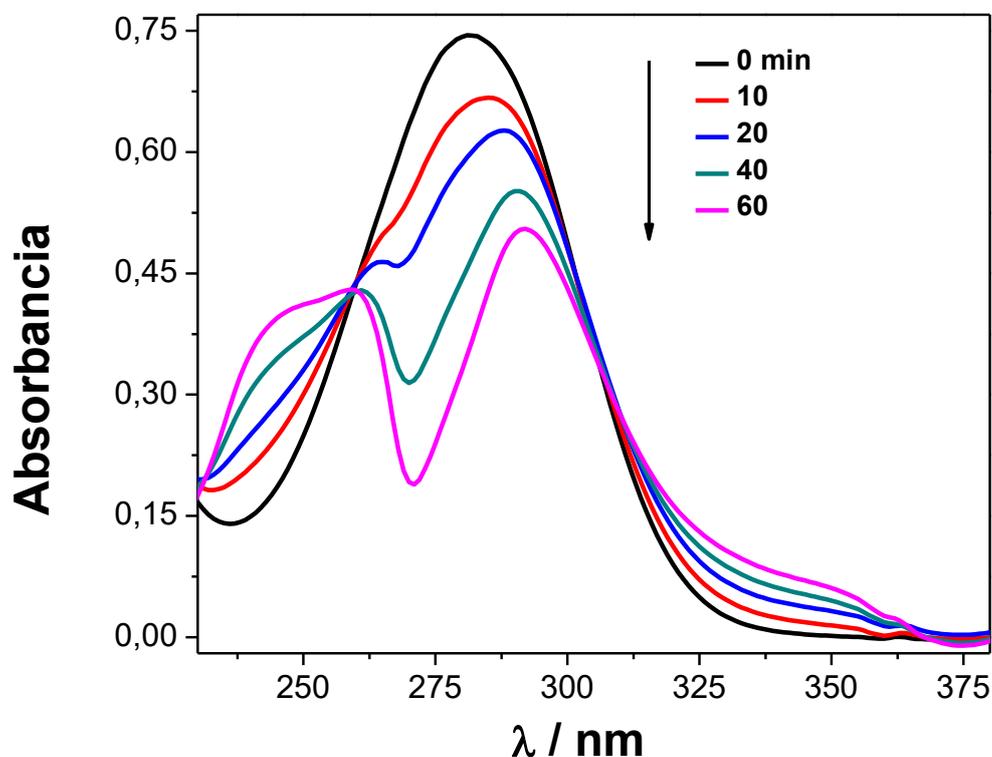


Figura 4.26. Cambios en el espectro de absorción UV-Visible de Rf ($A_{445}=0,4$) + BZ $40 \mu\text{M}$ vs Rf ($A_{445}=0,4$) en agua destilada en función del tiempo de irradiación. Los tiempos indicados en los espectros corresponden a minutos de irradiación.

En paralelo se realizaron medidas de consumo del oxígeno disuelto por presencia de BZ, para ello se analizaron muestras de Rf sola y Rf en presencia de BZ, ambas en solución acuosa (figura 4.27). Con ambos experimentos se sugieren reacciones en cadenas fotoiniciadas por Rf con la participación de especies electrónicamente excitadas y especies reactivas de oxígeno (ROS) producidas a través de estos estados electrónicos excitados, tal como en muestra en el esquema 4.2.

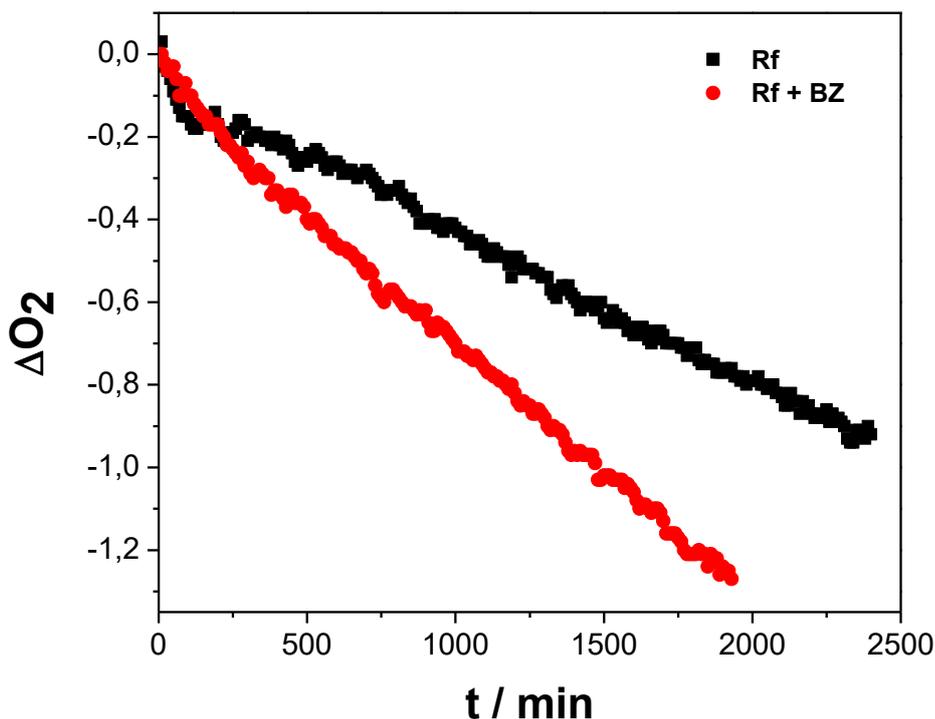


Figura 4.27. Evolución de consumo de oxígeno de Rf ($A_{445}=0,4$), Rf ($A_{445}=0,4$) + BZ (0,5mM) en solución acuosa.

Con el fin de evaluar la participación de ROS en el proceso fotodegradativo se procedió a realizar mediciones de consumo de oxígeno de BZ en Rf en ausencia y presencia de los reactivos auxiliares (inhibidores) en condiciones aeróbicas de fotoirradiación estacionaria (figura 4.28). Para ello se utilizó una solución de BZ (0,50 mM) + Rf ($A_{445}=0,4$) en agua destilada. Las concentraciones de los inhibidores en solución BZ + Rf fueron, [SOD] = 100 nM, [NaN₃] = 2 mM, [CAT] = 1 μg/mL y [MAN] = 10 mM. Las enzimas SOD y CAT producen una disminución de la especie O₂^{•-} y descomposición de H₂O₂ respectivamente, acorde con las ecuaciones (3.2) y (3.3) mientras que MAN inhibe la especie HO[•] (ecuación (3.4)). De los resultados experimentales puede observarse que el agregado de BZ produce un incremento en la velocidad de consumo de O₂ comparada con una solución de Rf solo. En cuanto al efecto de los inhibidores de las ROS, SOD produce el mayor cambio significativo en la velocidad de consumo de O₂ indicado la participación de O₂^{•-} en la degradación de BZ. Es importante destacar que este conjunto de ensayos ha sido empleado por muchos investigadores para confirmar la participación de las ROS en un proceso oxidativo [111,112,113].

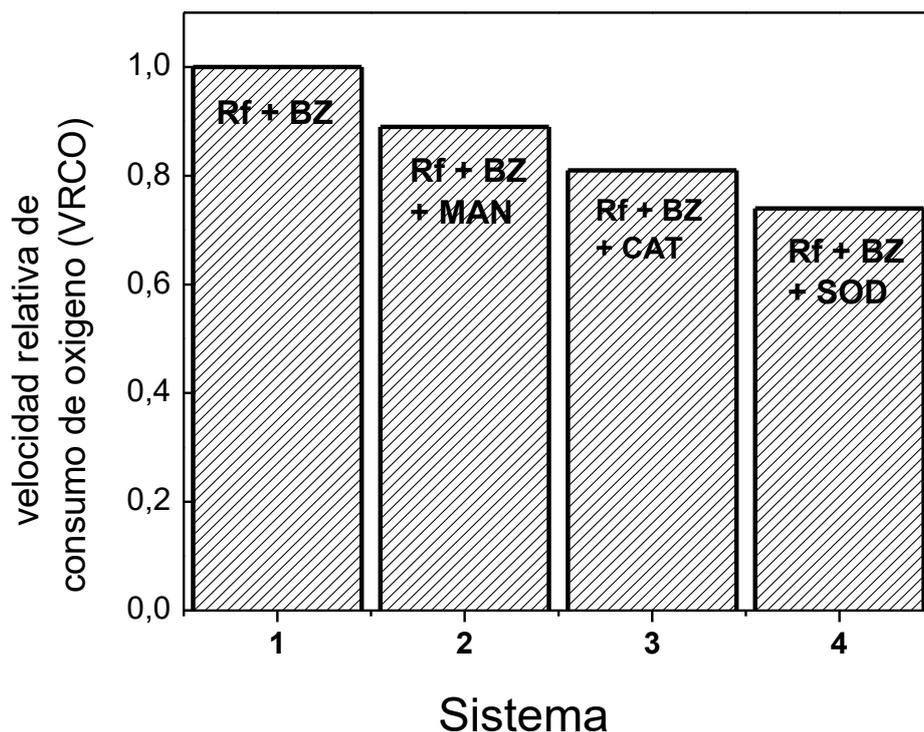


Figura 4.28. Diagrama de barras para las velocidades relativas de consumo de oxígeno (VRCO) de Rf + BZ en ausencia y presencia de inhibidores, en solución acuosa.

Es bien sabido que la fotodegradación de Rf procede desde sus estados electrónicos excitados singlete y triplete [114,115]. Para evaluar la interacción de BZ con los estados electrónicos excitado singlete y triplete de Rf en el proceso degradativo se procedió a la adición de BZ a una solución de Rf ($A_{355} = 0,3$) en agua destilada, en atmósfera de Ar, y se determinó la constante de reacción entre el $^3\text{Rf}^*$ y BZ (3k_q , ecuación (4.17)) mediante laser flash fotólisis. Los resultados muestran una disminución nítida del tiempo de vida de $^3\text{Rf}^*$ en presencia de BZ en intervalos crecientes de concentración sub-mM. Este hecho sugiere la ocurrencia de una interacción entre BZ y las especies electrónicamente excitadas de vida larga de Rf (figura 4.20). A partir del gráfico de Stern-Volmer se obtuvo un valor de la constante de velocidad bimolecular del orden difusional, $^3k_q = (3,4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

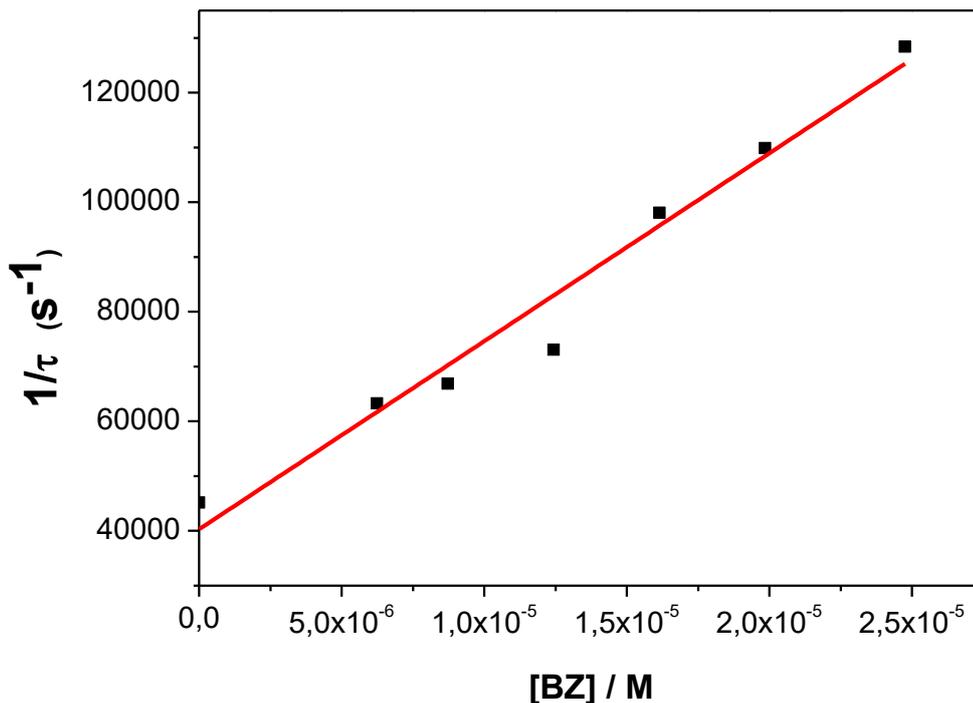


Figura 4.29. Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de ${}^3\text{Rf}^*$ por BZ solución acuosa.

El espectro de absorción de especies transientes de una solución de Rf ($A_{355} = 0,36$) (figura 4.30 A) se ajustó usando la ecuación (3.11) y se determinó a partir de la absorbancia a tiempo cero para el correspondiente decaimiento asociados. Los valores de tiempo de vida analizados fueron de $\tau_1 = 15,4 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 1145 \mu\text{s}$. A partir de los resultados obtenidos del ajuste global, el espectro asociado a τ_1 es coincidente con el espectro del ${}^3\text{Rf}^*$ [116], mientras que el espectro asociado a τ_2 es compatible con el espectro reportado para RfH^\bullet [117,118]. Por otro lado, se realizó un ajuste similar para una solución de Rf + BZ ($63 \mu\text{M}$) con 2 tiempos de vidas, $\tau_1 = 65,0 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 395 \mu\text{s}$. En la figura 4.30 B se muestran los espectros obtenidos, en el caso de τ_1 el espectro presentó dos bandas centradas a 460 y 770 nm, el cual es similar al reportado para el catión radical de la BZ ($\text{BZ}^{\bullet+}$) y mostrado en la figura (4.31), mientras que el obtenido a partir de τ_2 reportó dos bandas, una a 360 nm y otra a 610 nm, asignadas al radical 4-(4'-aminofenil) anilina [119,120].

Se procedió a la determinación de la energía libre de Gibbs para la reacción de transferencia electrónica fotoinducida, según el método descrito anteriormente (sección 3.3.8) y tras valores de $E^0 (\text{BZ}/\text{BZ}^+) = 0,92 \text{ V vs ENH}$ [131], $E^0 (\text{Rf}/\text{Rf}^-) = -0,80 \text{ V}$ [129],

w (BZ⁺ Rf⁻)-w (BZ Rf) = -0,06 V [130,131] y $\Delta E_{0,0} = 2,17$ eV, lo cual da un valor de $\Delta_{ET}G = -0,55$ eV e indica que la reacción es termodinámicamente favorable.

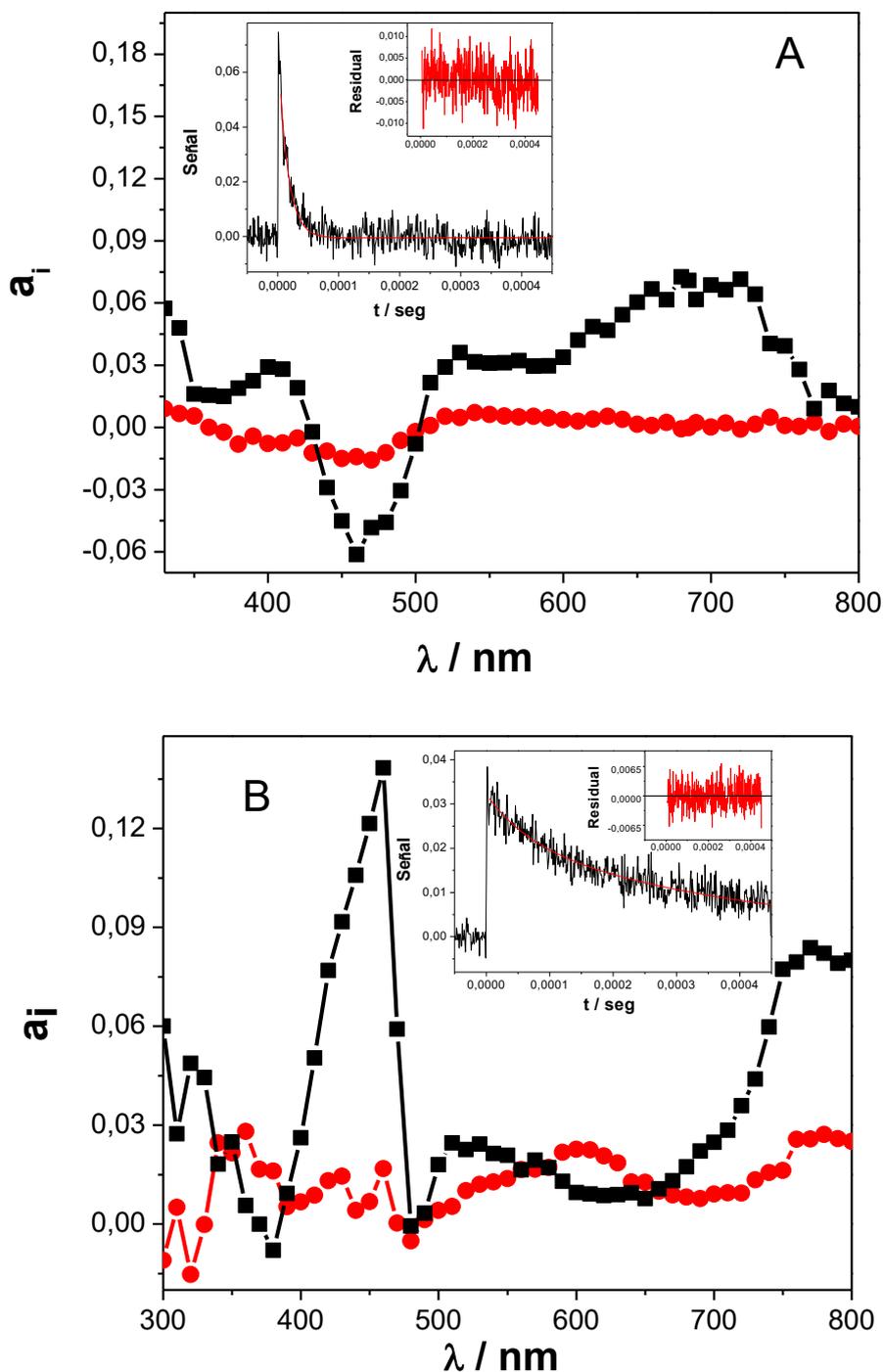


Figura 4.30. Espectros asociados para cada tiempo de vida obtenidos en soluciones acuosas saturadas con Ar. (A) Solución de Rf ($A_{355} = 0,36$): (■) $\tau_1 = 15,4 \mu s$; (●) $\tau_2 = 1145 \mu s$. Inset. Decaimiento de señal y residual a 670 nm. (B) solución de Rf + BZ ($63 \mu M$): (■), $\tau_1 = 65,0 \mu s$; (●) $\tau_2 = 395 \mu s$ Inset. Decaimiento de señal y residual a 600 nm.

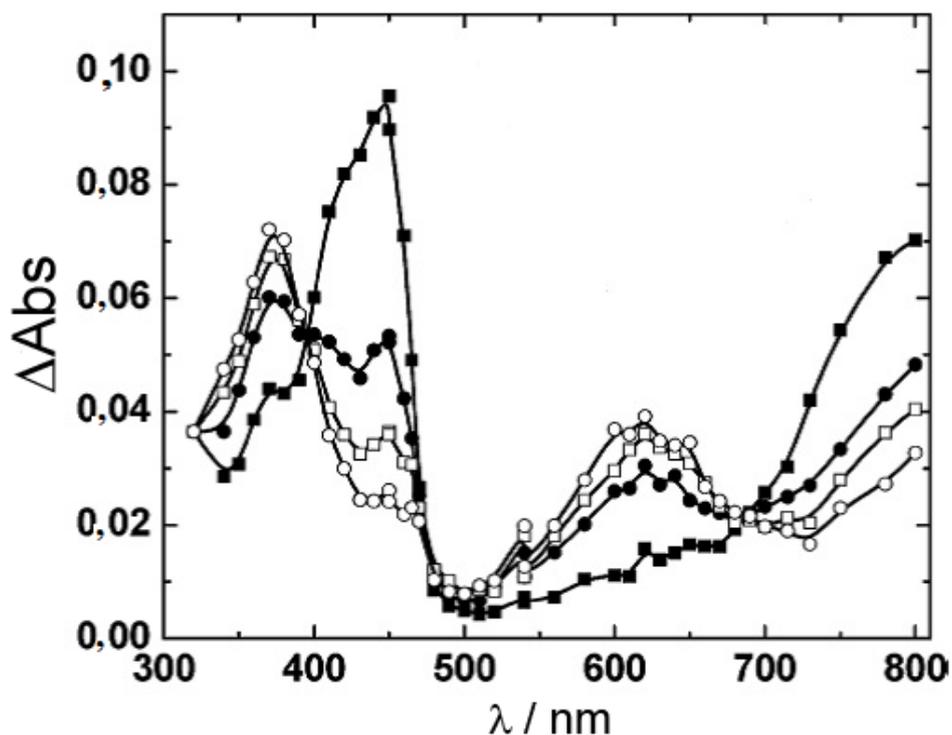


Figura 4.31. Espectro de absorción del transiente de BZ $1 \times 10^{-2} M$ en solución de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ saturadas con aire: (■) $3 \mu\text{s}$, (●) $18 \mu\text{s}$, (□) $40 \mu\text{s}$, y (○) $80 \mu\text{s}$. Estos datos se obtuvieron por radiólisis de pulso. Reproducido de J. A. Jacob, S. Naumov, N. Biswas, T. Mukherjee, and S. Kapoor et al[119]

Fotólisis sensibilizada con RB

Como se mencionó anteriormente, Rf fotogenera $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ con un alto rendimiento cuántico [111], pero existen interferencias con otras especies reactivas que se producen en el medio. Por ello, para percibir la participación del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en el proceso de fotodegradación, se utilizó el colorante rosa de bengala. RB es un colorante sintético que genera $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ con un rendimiento cuántico (Φ_Δ) de 0,75 en solución acuosa [121].

Se analizaron los cambios espectrales de una solución BZ ($38 \mu\text{M}$) + RB ($A_{550} = 0,49$) en agua destilada bajo irradiación con luz visible (figura 4.32).

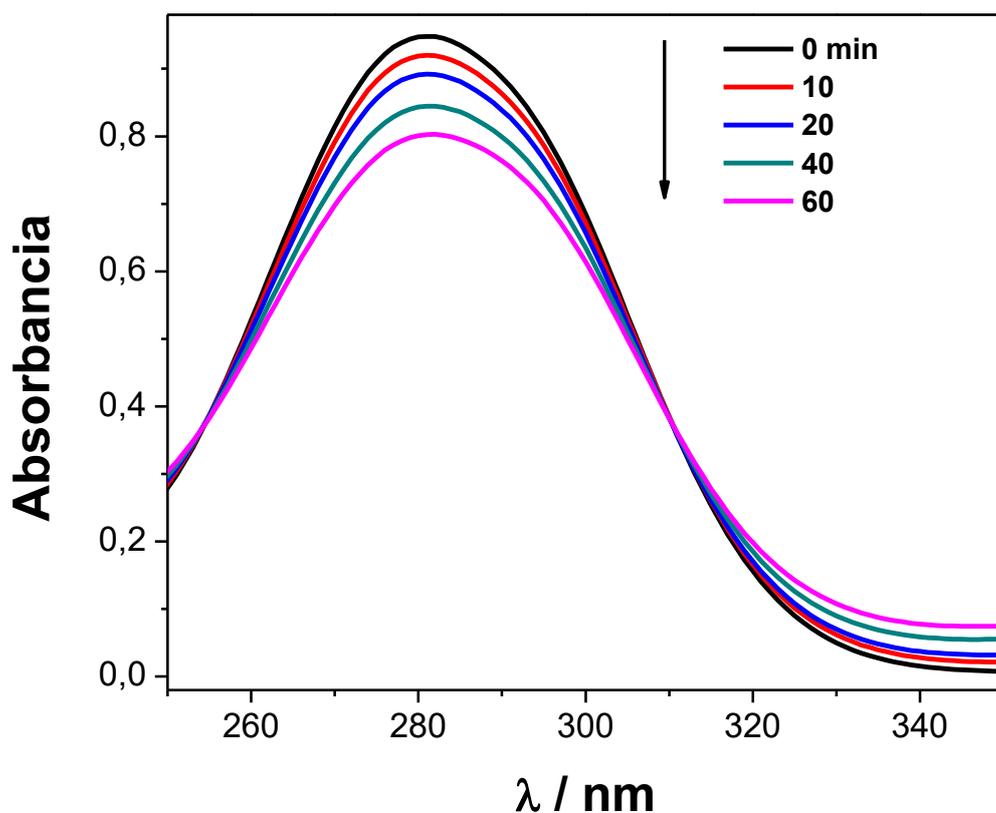


Figura 4.32. Cambio en el espectro e absorción UV-Vis de RB ($A_{550}=0,49$) + BZ ($38 \mu\text{M}$) en solución acuosa a diferentes tiempos de irradiación.

Se procedió a la determinación de la constante global de desactivación del oxígeno singlete por BZ (k_t), a través de medidas de emisión de fosforescencia de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en experimentos de TRPD a distintas concentraciones de BZ en D_2O , tal como se detalla en la sección 3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (figura 4.33). El valor de la constante experimental obtenida fue de $(2,6 \pm 0,3) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

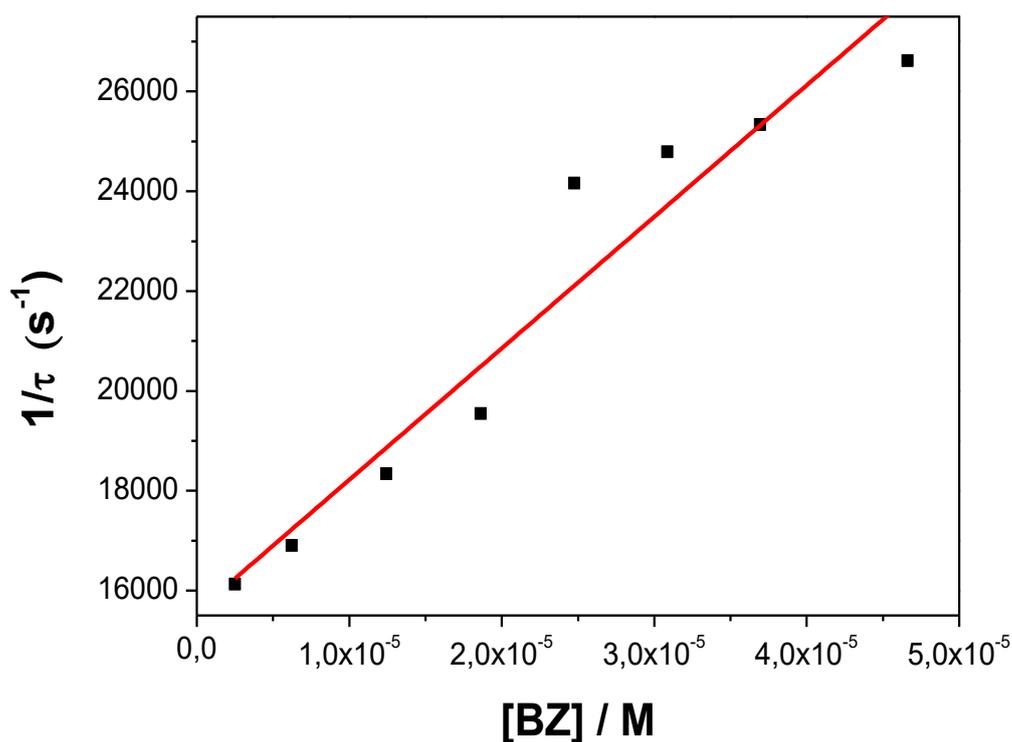


Figura 4.33. Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de $O_2 (^1\Delta_g)$ por BZ. Sensibilizado por RB, $A_{550} = 0.36$.

Como se puede observar en el esquema 4.2, la interacción $O_2(^1\Delta_g)$ -BZ puede ser de naturaleza física (k_q) y/o química (k_r , reactiva), ecuaciones 4.19 y 4.20 respectivamente. La constante de velocidad, k_r se determinó realizando medidas de consumo de oxígeno de una solución de BZ (0,57 mM) + RB ($A_{550} = 0,5$) en agua destilada fotoirradiando a diferentes tiempos, utilizando LEDs de color verde, hasta un 10% de conversión (figura 4.34). La constante de velocidad para el decaimiento reactivo del $O_2 (^1\Delta_g)$ se determinó utilizando el método comparativo de Scully y Hoigné. El valor de la constante de velocidad reactiva para la sustancia referencia furfural alcohol (FFA) fue $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [122] y el obtenido para la desactivación reactiva, $k_r = (8,4 \pm 0,4) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

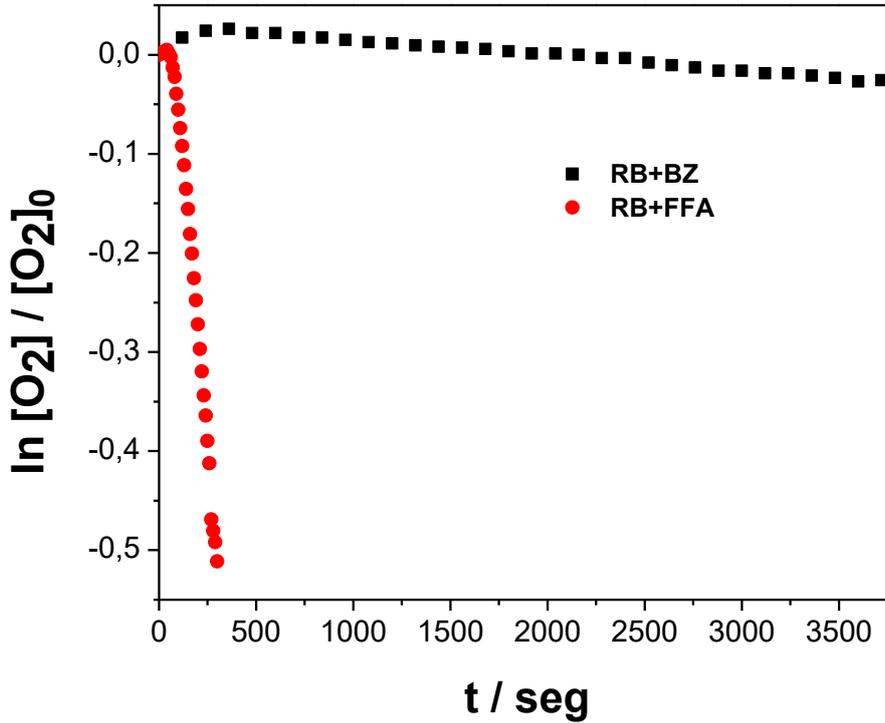


Figura 4.34. Gráficos de primer orden para el consumo de oxígeno en la fotooxidación sensibilizada BZ 0,57 mM y FFA 0,52 mM en agua destilada. RB ($A_{550} = 0,4$) como sensibilizador.

Una medida actual de la eficiencia de la vía oxidativa de BZ por $O_2(^1\Delta_g)$ es representado por la relación k_r/k_t (Tabla 4.4)

Compuesto	$^1k_q 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$	$^3k_q 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$	$k_t 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$	$k_r 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$	k_r/k_t	$VRCO_{Rf}$	$VRCO_{RB}$
Bencidina (BZ)	$2,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,9$	$2,6 \pm 0,3$	$0,008 \pm 0,0004$	0,003	0,16	0,009

Tabla 4.4. Resumen de las constantes de velocidad, relación kr / kt y velocidades relativas de consumo de oxígeno usando R_f ($VRCO_{Rf}$) y RB ($VRCO_{RB}$), comparada con anilina, de los procesos fotodegradativos de BZ.

Discusiones particulares proceso sensibilizado de BZ

En la Tabla 4.4 se muestra un resumen de las constantes de reacción obtenidas durante el proceso sensibilizado de BZ. Los experimentos realizados demostraron que la irradiación con un luz visible de una solución de Rf + BZ produce la degradación fotosensibilizada de BZ. La desactivación de los estados singletes y tripletes excitados de Rf por BZ, se logra con una constante prácticamente difusional para el triplete excitado y con un orden de magnitud superior a la difusional para el singlete. Este último similar al reportado por Porcal et. al., donde la constante de velocidad de desactivación del $^3\text{Rf}^*$ por aminas es $\approx 10 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ con gráficas de estado estacionario Stern-Volmer de pendientes mayores que las obtenidas a partir de mediciones de tiempo de vida, lo que indicaría alguna contribución de desactivación estático [123].

La constantes de desactivación del $^1\text{Rf}^*$ es de $2,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y para el $^3\text{Rf}^*$ es de $3,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Si bien ambos procesos pueden ocurrir simultáneamente, las concentraciones usadas habitualmente, en el rango submilimolar, hacen que los procesos provenientes del $^1\text{Rf}^*$ sean prácticamente despreciables ya que para [BZ] de 0,5 mM la eficiencia de desactivación es menor que 6,5%. En cuanto a la reacción de BZ con el $^3\text{Rf}^*$ los espectros de láser flash fotólisis sugieren la formación del catión radical de la BZ ($\text{BZ}^{\bullet+}$) y del radical 4-(4'-aminofenil) anilina (BZ^\bullet) partir de la reacción:



Las especies transcientes de Rf ($^3\text{Rf}^*$, $\text{Rf}^{\bullet-}$ o RfH^\bullet) no se logran observar en las presentes condiciones debido al solapamiento de los espectros con las especies transitorias provenientes de BZ.

En lo que respecta a la reacción de BZ con alguna de las ROS generadas por el $^3\text{Rf}^*$, el BZ desactiva al $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$, los estudios realizados demuestran que la desactivación física es el principal camino de reacción, la relación k_r / k_t es de 0,0032. Este comportamiento frente a $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ es compatible con el reportado por Darmayan et al., [124] donde postulan que el $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ desactiva a las aminas vía una transferencia electrónica reversible.

En cuanto a la participación del $O_2^{\bullet-}$ en la reacción, las experiencias de consumo de O_2 , nos estarían indicando que el $O_2^{\bullet-}$ reacciona con BZ para dar productos de acuerdo a la ecuación (4.22) del esquema (4.2).

4.3.3. Comparación de la eficiencia de fotooxidación de BZ con contaminantes modelos fenol (PH) y anilina (AN)

Dado que la oxidación fotosensibilizada de BZ ocurre vía ROS al igual que en PH y AN [125,126], se pueden determinar las velocidades de consumo de oxígeno de estos sustratos y realizar una medida cuantitativa de las velocidades de fotodegradación.

De acuerdo a datos de literatura se sabe que el mecanismo fotodegradativo de PH indica la existencia de una interacción con los estados excitados de Rf y una baja interacción reactiva con $O_2(^1\Delta_g)$ a pHs neutro y ácido, mientras que por el contrario AN, además de su interacción con $^3Rf^*$, se degrada a una velocidad considerable frente a $O_2(^1\Delta_g)$, exhibiendo un valor de $k_t = 3,9 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [127].

En cuanto a BZ, de los resultados de desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ y de inhibición de ROS por reactivos específicos, como SOD, se obtiene que el mecanismo vía $O_2(^1\Delta_g)$ es poco operativo, con un bajo valor de k_r ($8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), pero sobre todo un muy bajo valor de k_r/k_t (0,003). En este caso la degradación fotosensibilizada por Rf operaría principalmente por vías de $O_2^{\bullet-}$.

Comparando la fotodegradación sensibilizada por Rf de BZ con las de PH y AN, (figura 4.35), se observa una moderada velocidad de consumo de BZ, siendo mucho mayor aquella de PH y AN, en ambos casos por un factor cercano a 6.

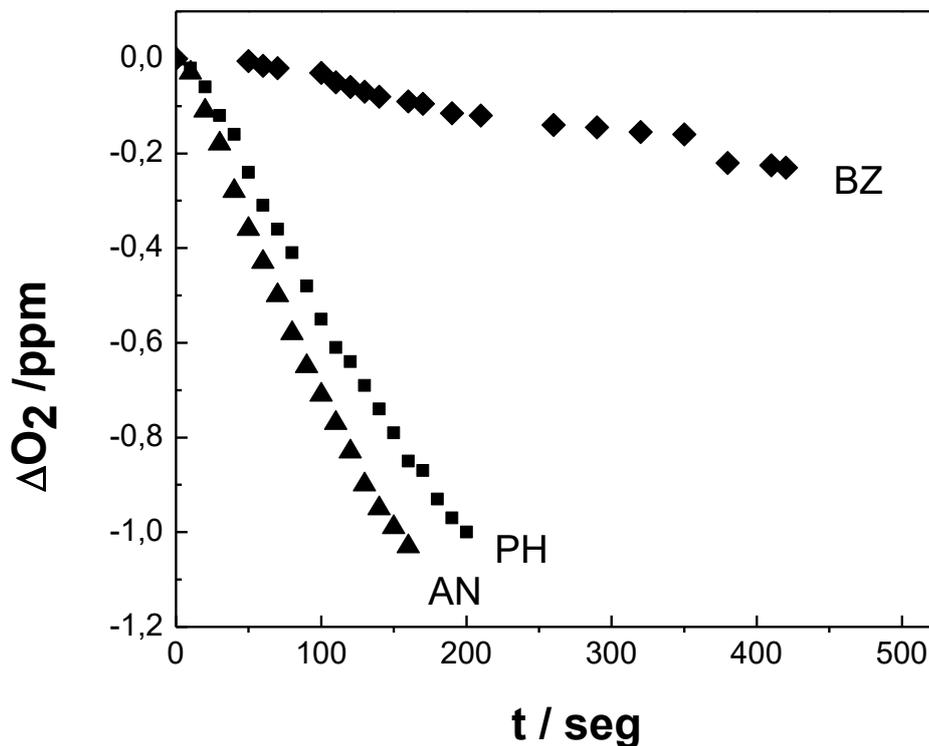


Figura 4.35. Medidas de consumo de oxígeno de (\blacklozenge) BZ 0,5 mM en Rf; (\blacksquare) Fenol 0,5 mM e Rf; (\blacktriangle) Anilina 0,5 mM en Rf. Rf $A_{445} = 0,49$. Soluciones preparadas en agua destilada.

Los resultados, como sería de esperar, son bastante diferentes cuando se sensibiliza con RB, en cuyo caso operará únicamente el mecanismo de $O_2(^1\Delta_g)$. Según indica la figura 4.36 BZ, comparada con AN, presenta un bajo consumo de oxígeno, indicando escasa reactividad, al igual que PH.

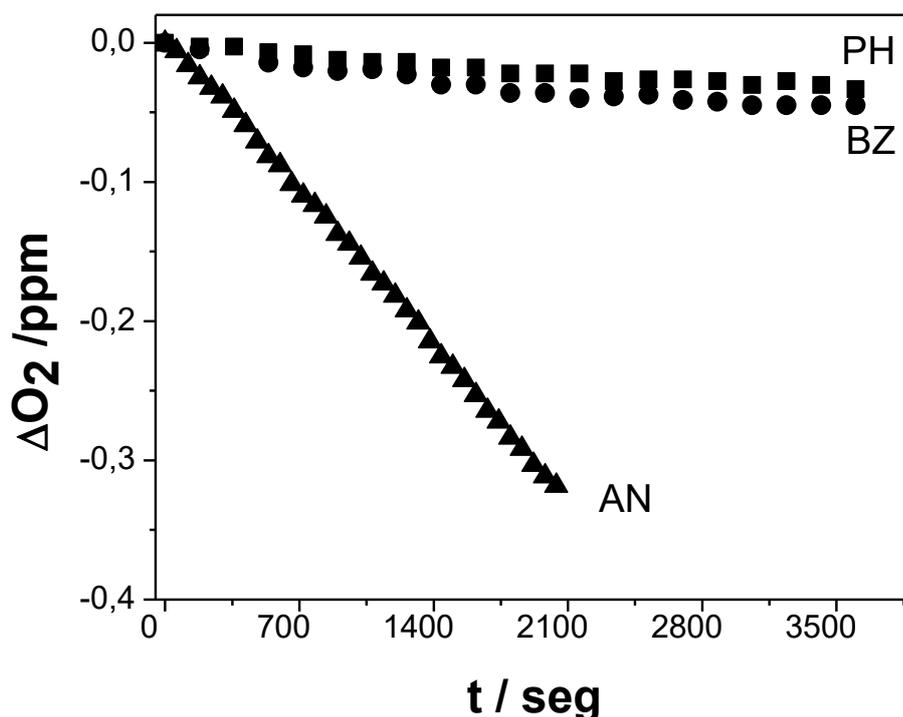


Figura 4.36. Medidas de consumo de oxígeno de (▲) Anilina 0,5 mM en RB; (●) BZ 0,5 mM en RB; (■) Fenol 0,5 mM en RB, en RB $A_{545} = 0,45$. Soluciones preparadas en agua destilada.

Estos experimentos empleando comparativamente contaminantes arquetípicos son útiles para evaluar la eventual fotodegradación de BZ en un medio acuoso. En presencia de un fotosensibilizador natural como Rf, capaz de generar otras especies reactivas además de $O_2 (^1\Delta_g)$, el contaminante BZ será degradado, aunque con velocidad 6 veces menores que AN y PH.

4.3.4. Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida

Optimización de los reactivos Fenton

Se realizaron medidas experimentales de determinación de porcentaje (%) de cambio de absorbancia seguidas por espectroscopía UV-Vis en muestras de BZ de absorbancia cercana a 1,3 (aprox. 60 μM) a pH 3, monitoreando los cambios espectrales en la banda de los 247 nm de longitud de onda (figura 4.37). Es importante indicar que los cambios de absorción en esta banda pueden coincidir con los cambios en la absorbancia de especies Fenton (complejos Fe-OH, Fe(III), Fe(II), etc.). La manera de poder distinguir el comportamiento de las diferentes especies es mediante una Calibración Multivariada.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores del porcentaje de cambio de absorbancia para BZ, a distintas condiciones, luego de 60 minutos de reacción. Para una concentración inicial intermedia de Fe^{2+} ($58 \mu\text{M}$) el porcentaje aumenta con la concentración de H_2O_2 hasta un valor aproximado de 10 mM (*) para luego decrecer al analizar una concentración aproximada de 20 mM . Este comportamiento se puede atribuir a que predomina la reacción mostrada en la ecuación (1.13) donde el H_2O_2 reacciona con los $\text{HO}\cdot$ generados en el proceso de Fenton. Mientras que, para una concentración de Fe(II) de $100 \mu\text{M}$ la variación de la concentración de H_2O_2 prácticamente no produce variaciones significativas en el porcentaje de degradación de BZ. Finalmente, se evaluó una concentración baja de Fe^{2+} ($12,7 \mu\text{M}$) con una concentración típica de H_2O_2 , encontrándose un valor de degradación 6 veces más bajo que en las condiciones óptimas.

N° Experimento	[Fe(II)] (μM)	[H_2O_2] (mM)	% cambio de absorbancia
1	58	4,8	29
2*	58	9,6	35
3	58	19,2	31
4	100	1,2	34
5	100	4,8	36
6	100	9,6	35
7	12,7	9,6	6

Tabla 4.5. Determinación de las condiciones óptimas experimentales para la reacción de Fenton de BZ ($60 \mu\text{M}$).

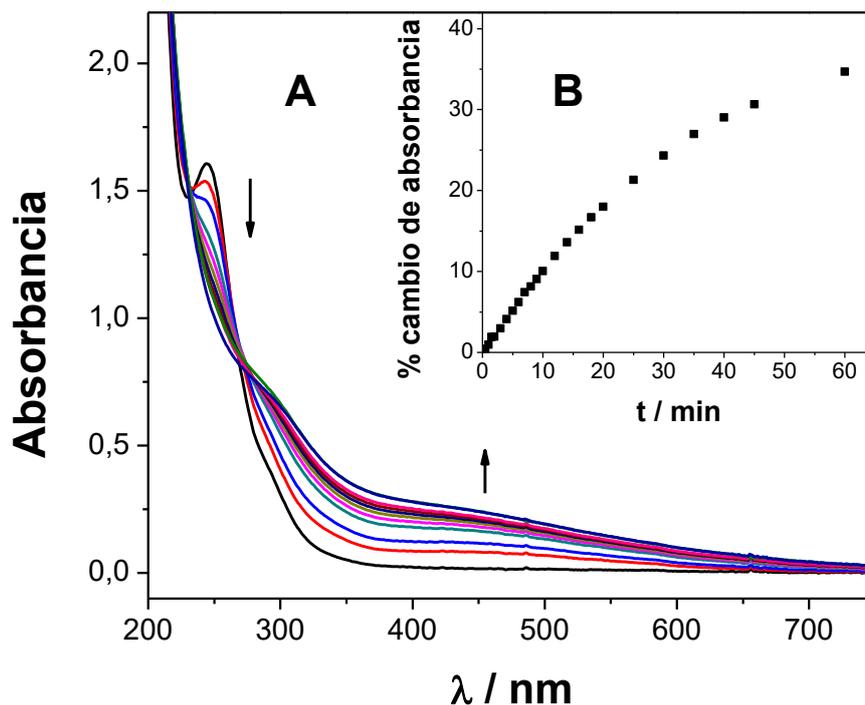


Figura 4.37. Variación espectral (A) y en el porcentaje de cambio de absorbancia a 247 nm (B) de $[BZ]_0$: 60 μM , $[Fe(II)]_0$: 58 μM y $[H_2O_2]_0$: 9,6 mM, para la reacción de Fenton a diferentes tiempos.

Reacción Fenton de BZ

Con los datos óptimos anteriores se procedió al análisis de la reacción de Fenton donde, una muestra de BZ $2,4 \times 10^{-4}$ M (aproximadamente 20 ppm de C) es introducida en un reactor con agitación continua, en ausencia de luz y tomando alícuotas a distintos tiempos. El ajuste del pH se realizó a 3 con ácido perclórico y las cantidades de H_2O_2 y sal de hierro fueron 10 mM y 47 μM respectivamente. La concentración de BZ cambian con respecto al análisis de optimización anterior por la condiciones de equipamiento, en especial por la medidas de Carbono Orgánico Total (COT) donde se requieren muestras que presenten al menos una concentración de carbono de 20 ppm para que el resultado sea confiable.

Con las muestras obtenidas se realizaron medidas de % de cambio de absorbancia seguidas por espectroscopía UV-Vis, monitoreando los cambios espectrales en la banda de los 247 nm de longitud de onda, y de COT, tal como se puede observar en la figura 4.38.

De los resultados se puede observar que espectrofotométricamente el cambio de absorbancia de BZ llega hasta un 50% y la variación del COT a un 6%, tras 40 minutos de reacción. También es importante resaltar la formación de coloración en la muestra BZ luego de incorporar a la solución los reactivos de Fenton (Fe(II) y H₂O₂). Esto podría atribuirse a la de formación de un complejo BZ-Fe(II) ó BZ-Fe(III).

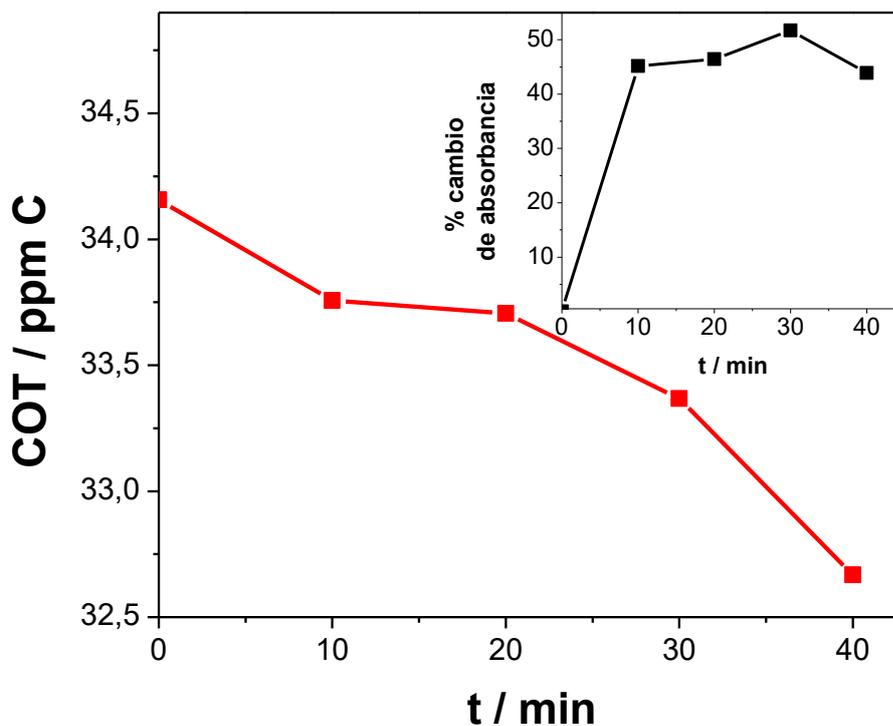
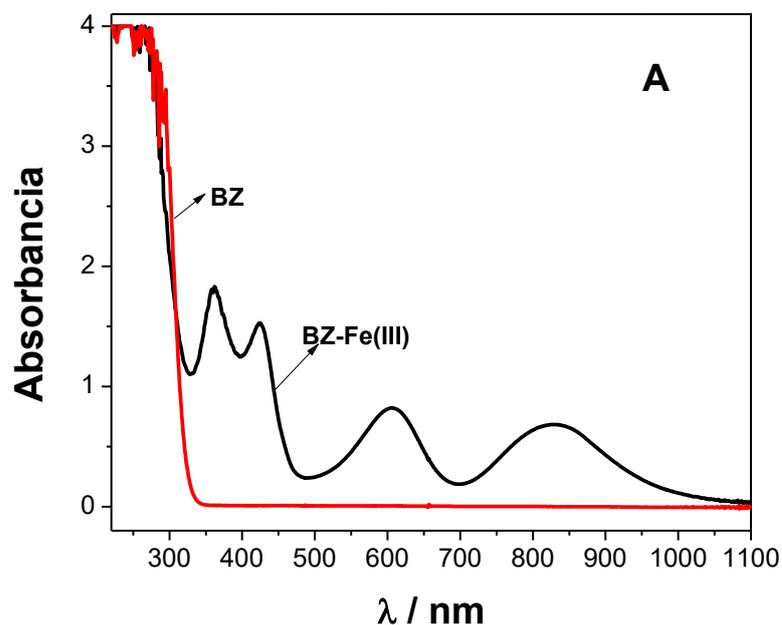


Figura 4.38. Variación del COT de BZ para la reacción de Fenton. Inset, Variación en el porcentaje de cambio de absorbancia BZ. Condiciones: $[BZ]_0: 2,4 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 47 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$

Formación de complejo BZ-Fe(III)

Con el fin de analizar la hipótesis planteada anteriormente y en favor de la obtención de un cambio de coloración al adicionar los reactivos de Fenton a la solución de BZ, se realizaron medidas espectrofotométricas para identificar la posible formación de complejo tipo BZ-Fe(II) ó BZ-Fe(III). En la figura 4.39 A se muestran los espectros de absorción del ligando (BZ) y del posible complejo BZ-Fe(III), descartando la formación de un complejo de Fe(II) por este método. El complejo colorimétrico BZ-Fe(III) presenta máximos de absorción a 424, 608 y 824 nm, longitudes de onda en las cuales el ligando no absorbe.

Por el método de variaciones continuas de Job [128], se pudo identificar la estequiometría del posible complejo formado entre el catión Fe^{3+} y el ligando (BZ) donde, según el gráfico de Job (figura 4.39 B), se alcanza un máximo para una fracción molar de 0,5 confirmando una relación molar entre BZ e Fe(III) en el complejo de 1:1, independientemente de la longitud de ondas analizada. En este caso, la constante de estabilidad del complejo, $\log K$ para la formación de complejo BZ-Fe^{3+} fue de $4,16 \pm 0,02$. Para dicho proceso se propone la ecuación (4.31):



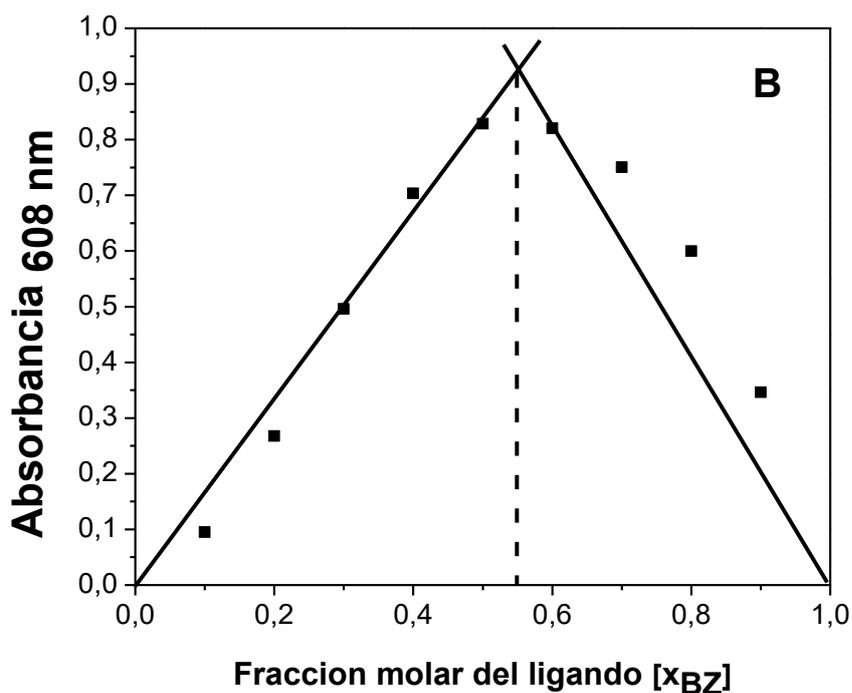


Figura 4.39. A: Espectro de absorción del ligando (BZ) y del complejo BZ-Fe(III) en solución acuosa pH 3 1×10^{-3} M. B: Curva de Job para soluciones equimolares del complejo BZ-Fe³⁺ en solución acuosa.

Reacción foto-Fenton de BZ

Luego del análisis de la reacción de Fenton se continuó con el proceso de foto-Fenton analizando una muestra de BZ $2,4 \times 10^{-4}$ M en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos de Fenton ($[\text{Fe(II)}] = 50 \mu\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$), pero sometiénola a irradiación continua utilizando 8 lámparas UV de emisión a los 364 nm. Se tomaron alícuotas a distintos tiempos de irradiación y se realizaron seguimientos del % de cambio de absorbancia por espectroscopía UV-Vis y eliminación del COT (figura 4.40). También se realizaron mediciones de variación de concentración de BZ por HPLC con detector UV-Vis. Para verificar la ausencia o participación de fotólisis directa se llevó a cabo la experiencia irradiando una muestra sola de BZ $2,4 \times 10^{-4}$ M.

Los resultados indican que no se observaron cambios significativos en el cambio de absorbancia de BZ y en el análisis de COT por fotólisis directa. En el proceso de foto-Fenton se logra una mayor velocidad de degradación de BZ, comparada con aquella correspondiente al proceso Fenton, con un porcentaje de cambio de absorbancia de hasta

un 80%, determinado por el método espectrofotométrico luego de 40 minutos de reacción. El análisis de COT muestra que no se alcanza un grado de mineralización similar al cambio de absorbancia en ese tiempo, probablemente porque el tiempo de irradiación no es suficiente como para lograr la mineralización de los productos de degradación de BZ o bien no todos los productos de la reacción son mineralizables.

De los cromatogramas mostrados en la figura 4.42 se puede observar que, al adicionar los reactivos de Fenton, aparecen diversos picos a distintos tiempos de retención, $tr_1= 3,40$ min; $tr_2= 5$ min; $tr_3= 5,70$ min; $tr_4= 8,2$ min; $tr_5= 9,3$ min; $tr_6= 10$ min y $tr_7= 10,2$ min (los tres últimos superpuestos), y coloración en la solución de BZ. Para poder analizar los mismos se utilizaron los cromatogramas del inset de la figura 4.42, donde se pudo observar que el pico de área correspondiente a una solución incolora de BZ 2×10^{-4} M presenta un $tr_{(BZ)} = 10$ min, que para una solución de Fe(III) $50 \mu\text{M} + \text{BZ } 2 \times 10^{-4}$ M el pico a $tr_{(BZ-Fe(III))} = 5,70$ min podría ser atribuida al complejo formado por BZ-Fe(III) y que el pico ancho cerca de los 10 min podría atribuirse a la BZ que ha quedado sin complejarse, ya que se encuentra en exceso con respecto al Fe(III). Los productos formados en este proceso presentaron tiempos de retención en $tr_1= 3,40$ min; $tr_2= 5$ min y $tr_4= 8,2$ min, con excepción que este último desaparece en el tiempo analizado.

Los cambios $[\text{BZ}]/[\text{BZ}]_0$ medidos por HPLC en función del tiempo de irradiación alcanzaron un valor de conversión de 65% en 300 minutos para el complejo BZ-Fe(III) evaluado en $tr_{(BZ-Fe(III))} = 5,70$ min y un 100% en 240 minutos para el sobrenadante de BZ no complejado $tr_{(BZ)} = 10$ min (figura 4.41).

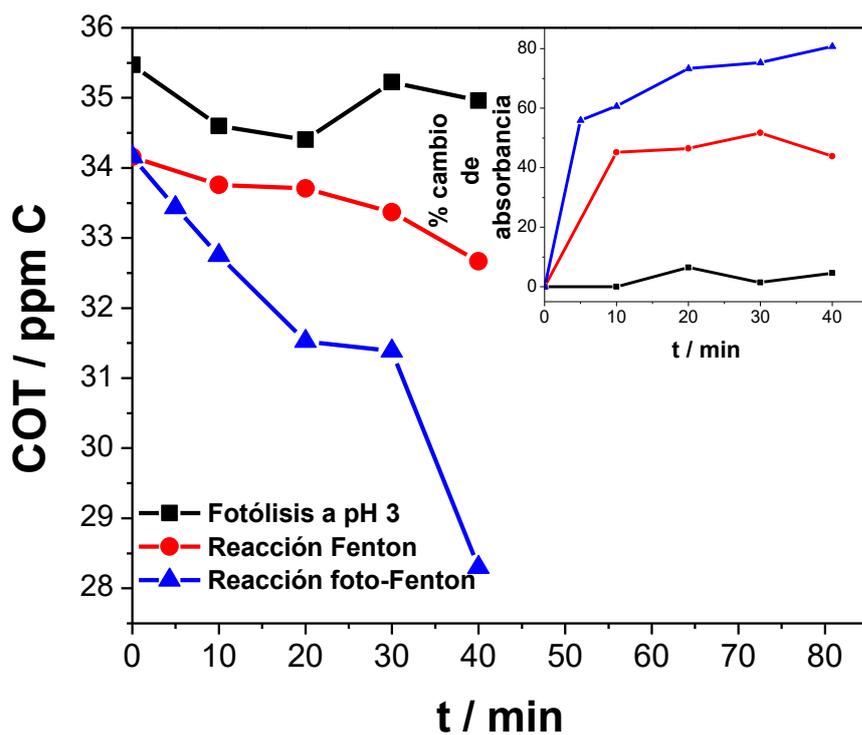


Figura 4.40. Variación del COT de BZ para la reacción de Fenton, foto-Fenton y fotólisis directa a pH 3. Inset, Variación en el porcentaje de cambio de absorbancia de BZ. $[BZ]_0$: $2,4 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0$: $47 \mu M$ y $[H_2O_2]_0$: $10 mM$

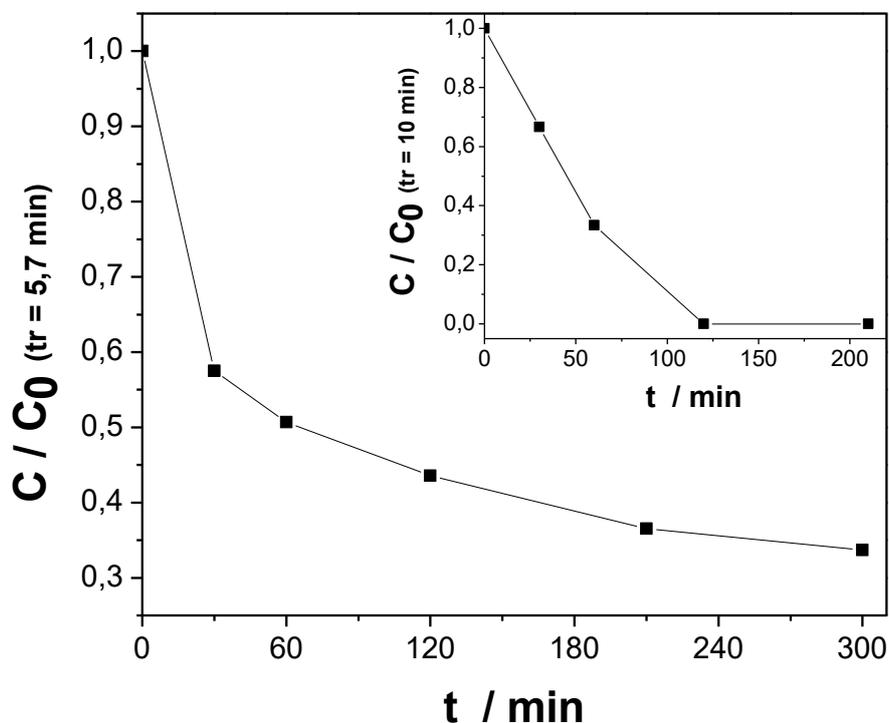


Figura 4.41. Cambios de $[BZ]/[BZ]_0$ en función del tiempo de irradiación por foto-Fenton a $tr=5,7 min$. Inset. Cambios medidos a $tr=10 min$. $[BZ]_0$: $2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0$: $50 \mu M$ y $[H_2O_2]_0$: $10 mM$.

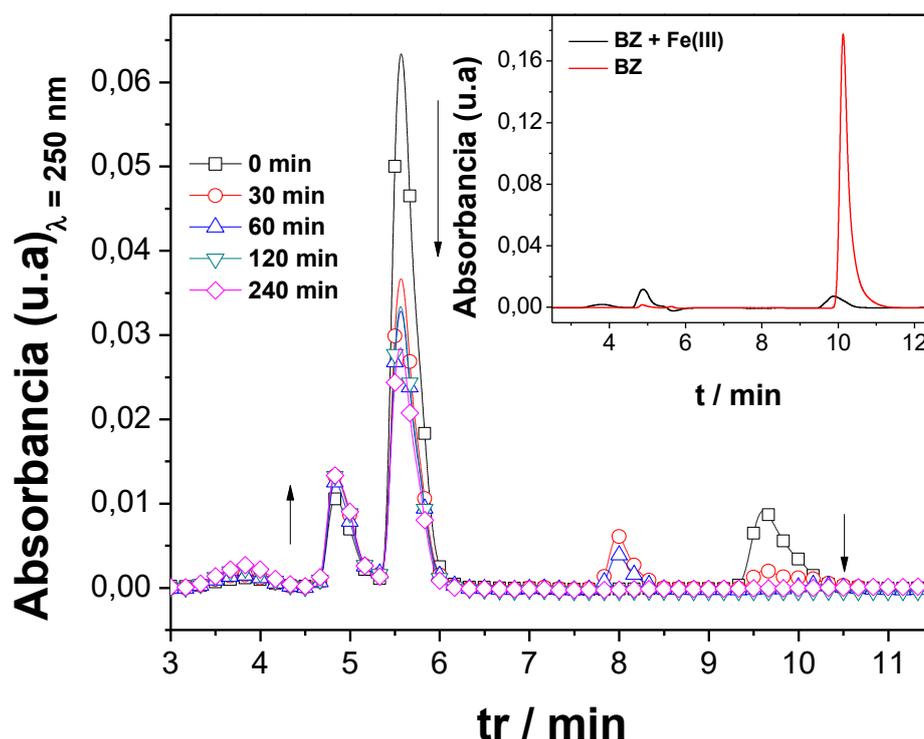
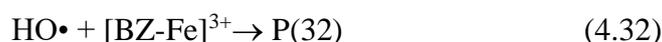


Figura 4.42. Degradación de BZ por foto-fenton. Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. Inset. Cromatogramas de BZ con la adición de Fe(III). $[BZ]_0: 2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 50 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$.

El mecanismo propuesto para las reacciones de Fenton y foto Fenton comprende las ecuaciones (4.1)-(4.7), del esquema (4.1) con la adición de las ecuaciones (4.31) y (4.32):



Reacción foto-Fenton de BZ asistida

Para estudiar el efecto de asistir la reacción de foto-Fenton con ácido oxálico, de forma tal que forme un complejo Fe-oxalato denominado ferrioxalato, capaz de absorber luz en la región visible del espectro electromagnético, se procedió a la fotólisis de una muestra de BZ $2 \times 10^{-4} M$ a la cual se le adicionó $[Fe(II)] 50 \mu M$, $[H_2C_2O_4] 45 \mu M$ y $[H_2O_2] 19 mM$, valores tomados del estudio de variables óptimas para el RC. El análisis de la variación en la concentración de BZ en función del tiempo fue monitoreado por HPLC.

De los cromatogramas mostrados en la figura 4.44 se puede observar que, al adicionar los reactivos de Fenton y el oxalato, aparecen diversos picos a distintos tiempos de retención, $tr_1= 4,70$ min; $tr_2= 5,50$ min y $tr_3= 5,70$ min, superpuestos; $tr_4= 7$ min y $tr_5= 7,20$ min, superpuestos; $tr_6= 7,90$ min y $tr_7= 8,40$ min, superpuestos; $tr_8= 9,70$ min; $tr_9= 10$ min. Los picos tr_2 y tr_3 aumentan con el tiempo de fotólisis, mientras que tr_4 , tr_5 , tr_6 y tr_7 lo hacen hasta los 60 minutos de irradiación para luego disminuir. Los correspondientes a $tr_8= 9,70$ min; $tr_9= 10$ min disminuyen con el tiempo de irradiación, siendo el tr_9 el correspondiente a BZ. Es importante discutir que los picos de $tr_1 - tr_8$ corresponden a los complejos formados entre Fe-oxalato, BZ-oxalato o BZ-Fe(III), y tr_9 al exceso de BZ que no se complejó.

Los cambios de $[BZ]/[BZ]_0$ en función del tiempo de irradiación obtenidos de los cronogramas a un $tr = 10$ min, muestran que se alcanza un 90% de conversión de BZ en 180 min. (figura 4.43).

El esquema 4.3 muestra las reacciones que entran en juego en el proceso de foto-Fenton asistido con oxalato

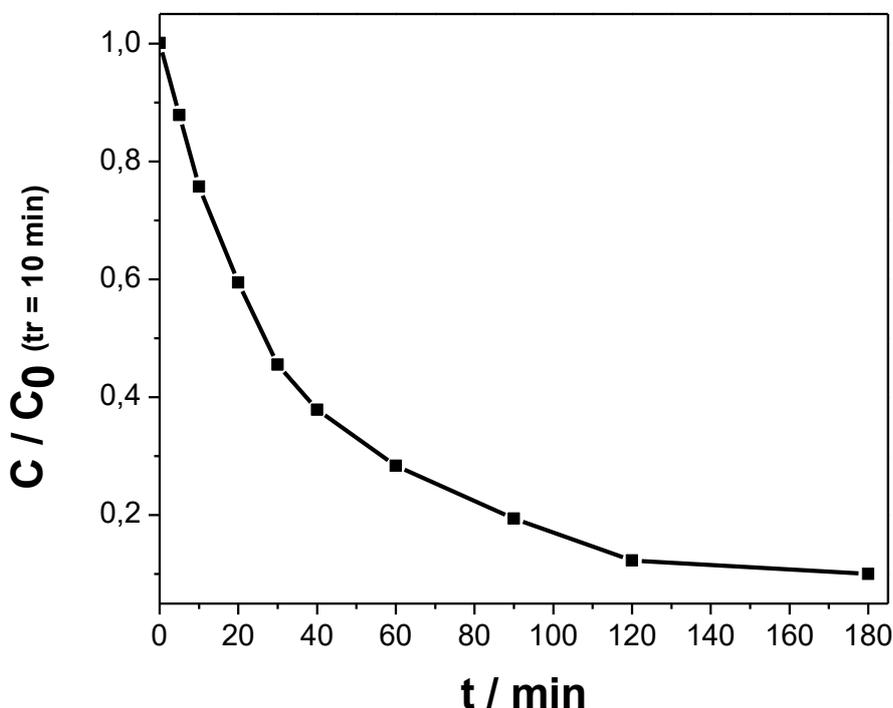


Figura 4.43. Variación en la concentración de BZ por foto-Fenton asistida con oxalato seguido por HPLC. $[BZ]_0: 2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 50 \mu M$, $[H_2C_2O_4]_0: 45 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 19 mM$.

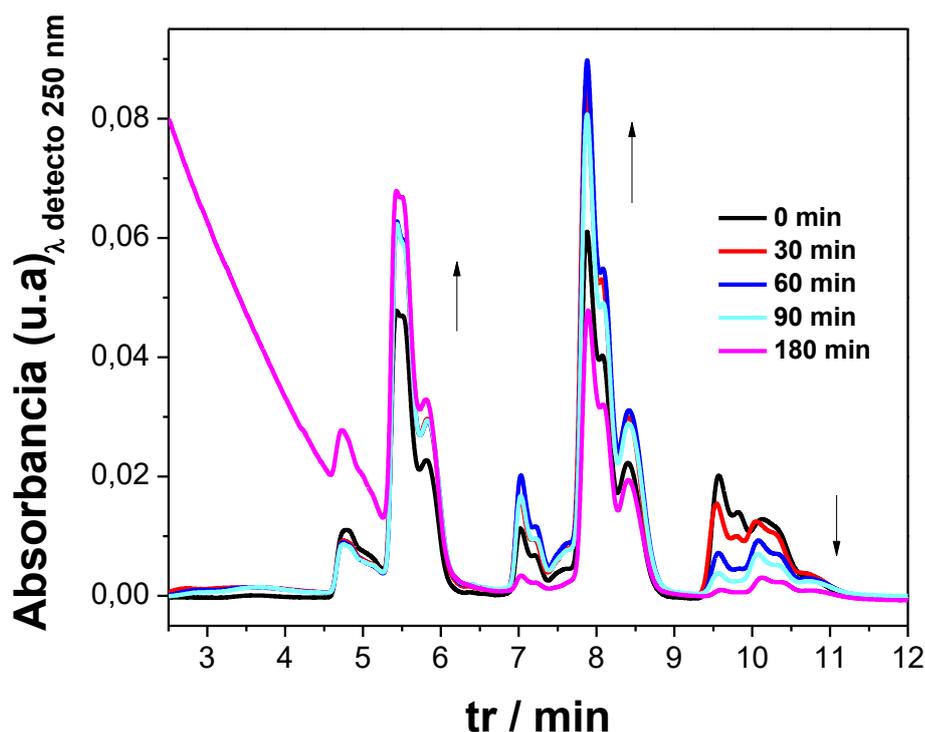


Figura 4.44. Degradación de BZ por foto-fenton asistida con oxalato. Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. $[BZ]_0: 2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 50 \mu M$, $[H_2C_2O_4]_0: 45 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 19 mM$.



Esquema 4.3: Posibles reacciones que se adicionan al mecanismo de degradación de BZ mediante foto-Fenton, por asistir al proceso con oxalato.

Discusiones particulares de los procesos Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton de BZ asistido con oxalato

Del proceso Fenton, los resultados de las medidas espectrofotométricas indican que el cambio de absorbancia de BZ a 247 nm alcanza un 50% luego de 40 minutos de reacción, mientras que la mineralización solo es cercana al 6%. El grado de mineralización puede verse afectado por los productos de degradación de BZ, los cuales podrían ser menos mineralizables. Para el caso de foto-Fenton, según las medidas analíticas por HPLC, la conversión o degradación del complejo BZ-Fe(III) llega casi a un 50% luego de 45 minutos de reacción hasta un 65% en 300 min, mientras que el remanente de BZ no

acomplejado adquiere un 100% de conversión en 200 min. El grado de mineralización es del 17% en 45 min. Con respecto a la fotólisis directa de BZ, ésta no presenta una participación significativa en el sistema de irradiación, esto debido a que no presenta absorción apreciable a los 364 nm.

Durante el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato, las medidas de HPLC muestran que, tras 180 minutos de reacción, se logra una disminución de la concentración de BZ en un 90% indicando que el mismo es altamente eficiente, ya que disminuye el tiempo de fotólisis y aumenta el % de degradación, además de presentar la ventaja de poder utilizar radiación solar como fuente de energía.

4.4. O-tolidina (OT)

4.4.1. Caracterización espectrofotométrica

En la figura 4.45 se puede observar el espectro de absorción de OT en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v). El compuesto presenta absorción en la región ultravioleta con una banda distinguible entre los 250 y 350 nm, y un pico de absorción máxima alrededor de los 281 nm de longitud de onda

El coeficiente de extinción molar (ϵ) de OT en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v), obtenido de la expresión de Lamber-Beer es $\epsilon_{OT} = (19700 \pm 600) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

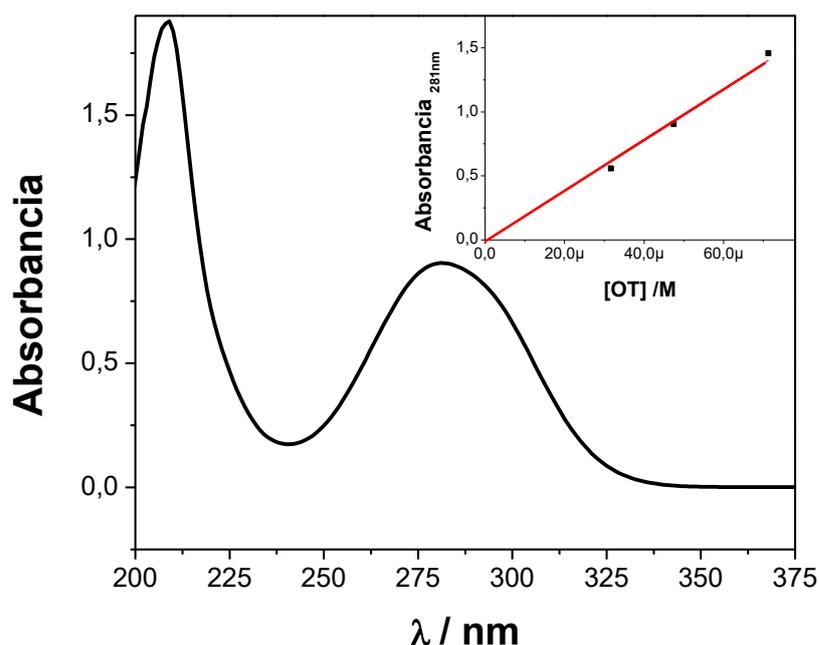


Figura 4.45 Espectro de absorción de OT (0,4 mM) en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v). inset: Cambios de absorbancia seguidos de 281 nm en función de la concentración de OT.

Una de las principales características de los colorantes azoicos derivados de la OT es su baja solubilidad en agua. Se realizaron distintas experiencias para evaluar la solubilidad del compuesto en distintos solventes y mezclas de solventes cuyos resultados principales se describen a continuación:

Disolvente	masa OT [mg]	Vol disolvente [ml]	Solubilidad (s) [g/100ml]	Concentración Máxima [M]
Agua destilada	5	110	0,0045	2×10^{-4}
MeOH-H ₂ O (10% v/v)	5	52	0,0096	4×10^{-4}
MeOH-H ₂ O (50% v/v)	7,3	5	0,146	7×10^{-3}

Tabla 4.6. Determinación de solubilidad de OT en diferentes solvente y mezclas de solventes.

En función de la experiencia se eligió una mezcla de MeOH-H₂O (1:1, v/v) para las experiencias de fotólisis sensibilizada.

A pH ácido, OT puede ser solubilizada en solución acuosa y presenta diferentes propiedades espectrales tal como se puede observar en la figura 4.46, donde una muestra de OT 58 μM en nitrato sódico 0,1 M se somete a distintos pH. La figura describe un máximo de absorción a 255 nm para pH en el rango de 2 a 3, un punto isobéptico a los 260 nm y un máximo que se desplaza a longitudes de onda más larga (desplazamiento batocrómico) a medida que el pH aumenta encontrándose a 278 nm para un rango de pHs entre 5 y 12. No se han podido identificar de bibliografía las especies intervinientes en cada cambio pero el pKa a 25°C es 5,16.

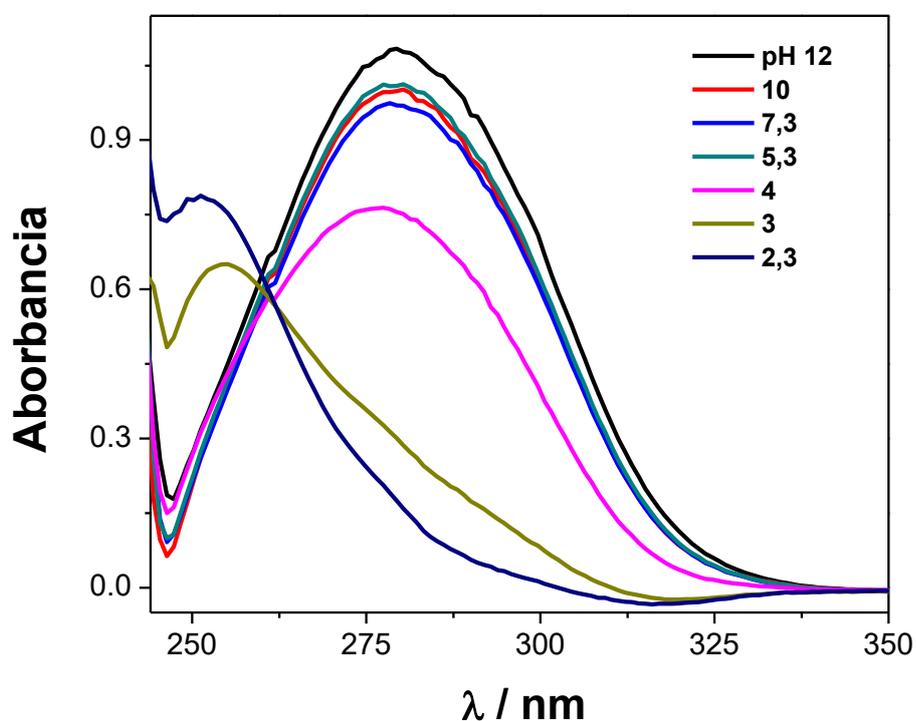


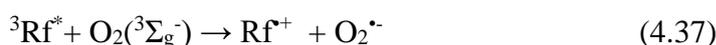
Figura 4.46. Cambios espectrales de OT (58 μM) en 0,1 M NaNO_3 a diferentes pH.

4.4.2. Fotólisis sensibilizada

Al igual que BZ, OT no presenta absorción en la región visible de longitud de onda por lo que su fotodegradación en ambientes acuáticos naturales se ve obstaculizada. En estos casos el proceso podría ser factible en presencia de fotosensibilizadores.

Fotólisis sensibilizada con Rf

Como se mencionó anteriormente, uno de los agentes utilizados en el proceso de fotólisis sensibilizada, por su potencial acción de fotosensibilización, es la Rf. Un posible esquema de los caminos para el proceso sensibilizado de OT en presencia de Rf es el que se muestra a continuación:



Siendo $k_t = k_r + k_q$

Esquema 4.4: Posibles caminos para el proceso de fotodegradación sensibilizada de Rf en presencia de OT

Este esquema constituye una secuencia de reacciones que ocurren después de la fotooxidación de Rf en presencia de OT como especie que libera electrones. Los productos están representados por P y el oxígeno molecular en estado fundamental como $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$.

Se procedió al estudio de la posible fotodegradación sensibilizada de OT en presencia de Rf en solución. Se realizó la fotólisis aeróbica continua, en mezcla MeOH-

H₂O (1:1, v/v), de OT (40 μM) en presencia de Rf ($A_{445} = 0,43$) y de Rf sola, bajo irradiación con luz visible utilizando 6 diodos emisores de luz azul (LEDs, $\lambda_{\text{máx}}$ 480 nm, corriente polarizada de 30 mA). Se observaron los cambios espectrales, los cuales establecen la posibilidad de una considerable degradación de OT con el tiempo de fotólisis (figura 4.47). Las modificaciones espectrales indican posibles transformaciones de OT y Rf.

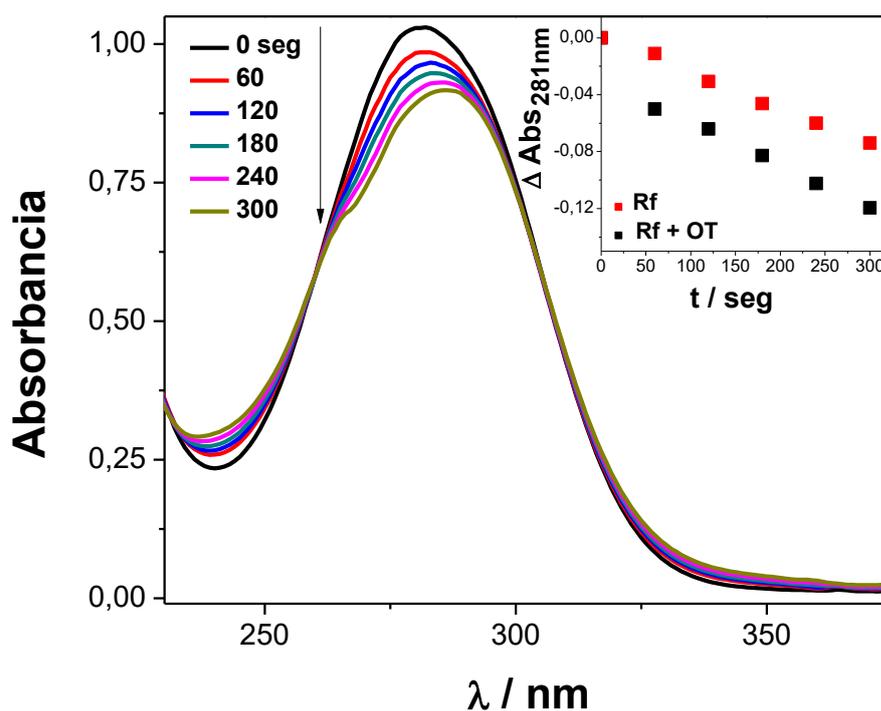


Figura 4.47. Cambios en el espectro de absorción UV-Vis de Rf ($A_{445} = 0,43$) + OT 0,4 mM en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v) vs Rf ($A_{445} = 0,43$). Inset: Variación de la absorbancia a 281 nm para fotólisis de Rf y Rf + OT. Los tiempos indicados en los espectros corresponden a segundos.

En paralelo se realizaron medidas de consumo del oxígeno disuelto por presencia de BZ, para ello se analizaron muestras de Rf sola y Rf en presencia de BZ, ambas en solución acuosa (figura 4.48). Con ambos experimentos se sugieren reacciones en cadenas fotoiniciadas por Rf con la participación de especies electrónicamente excitadas y especies reactivas de oxígeno (ROS) producidas a través de estos estados electrónicos excitados, tal como en muestra en el esquema 4.4.

En paralelo se realizaron medidas de consumo del oxígeno disuelto por presencia de OT, para ello se analizaron muestras de Rf sola y Rf en presencia de OT, ambas en

mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v) (figura 4.48). Con ambos experimentos se sugieren reacciones en cadenas fotoiniciadas por Rf con la participación de especies electrónicamente excitadas y ROS producida a través de estos estados electrónicos excitados.

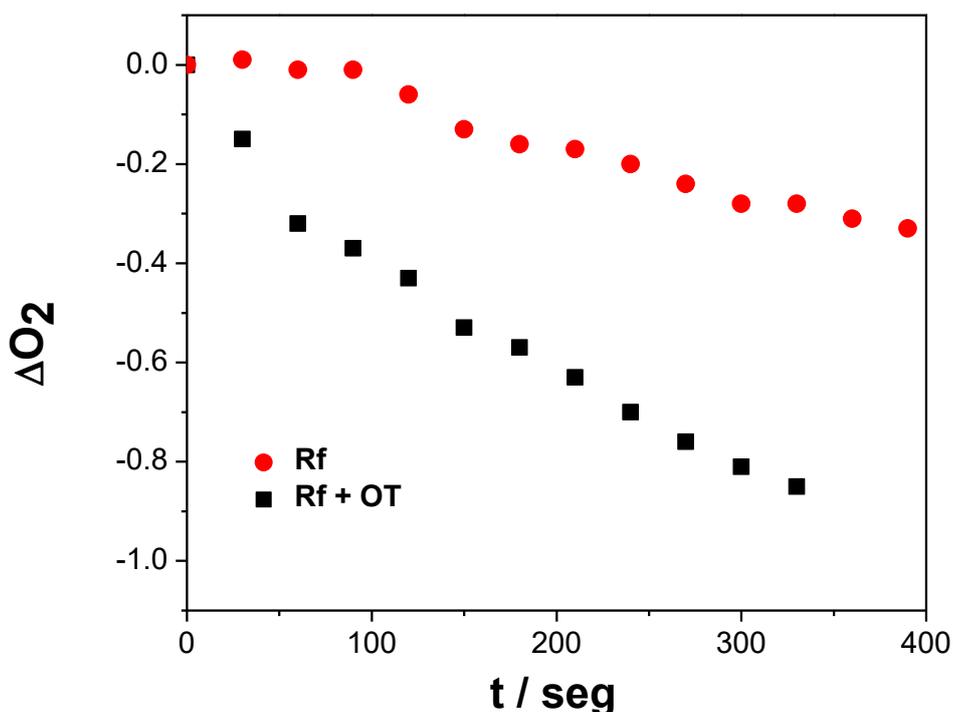


Figura 4.48. Evolución de consumo de oxígeno de Rf ($A_{445} = 0,43$), Rf + OT (0,5 mM) en solución acuosa.

Con el fin de evaluar la participación de ROS en el proceso fotodegradativo se procedió a realizar mediciones de consumo de oxígeno de OT en Rf en ausencia y presencia de los reactivos auxiliares en condiciones aeróbicas de fotoirradiación estacionaria (figura 4.49). Para ello se utilizó una solución de OT (0,50 mM) + Rf $A_{445} = 0,43$ en agua destilada. Las concentraciones de los inhibidores en solución BZ + Rf fueron, [SOD] = 100 nM, [NaN₃] = 2 mM, [CAT] = 1 μg/mL y [MAN] = 10 mM. Las enzimas SOD y CAT producen una disminución de la especie O₂^{•-} y descomposición de H₂O₂ respectivamente, acorde con las Ecuaciones (3.2) y (3.3) mientras que MAN inhibe la especie HO[•] (ecuación (3.4)).

De los resultados experimentales puede observarse que el agregado de OT produce un incremento en la velocidad de consumo de O₂ comparada la solución de Rf solo. En

cuanto al efecto de los inhibidores de las ROS, SOD produce cambios significativos en la velocidad de consumo de O_2 indicado la participación de $O_2^{\bullet-}$ en la degradación de OT.

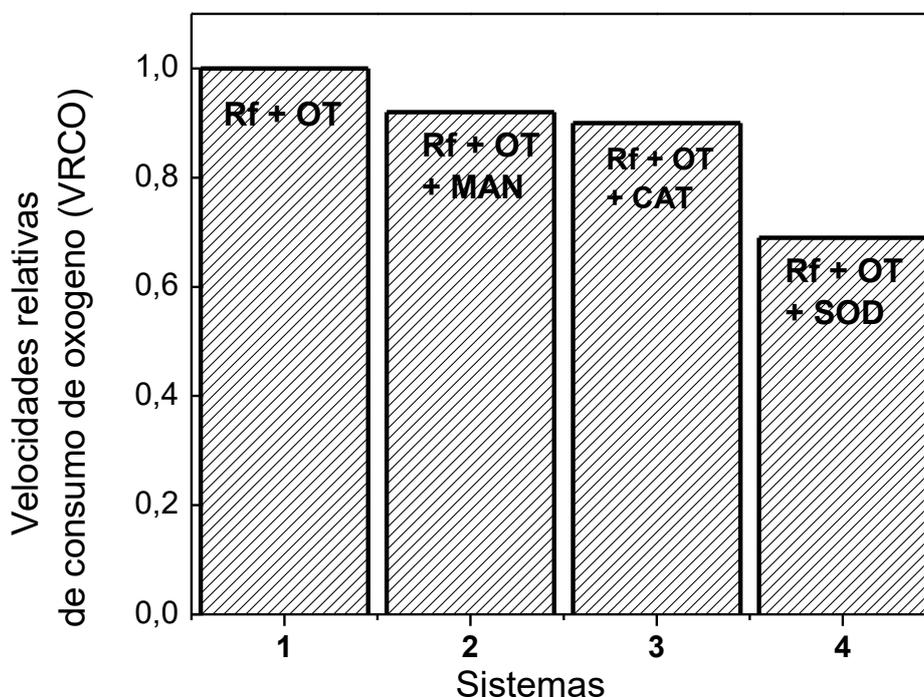


Figura 4.49. Diagrama de barras para las velocidades relativas de consumo de oxígeno (VRCO) de Rf + OT en ausencia y presencia de inhibidores. Todo en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v).

Para evaluar la interacción de OT con el estado electrónico excitado singlete de Rf en el proceso degradativo ($^1Rf^*$), se procedió a la adición de diferentes concentraciones de OT a una solución de Rf ($A_{445} = 0,09$) en MeOH-H₂O (1:1, v/v) y al monitoreo de la intensidad de fluorescencia estacionaria. En la figura 4.50 se puede observar la gráfica de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia estacionaria de Rf por OT, donde se establece que OT produce una disminución en la intensidad de emisión estacionaria de Rf a 521 nm sin cambiar la forma del su espectro de emisión. La constante experimental de velocidad de desactivación, 1k_q , fue de $(3 \pm 0,15) \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$. Este valor es comparable al valor obtenido para BZ y los valores de la literatura para la constante de velocidad de desactivación del $^3Rf^*$ por aminas $\approx 10 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ [123].

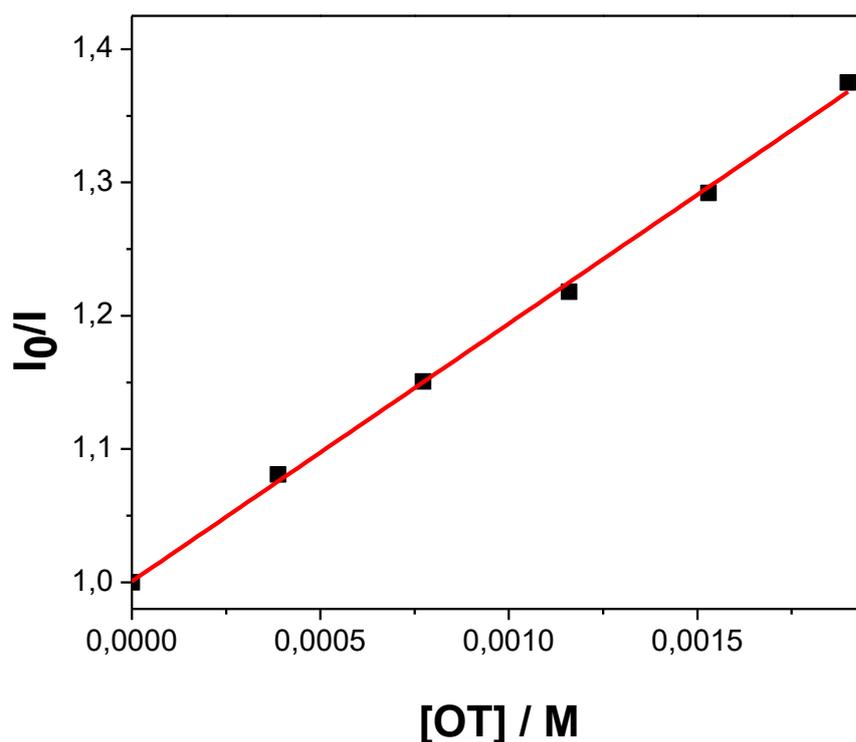


Figura 4.50. Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de $^1\text{Rf}^*$ ($A_{445} = 0,09$) por OT en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v).

Con el fin de dilucidar la participación de estado electrónico excitado triplete de Rf en presencia de OT, se adicionó la misma a una solución en atmósfera de Ar de Rf ($A_{355} = 0,53$) en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v) y se realizaron medidas de láser flash fotólisis. La señal de absorbancia a 670 nm muestra una disminución nítida del tiempo de vida de $^3\text{Rf}^*$ en presencia de concentraciones crecientes de OT en intervalos de concentración sub-mM. Este hecho sugiere la ocurrencia de una interacción entre OT y las especies electrónicamente excitadas de vida larga de Rf. El valor obtenido para la constante de velocidad bimolecular es del orden difusional, $^3k_q = (3,4 \pm 0,4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (figura 4.51).

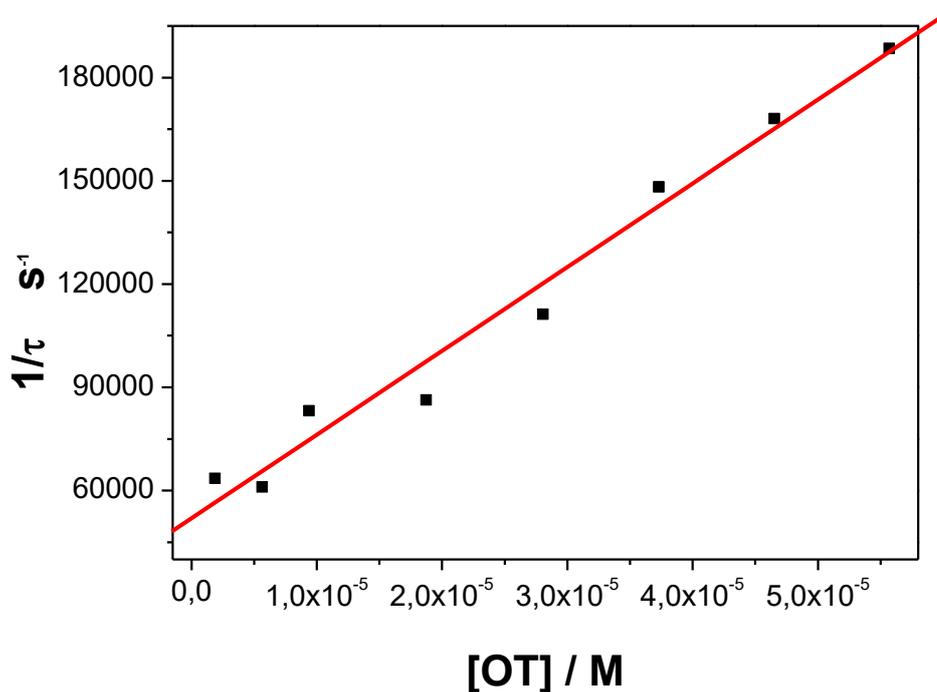


Figura 4.51. Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de ${}^3\text{Rf}^*$ por OT en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v).

El espectro de absorción de especies transientes de una solución de Rf fue ajustado usando la ecuación (3.11) y un solo valor de tiempo de vida ($\tau_1 = 24,5 \mu\text{s}$, figura 4.52 A). A partir de los datos del ajuste global, el decaimiento asociado a τ_1 es coincidente con el espectro del ${}^3\text{Rf}^*$ [116], la especie transiente ${}^3\text{Rf}^*$ generada con el pulso láser, presenta una banda de absorción con un máximo en 710 nm. Esta banda de absorción se puede observar claramente en el caso de Rf sola. Por otro lado, el mejor ajuste para una solución de Rf + OT se obtuvo con 2 tiempos de vidas ($\tau_1 = 44 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 350 \mu\text{s}$). En ambos casos, la banda centrada en 710 nm desaparece nítidamente y aparecen dos bandas, una centrada a 460 nm y otra que empieza a crecer a 650 nm. Estos espectros son coincidentes con el reportado para las especies transitorias de OT generadas por radiólisis de pulso (ver figura 4.53) donde se pueden ver claramente tres bandas, una se atribuyen al radical catión de la OT (445 nm) y las otras al radical anilino de la OT (375 y 625 nm) [119,120].

Se ha encontrado de bibliografía [129] un valor bajo de potencial de ionización ($\approx 7.5 \text{ eV}$) para el caso de estudio, por lo cual se procedió a la determinación de la energía libre de Gibbs para la reacción de transferencia electrónica fotoinducida, según el método descrito anteriormente (sección 3.3.8) y tras valores de $E^0 (\text{OT}/\text{OT}^+) = 0,79 \text{ V vs ENH}$

[130,131], $E^0(\text{Rf/Rf}^-) = -0,80 \text{ V}$, $w(\text{OT}^+ \text{Rf}^-) - w(\text{OT Rf}) = -0,06 \text{ V}$ [119] y $\Delta E_{0,0} = 2,17 \text{ eV}$, lo cual da un valor de $\Delta_{\text{ETG}} -0,50 \text{ eV}$, indicando que la reacción es termodinámicamente favorable.

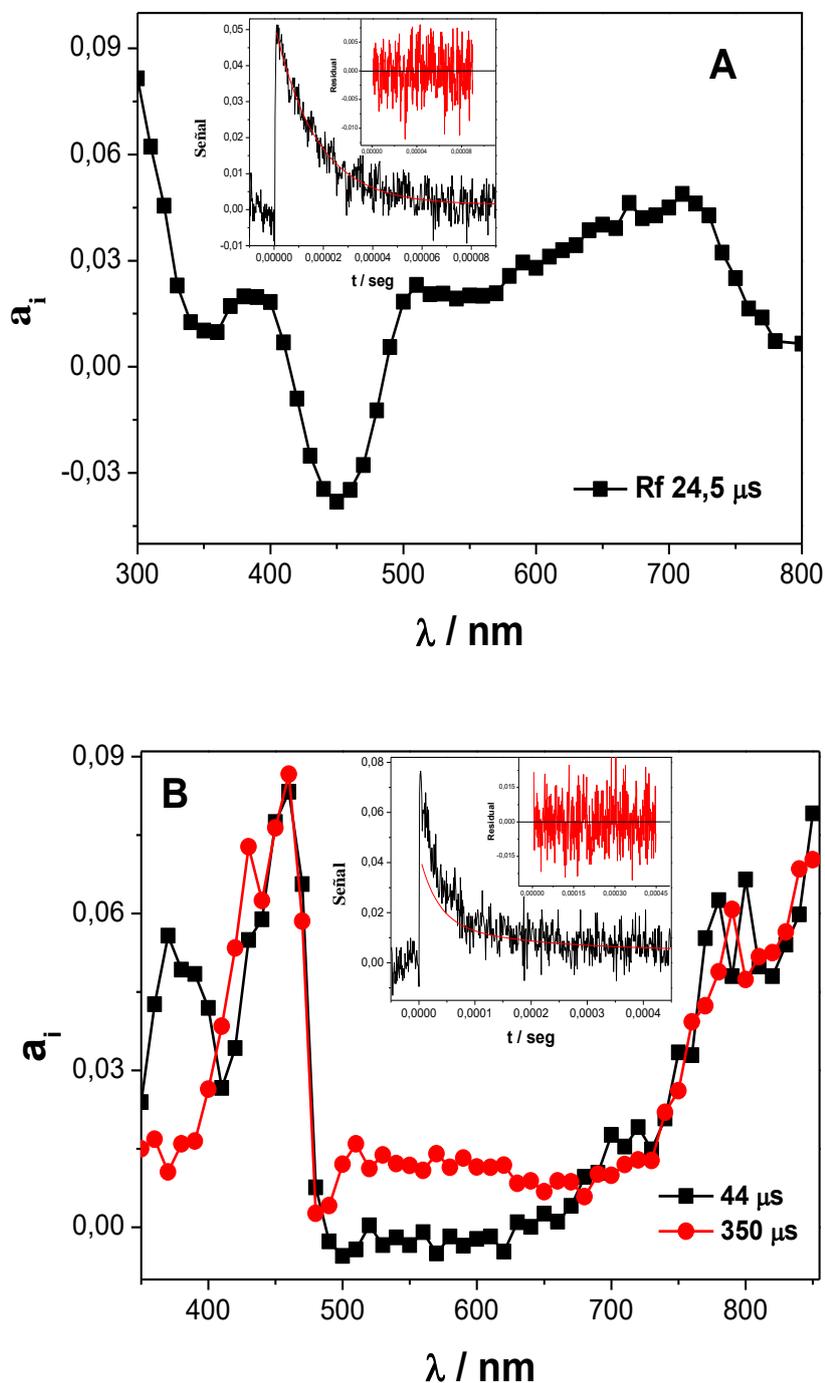


Figura 4.52. Espectros asociados para cada tiempo de vida obtenidos en soluciones acuosas saturadas con Ar. (A) solución de Rf (■): $\tau_1 = 24,5 \mu\text{s}$. Inset. Decaimiento de señal y residual a 670 nm. (B) solución de Rf + OT: (■) $\tau_1 = 44,0 \mu\text{s}$; (●) $\tau_2 = 350 \mu\text{s}$. Inset. Decaimiento de señal y residual a 350 nm.

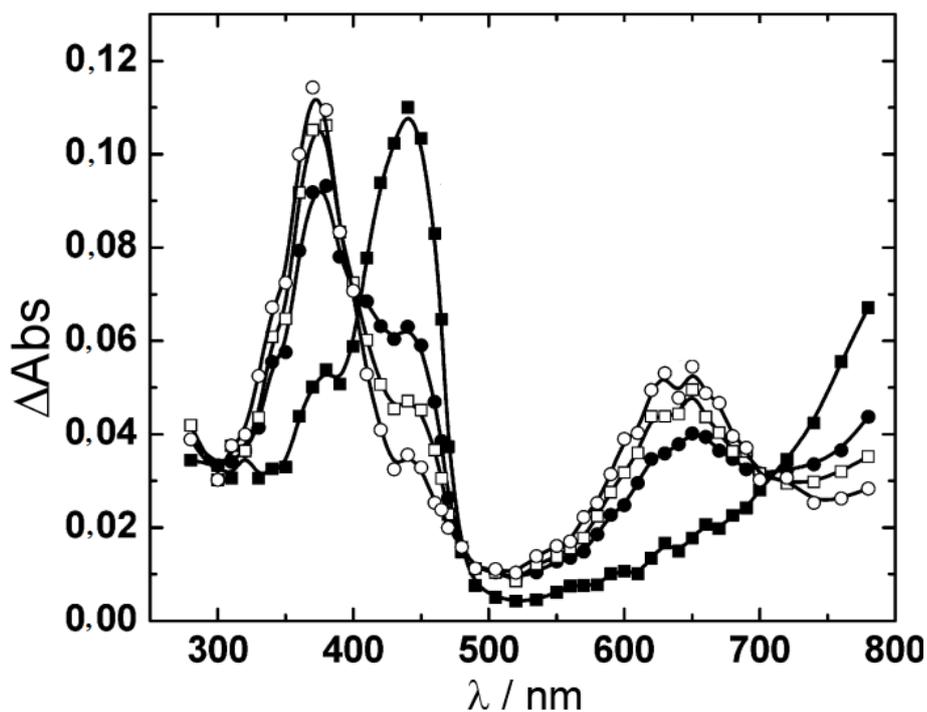


Figura 4.53. Espectro de absorción del transiente de OT $1 \times 10^{-2} M$ en $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ en aire: (■) $2,5 \mu\text{s}$, (●) $20 \mu\text{s}$, (□) $40 \mu\text{s}$, y (○) $80 \mu\text{s}$. Reproducido de J. A. Jacob, S. Naumov, N. Biswas, T. Mukherjee, and S. Kapoor et al.[119]

Fotólisis sensibilizada con RB

Al igual que en BZ, para percibir la participación del $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ en el proceso de fotodegradación, se utilizó RB. Este colorante genera $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ con un rendimiento cuántico (Φ_Δ) de 0,81 en MeOH [121]. Se analizaron los cambios espectrales de una solución OT (0,4 mM) + RB ($A_{550} = 0,49$) en mezcla MeOH- H_2O (1:1, v/v) bajo irradiación con luz visible correspondiente a la interacción OT-RB (figura 4.54).

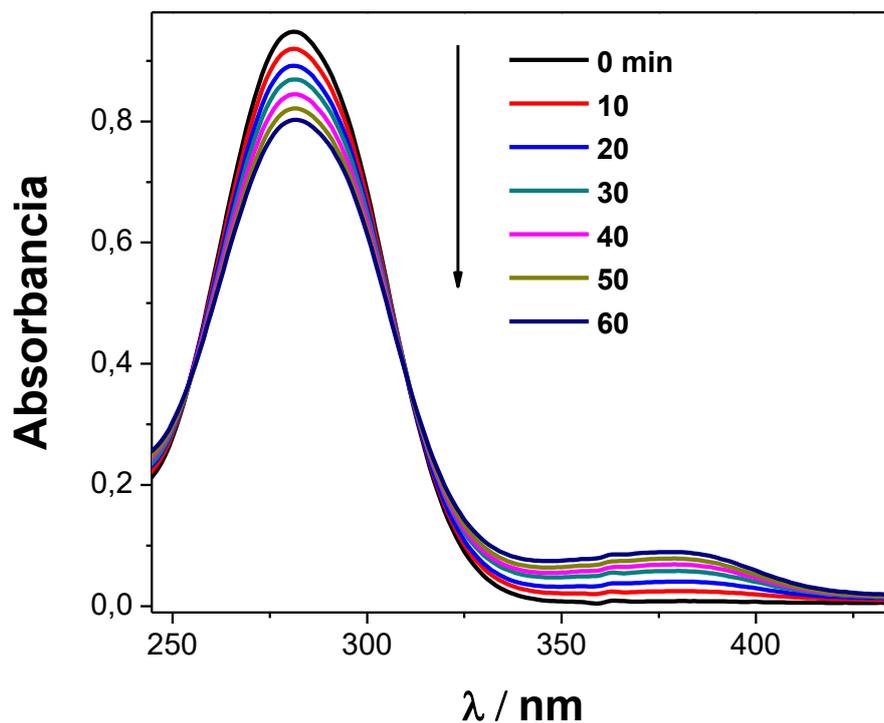


Figura 4.54. Cambio en el espectro de absorción UV-Vis de RB $A_{550} = 0,49$ + OT ($48\mu\text{M}$) vs RB ($A_{550} = 0,49$) en mezcla MeOH- H_2O (1:1, v/v) a diferentes tiempos de irradiación.

Se determinó la constante global de desactivación del oxígeno singlete por OT (k_t), a través de experimentos de TRPD, midiendo la emisión de fosforescencia de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en el IR-cercano (1270 nm), de solución de RB ($A_{550} = 0,41$) en presencia de diferentes concentraciones de OT en mezcla MeOD- D_2O (1:1, v/v) (figura 4.55). El valor de la constante experimental obtenida fue de $(2,2 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

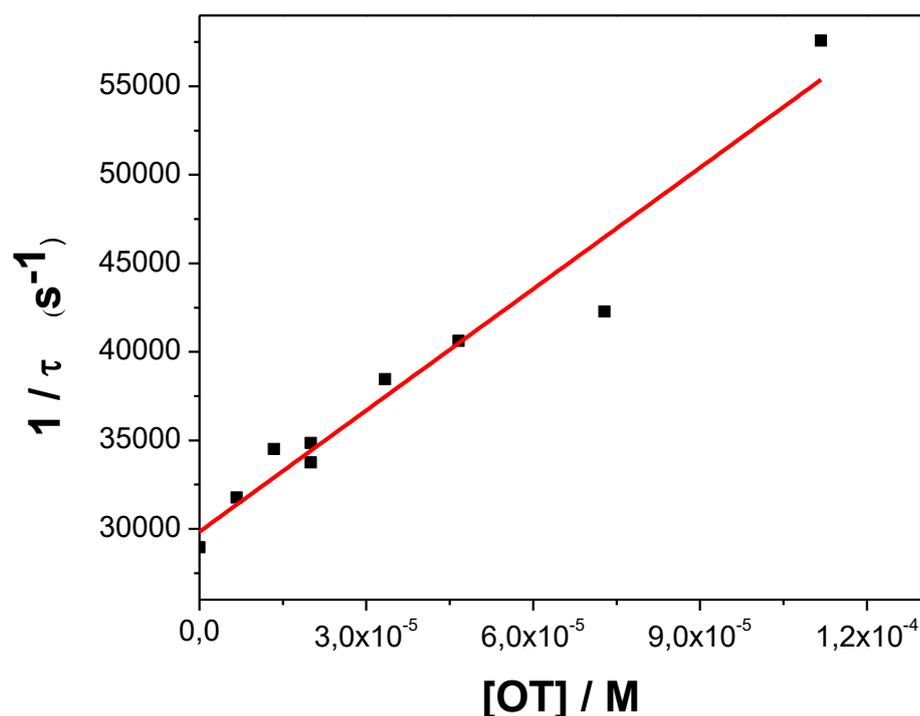


Figura 4.55. Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ por OT. Sensibilizado por RB, $A_{550} = 0,41$

Debido a que la interacción $O_2(^1\Delta_g)$ -OT puede ser de naturaleza física y/o química (reactiva), Ecuaciones 4.48 y 4.49 respectivamente. Se determinó la constante de velocidad, k_r , realizando medidas de consumo de oxígeno de una solución de OT (0,57 mM) + RB ($A_{550} = 0,5$) en agua destilada fotoirradiando a diferentes tiempos con luz visible simulada, utilizando LEDs de color verde, hasta un 10% de conversión (figura 4.56). La constante de velocidad para el decaimiento reactivo del $O_2(^1\Delta_g)$ se estableció utilizando el método comparativo de Scully y Hoigné. El valor de dicha constante para la sustancia referencia furfuril alcohol (FFA) fue $6,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [132] y el obtenido para la desactivación reactiva, $k_r = (1,30 \pm 0,07) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

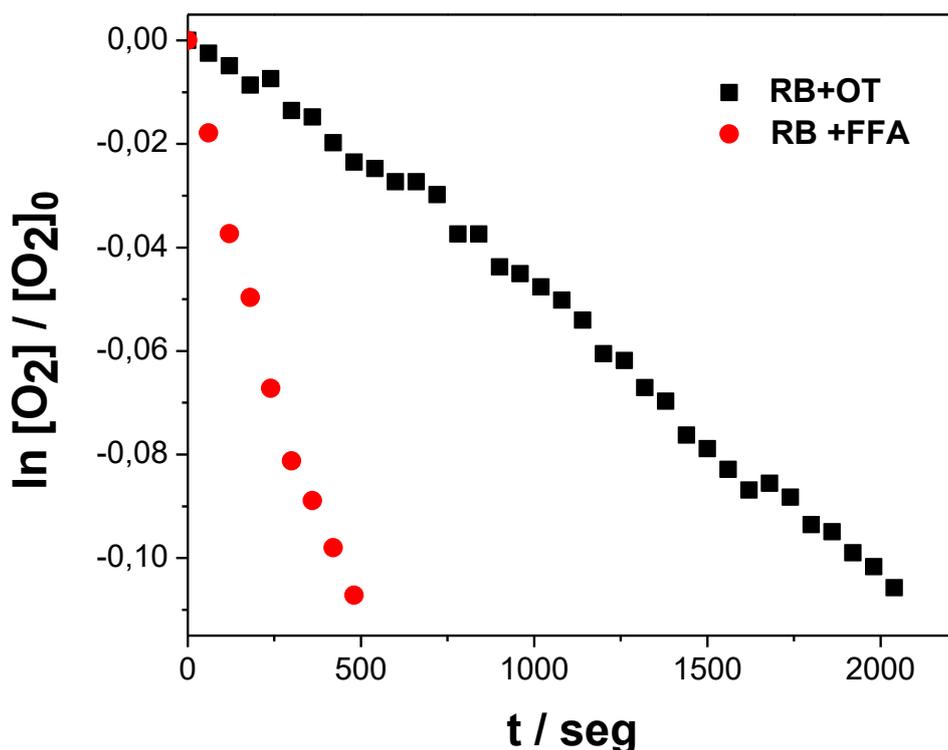


Figura 4.56. Gráficos de primer orden para el consumo de oxígeno en la fotooxidación sensibilizada OT 0,5 mM y FFA 0,53 mM en mezcla MeOH-H₂O (1:1, v/v). RB ($A_{550} = 0,4$) como sensibilizador.

Compuesto	$^1k_q 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$	$^3k_q 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$	$k_t 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$	$k_r 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$	k_r/k_t	$VRCO_{Rf}$	$VRCO_{RB}$
O-tolidina (OT)	$3,0 \pm 0,15$	$2,4 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,07$	0,06	0,32	0,15

Tabla 4.7. Resumen de las constantes de velocidad, relación k_r / k_t y velocidades relativas de consumo de oxígeno usando Rf ($VRCO_{Rf}$) y RB ($VRCO_{RB}$), comparada con anilina, de los procesos fotodegradativos de OT

Discusiones particulares proceso sensibilizado de OT

En la Tabla 4.7 se encuentran resumidas las constantes de reacción de OT con los estados electrónicamente excitados de Rf. Las experiencias realizadas demostraron que al igual que la BZ, la irradiación con luz visible de una solución de Rf con OT produce la

degradación este compuesto. Esto puede deberse a la interacción de OT con los estados excitados de Rf o con las ROS generadas por Rf*. La OT desactiva al $O_2(^1\Delta_g)$ con una eficiencia de fotooxidación (k_r/k_t) $\sim 0,06$, lo cual es 20 veces mayor al valor obtenido para BZ, e indica que la mayor parte de la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ procede a través de un camino físico aunque es 16 veces más reactiva que BZ, por lo tanto en condiciones típicas de fotooxidación sensibilizada por RB este mecanismo contribuiría de forma minoritaria a la degradación de OT.

De las mediciones de desactivación de fluorescencia de $^1Rf^*$ por OT se obtuvo una constante de $3,3 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, la cual se encuentra cercana al límite difusional comparada con los valores reportados para constantes de velocidad de desactivación de $^1Rf^*$ por aminas. En este caso, para una concentración de 0,5 mM de OT (concentración típica utilizada en las experiencias de fotólisis estacionaria), se desactiva solo el 5% de los estados excitados por lo que la degradación proveniente del $^1Rf^*$ no se puede considerar como la principal vía de reacción. De las experiencias de láser flash fotólisis se observó que la OT desactiva al $^3Rf^*$ con una constante de $2,4 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ también próxima al límite difusional. Para una concentración de 0,5 mM de OT, se produce un 95% de desactivación del $^3Rf^*$. El espectro del transiente de una solución de Rf + OT mostró que el proceso de desactivación del $^3Rf^*$ ocurre a través de una reacción de transferencia electrónica desde la OT al $^3Rf^*$.

Las experiencias de consumo de O_2 en presencia y ausencia de SOD (figura 4.49) indican que el $O_2^{\bullet-}$ reacciona con OT para dar productos de acuerdo a la ecuación (4.42) del esquema 4.4.

4.4.3. Comparación de la eficiencia de fotooxidación de OT con contaminantes modelo fenol (PH) y anilina (AN)

Al igual que BZ, la oxidación fotosensibilizada de OT ocurre vía ROS. Entonces se puede determinar su velocidad de consumo de oxígeno y compararla con las velocidades de AN y PH a fin de realizar una medida cuantitativa de las velocidades de fotodegradación.

De los resultados de la desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$ y de inhibición de ROS por reactivos específicos, como SOD, se obtiene que OT sería oxidada por $O_2(^1\Delta_g)$, ($k_r = 1,3 \times$

$10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) por lo que su degradación, en el proceso fotosensibilizado por Rf se debe a una combinación de procesos mediados por el mismo $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y además por $\text{O}_2^{\bullet-}$.

En la figura 4.57 se observa que la velocidad de consumo de oxígeno de OT, relativa a los contaminantes PH y AN, disminuye en un factor aproximado a 3.

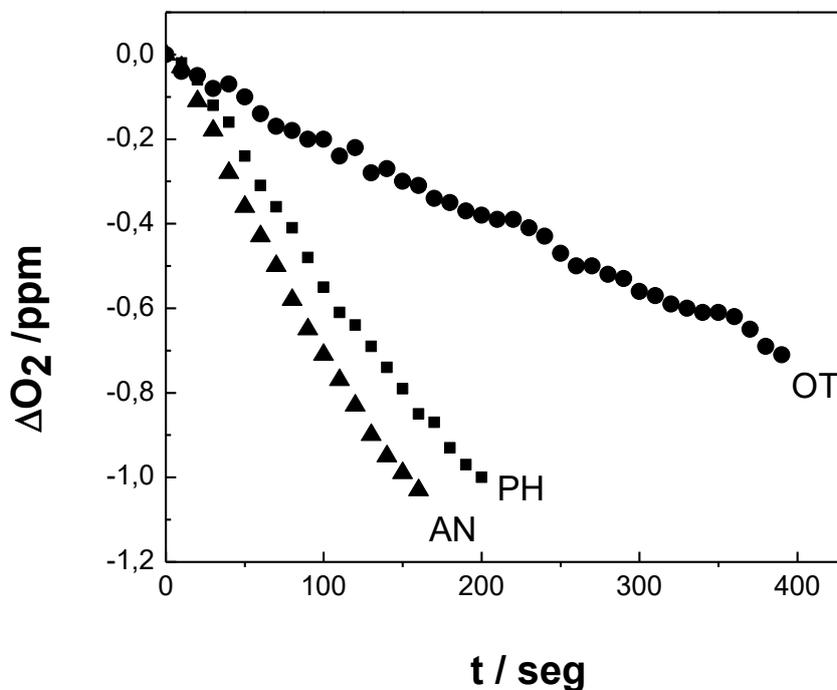


Figura 4.57. Medidas de consumo de oxígeno de (●) OT 0,5 mM en Rf; (■) PH 0,5 mM e Rf; (▲) AN 0,5 mM en Rf. Rf $A_{445} = 0,49$. Soluciones preparadas en agua destilada.

Cuando el proceso es sensibilizado con RB, según indica la figura 4.58, OT presenta un consumo de oxígeno se mantiene bajo respecto de AN, pero que supera la inhibición producida en PH.

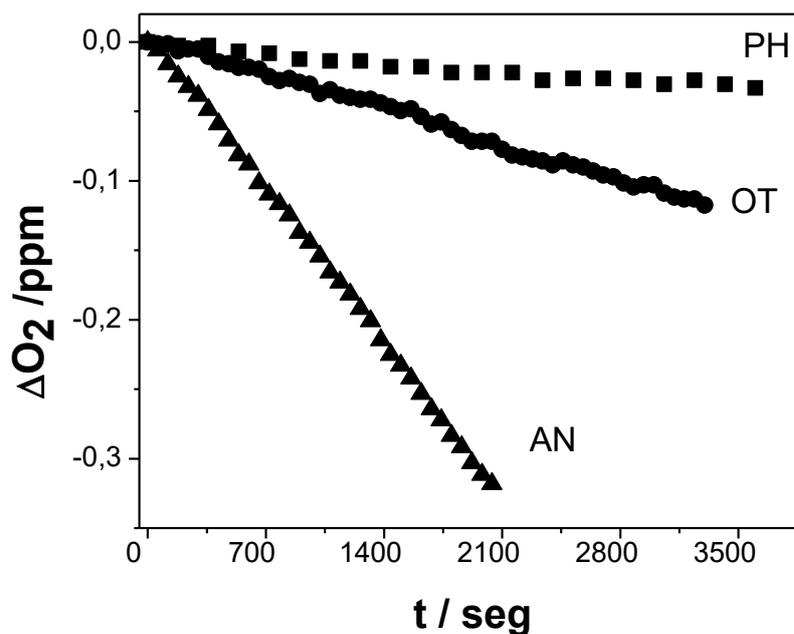


Figura 4.58. Medidas de consumo de oxígeno de (▲) AN 0,5 mM en RB; (●) OT 0,5 mM en RB; (■) PH 0,5 mM en RB, en RB $A_{545} = 0,45$.

4.4.4. Reacción de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistida

Optimización de los reactivos Fenton

Se realizaron medidas experimentales de determinación de porcentaje de cambio de absorbancia seguidas por espectroscopía UV-Vis en muestras de OT de absorbancia cercana a 0,9 (aprox. 40 μM) a pH 3, se monitorearon los cambios espectrales en la banda de los 255 nm de longitud de onda (figura 4.59). La Tabla 4.8 muestra los valores obtenidos de % de cambio de absorbancia de OT en solución acuosa luego de 60 min de reacción. Para una concentración intermedia de Fe(II) (58 μM), el porcentaje de degradación aumenta con las concentraciones de H_2O_2 de 4,8 y 9,8 mM (*) y luego decrece con un aumento en la concentración de H_2O_2 . Si bien, para una concentración de H_2O_2 de 4,8 mM, OT presenta un % de cambio de absorbancia mayor que para 9,8 mM, como la variación no es amplia, se utilizan los parámetros del experimento 2 para poder evaluar todos los compuestos en las mismas condiciones.

N° Experimento	[Fe(II)] (μM)	[H ₂ O ₂] (mM)	% cambio de absorbancia
1	58	4,8	38
2*	58	9,8	33
3	58	19,2	1
4	100	9,8	33
5	14	9,8	0

Tabla 4.8. Determinación de las condiciones óptimas experimentales para la reacción de Fenton de OT (40 μM).

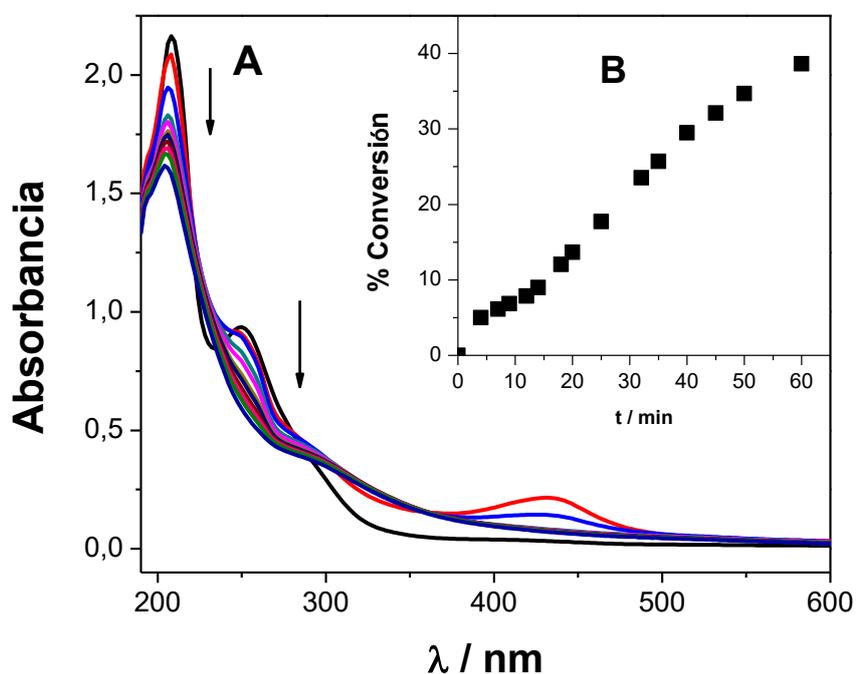


Figura 4.59. Variación espectral (A) y en el porcentaje de degradación (B) de [OT]: 40 μM, [Fe(II)]: 58 μM y [H₂O₂]: 9,8 mM, para la reacción de Fenton a diferentes tiempos.

En la figura 4.59 se muestran los espectros de absorción del proceso de Fenton de OT en condiciones óptimas, en él se observa que mientras OT desaparece continuamente se observa la formación de un producto a 440 nm que luego de 10 min de irradiación comienza a desaparecer.

Reacción Fenton de OT

Con los datos óptimos anteriores se procedió al análisis de la reacción de Fenton donde, una muestra de OT $2,5 \times 10^{-4}$ M se introdujo en un reactor con agitación continua,

en ausencia de luz y tomando alícuotas a distintos tiempos. El ajuste del pH se realizó a 3 con ácido perclórico y las cantidades de H_2O_2 y sal de hierro fueron 10 mM y 47 μM respectivamente.

De las muestras obtenidas se realizaron medidas de % cambio de absorbancia seguidas por espectroscopía UV-Vis, monitoreando los cambios de absorción de OT en la banda de 255 nm, y medidas de COT tal como se puede observar en la figura 4.60. Dichas medidas se analizaron hasta 30 minutos de reacción y se reportaron cambios del 15% de cambio de absorbancia y 17% de mineralización.

Durante el transcurso del análisis se observó un cambio de coloración en la solución de OT luego de la incorporación de los reactivos de Fenton a la solución, situación similar a la ocurrida con BZ. Entonces se planteó la hipótesis de formación de complejo OT-Fe(II) u OT-Fe(III).

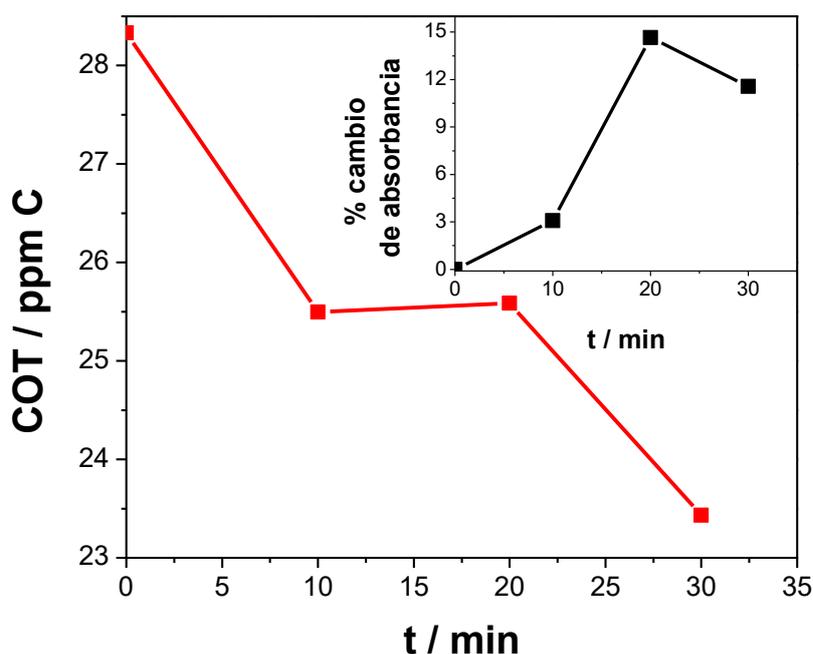
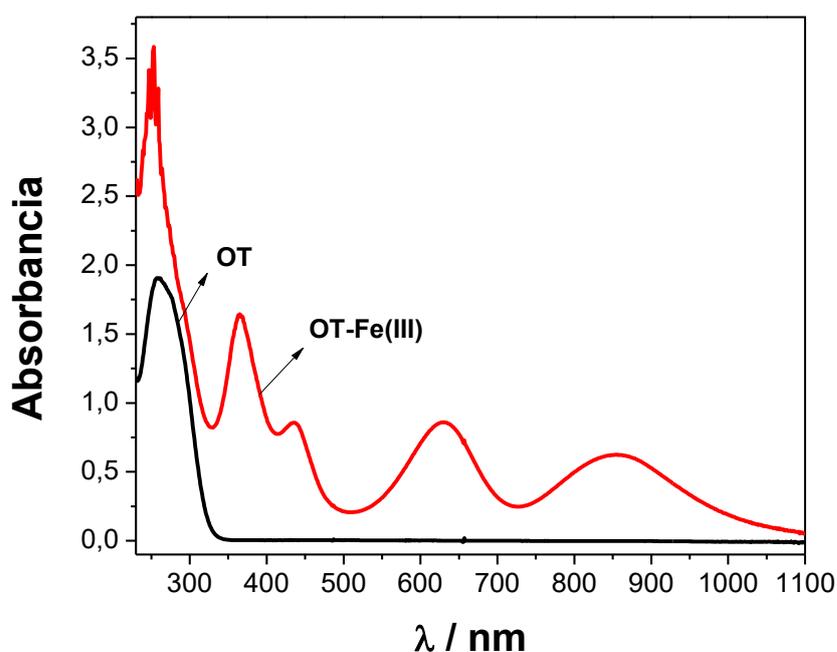


Figura 4.60. Variación del COT de OT. Inset, Variación en el porcentaje de cambio de absorbancia de OT, para la reacción de Fenton. Condiciones: $[OT]_0: 2,5 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 46 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$.

Formación de complejo OT-Fe(III)

Al igual que en el caso de BZ, se realizaron medidas espectrofotométricas para identificar la posible formación de complejo entre OT-Fe(II) u OT-Fe(III). En la figura 4.61 A se muestran los espectros de absorción del ligando (OT) y del posible complejo OT-Fe(III). El complejo colorimétrico OT-Fe(III) presenta máximos de absorción a 364, 424, 608 y 824 nm, longitudes de onda en las cuales el ligando no absorbe. En caso del Fe(II) no se observaron cambios espectrales por lo que no se estaría formando el complejo entre OT e Fe(II).

Por el método de variaciones continuas de Job [128], se pudo identificar la estequiometría del posible complejo formado entre el catión Fe^{3+} y el ligando (OT) donde, según el gráfico de Job (figura 4.61 B), se alcanza un máximo para una fracción molar de 0,5 confirmando una relación molar entre OT e Fe(III) en el complejo de 1:1, independientemente de la longitud de ondas analizada. En este caso, la constante de estabilidad del complejo, $\log K$ para la formación de complejo OT- Fe^{3+} fue de $4,4 \pm 0,2$. Para dicho proceso se propone la ecuación (4.51):



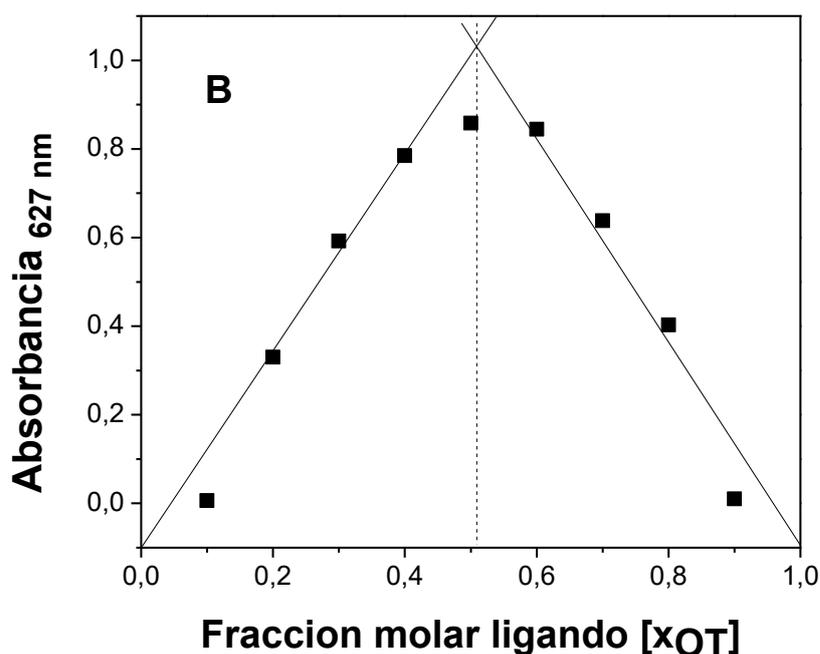


Figura 4.61. A: Espectro de absorción del ligando (OT) y del complejo OT-Fe(III) en solución acuosa pH 3 1×10^{-3} M. B: Curva de Job para soluciones equimolares del complejo OT-Fe(III) en solución acuosa a pH 3.

Reacción foto-Fenton de OT

Luego del análisis de la reacción de Fenton se continuó con el proceso de foto-Fenton analizando una muestra de OT $2,5 \times 10^{-4}$ M en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos de Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$), pero sometiéndola a irradiación continua utilizando 8 lámparas UV de emisión a los 364 nm. Se tomaron alícuotas a distintos tiempos de irradiación y se realizaron seguimientos del % cambios de absorbancia por espectroscopía UV-Vis y HPLC, y medidas de COT.

Para verificar la ausencia o participación de fotólisis directa se llevó a cabo la experiencia irradiando una muestra OT $2,5 \times 10^{-4}$ M.

De los cromatogramas mostrados en la figura 4.64 se puede observar que, al adicionar los reactivos de Fenton, aparecen diversos picos a distintos tiempos de retención, $t_{r1} = 3,40 \text{ min}$; $t_{r2} = 4,5 \text{ min}$; $t_{r3} = 5,70 \text{ min}$; $t_{r4} = 11 \text{ min}$; y coloración en la solución de OT. Al igual que en el caso de BZ, podría atribuirse la hipótesis de formación del complejo OT-Fe(III) con un pico máximo en el $t_{r(\text{OT-Fe(III)})} = 5,70 \text{ min}$. Para poder analizar el mismo se utilizaron los cromatogramas del inset de esta figura donde se pudo observar que el pico

de área correspondiente a una solución incolora de BZ 2×10^{-4} M presenta un $tr_{(OT)} = 20$ min y que para una solución de Fe(III) $50 \mu\text{M}$ + BZ 2×10^{-4} M el pico a $tr_{(OT-Fe(III))} = 5,70$ min, atribuible al complejo formado por OT-Fe(III). Debido a que OT se encuentra en exceso con respecto de Fe(III), debería observarse la degradación del remanente de OT no acomplejado a un $tr = 20$ min, caso que no ocurrió.

Los cambios $[OT]/[OT]_0$ medidos por HPLC en función del tiempo de irradiación alcanzaron un valor de conversión de 95% en 300 minutos para el complejo BZ-Fe(III) evaluado en $tr_{(OT-Fe(III))} = 5,70$ min (figura 4.41).

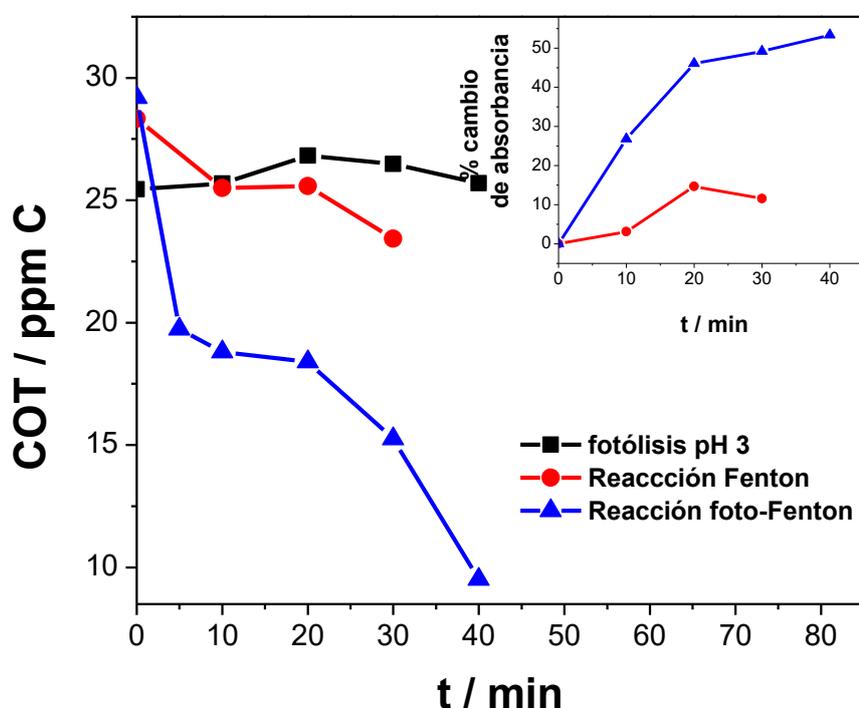


Figura 4.62. Variación del COT de OT. Inset, Variación en el porcentaje de degradación OT, para la reacción de Fenton, foto-Fenton y fotólisis directa a pH 3. Condiciones: $[OT]_0: 2,5 \times 10^{-4}$ M, $[Fe(II)]_0: 46 \mu\text{M}$ y $[H_2O_2]_0: 10 \text{ mM}$

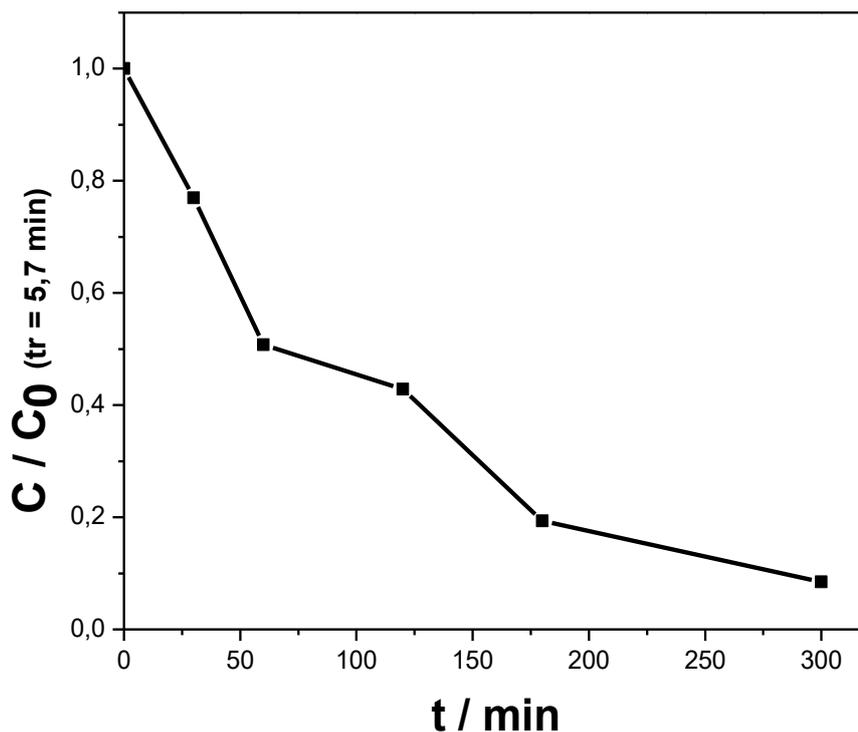


Figura 4.63. Variación en la concentración de OT por foto-Fenton, seguido por HPLC, en función del tiempo de irradiación. $[BZ]_0: 2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 46 \mu M$, y $[H_2O_2]_0: 10 mM$.

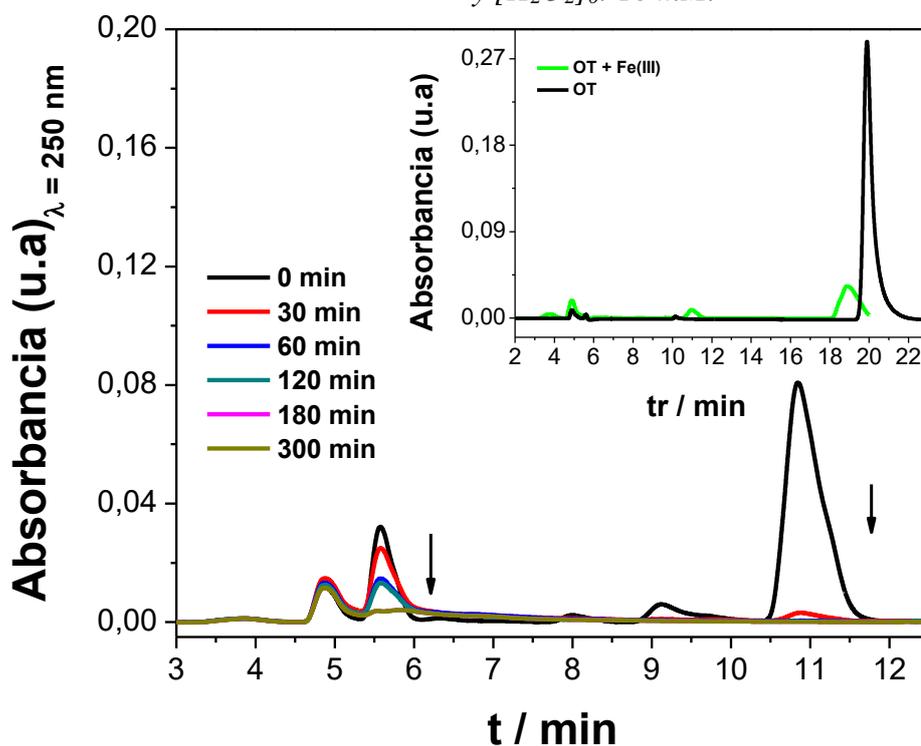
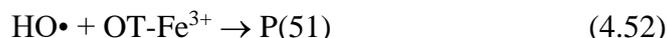


Figura 4.64. Degradación de OT por foto-fenton: Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. $[OT]_0: 2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 46 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$. Inset. Cromatogramas de OT con la adición de Fe(III).

El mecanismo propuesto para las reacciones de Fenton y foto Fenton comprende las ecuaciones (4.1)-(4.7) con la adición de la ecuación (4.52):



Los resultados indican que no se observaron cambios significativos en la concentración de OT y en el análisis de COT por fotólisis directa. Comparando los tres procesos, el foto-Fenton logra una mayor velocidad de degradación de OT con un porcentaje de cambio de absorción de hasta un 55% en 40 minutos seguida de manera espectrofotométrica. Según las medidas analíticas por HPLC la conversión llega a un 95% luego de 300 minutos de reacción. El análisis de COT muestra que se alcanza un grado de mineralización elevado, pero no similar al de conversión en ese tiempo, probablemente porque se puede lograr la mineralización de los productos de degradación de OT.

Reacción foto-Fenton asistida con oxalato de OT

Para estudiar el efecto de asistir la reacción de foto-Fenton con ácido oxálico, de forma tal que forme un complejo con el Fe(II) denominado ferrioxalato, capaz de absorber luz en la región visible del espectro electromagnético, se procedió a la fotólisis de una muestra de OT 2×10^{-4} M a la cual se le adicionó Fe(II) 51 μM , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 45 μM y H_2O_2 19 mM, valores tomados del estudio de variables óptimas para el RC. El análisis de la variación en la concentración de OT en función del tiempo fue monitoreado por HPLC observando el pico área a $\text{tr}_{(\text{OT})} = 11$ min.

De los cromatogramas mostrados en la figura 4.66 se puede observar que, al adicionar los reactivos de Fenton y el oxalato, aparecen diversos picos a distintos tiempos de retención, $\text{tr}_1 = 4,70$ min y $\text{tr}_2 = 5,10$ min, superpuestos; $\text{tr}_3 = 5,70$ min y $\text{tr}_4 = 5,90$ min, superpuestos; $\text{tr}_5 = 7,9$ min; $\text{tr}_6 = 9,20$ min; $\text{tr}_7 = 9,70$ min; $\text{tr}_8 = 10,80$ min y $\text{tr}_9 = 11$ min, superpuestos, y $\text{tr}_{10} = 11,70$ min. Los picos con tr_1 al tr_4 aumentan su intensidad con el tiempo de fotólisis, mientras que los de tr_5 al tr_{10} disminuyen con el tiempo hasta desaparecer luego de 180 minutos de irradiación. Es importante discutir que los picos de $\text{tr}_1 - \text{tr}_{10}$ corresponden a los complejos formados entre Fe-oxalato, OT-oxalato u OT-Fe(III).

Los cambios de $[\text{BZ}]/[\text{BZ}]_0$ en función del tiempo de irradiación obtenidos de los cronogramas a un $\text{tr} = 11$ min, muestran que se alcanza un 100% de conversión de OT en 180 min (figura 4.65).

El esquema 4.5 muestra las reacciones que entran en juego en el proceso de foto-Fenton asistido con oxalato

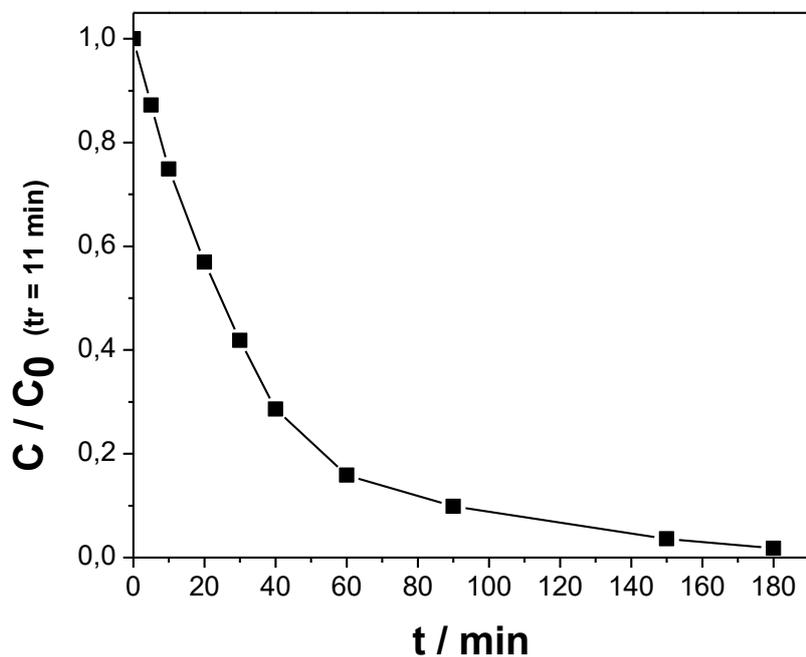


Figura 4.65. Variación en la concentración de OT por foto-Fenton asistida con oxalato, seguido por HPLC, en función del tiempo de irradiación. $[BZ]_0: 2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 46 \mu M$, $[H_2C_2O_4]_0: 45 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$.

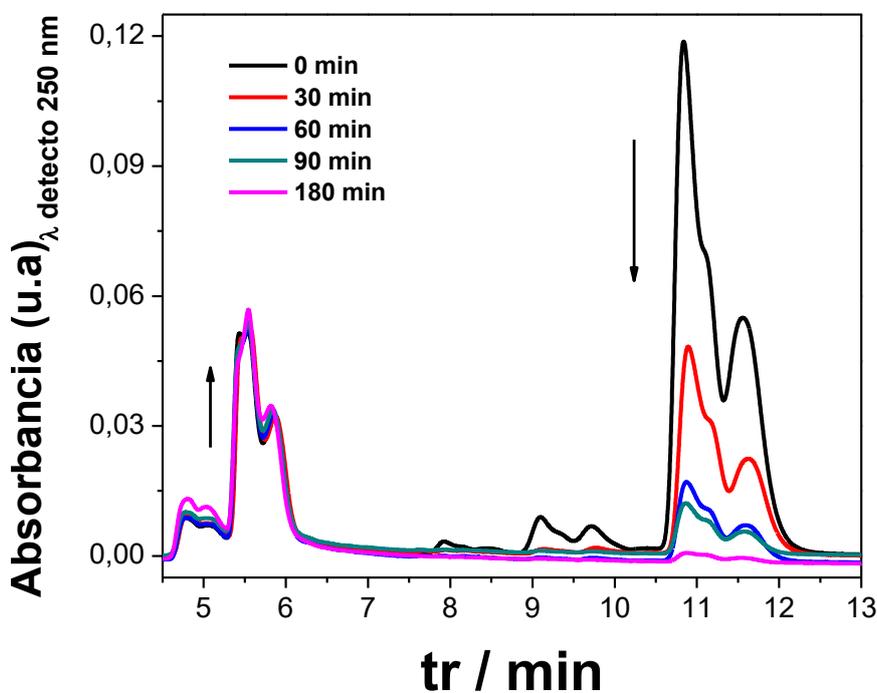


Figura 4.66 Degradación de OT por foto-Fenton asistido con oxalato. Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis. $[OT]_0: 2 \times 10^{-4} M$, $[Fe(II)]_0: 51 \mu M$ y $[H_2O_2]_0: 10 mM$ y $[H_2C_2O_4]: 45 \mu M$.



Esquema 4.5: Posibles reacciones que se adicionan al mecanismo de degradación de OT mediante foto-Fenton asistido con oxalato.

Discusiones particulares de los procesos Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton de OT asistido con oxalato

Del proceso Fenton, los resultados indican que, tras medidas espectrofotométricas, el cambio de absorción de OT alcanza solo 15% y el grado de mineralización un 17%, luego de 30 minutos de reacción. Para el caso de foto-Fenton el cambio de absorción seguida por espectrofotometría es cercana al 55% y el grado de mineralización 70% en 40 min. De medidas analíticas por HPLC, la conversión o degradación de OT llega casi a un 95% luego de 300 minutos de reacción. Con respecto a la fotólisis directa de OT, ésta no presenta una participación significativa en el sistema de irradiación, esto debido a que no presenta una absorbancia significativa a los 364 nm.

Durante el proceso de foto-Fenton asistida con oxalato, las medidas de HPLC muestran que, tras 180 minutos de reacción, se logra una degradación total de OT indicando que el mismo es altamente eficiente, ya que disminuye el tiempo de fotólisis para lograr una eficiencia elevada y presentar la ventaja de poder utilizar radiación solar como fuente de energía.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la presente investigación, y que han sido discutidos en el capítulo anterior, pueden establecerse las siguientes conclusiones:

Tras los procesos de fotodegradación sensibiliza

1. RC y B4B se degradan por fotólisis sensibilizada por Rf. Sin embargo no se pudieron hacer estudios cinéticos detallados debido a la superposición de las bandas de absorción de los colorantes.
2. BZ y OT, en presencia de Rf y bajo irradiación con luz visible, interactúan con los estados electrónicamente excitado de de Rf. Para concentraciones submilimolar la interacción se dá principalmente con $^3\text{Rf}^*$ mediante una reacción de transferencia electrónica desde BZ u OT al $^3\text{Rf}^*$.
3. A través de procesos de transferencia de energía y/o electrones, las ROS generadas a partir del $^3\text{Rf}^*$ interactúan de distinta forma con BZ u OT. La interacción BZ u OT- $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ es esencialmente de naturaleza física mientras que la interacción con O_2^{\bullet} es principalmente química.
4. En condiciones ambientales simuladas y en presencia de un fotosensibilizador natural, como Rf, los contaminantes BZ y OT son degradados, aunque con velocidades 6 y 3 veces menores que AN y PH.
5. Una alternativa viable de tratamiento de aguas residuales confinadas conteniendo BZ u OT, sería la irradiación con luz solar en presencia de un agente fotosensibilizador. El mismo se podría efectuar en un reactor muy sencillo y de bajo costo. El mecanismo de degradación ocurrirá por transferencia de electrones.

En los procesos de Fenton, foto-Fenton y foto-Fenton asistidos con oxalato:

1. El proceso de foto-Fenton es más eficiente en la degradación y la mineralización que el Fenton, para todos los compuestos de estudio, en las condiciones experimentales usadas.
2. Durante el proceso de foto-Fenton asistido con oxalato, se logra un 60% de degradación de RC y un 80% de decoloración tras 180 minutos de proceso.

3. B4B presenta una eficiencia de degradación mayor en el proceso de foto-Fenton comparado con el asistido con oxalato tras 180 minutos de reacción. Los porcentajes obtenidos en ambos casos son elevados, con la ventaja de poder utilizar radiación solar en el proceso asistido con oxalato.
4. Para el caso particular de BZ y OT, durante el proceso de foto-Fenton, se logra una degradación de 65% y 90%, respectivamente, en 300 minutos de análisis. Tras asistir al mismo con oxalato se puede lograr la degradación total de los mismos en un tiempo razonablemente corto (180 min).
5. El proceso de foto-Fenton asistida con oxalato se confirma como una tecnología eficaz para la degradación fotocatalítica de los contaminantes estudiados, ya que logra una elevada eficiencia de degradación disminuyendo el tiempo del proceso y presentando la ventaja de utilizar la radiación solar como fuente de energía.

Proyecciones del estudio

Dado la importancia de incorporar POAs para el tratamiento de contaminantes orgánicos no biodegradables provenientes de efluentes industriales textiles, en un futuro se pretende llevar a cabo los procesos estudiados en esta tesis a una planta piloto utilizando reactores solares.

Además pueden incorporarse ensayos biológicos como una herramienta para evaluar la toxicidad in vivo de las mezclas tratadas, por ejemplo con *Artemias Salinas* [133].

Otras propuestas para investigaciones futuras es evaluar con más detalle los mecanismos de reacción de los procesos Fenton centrandó el foco en los intermediarios activos, como por ejemplo evaluando la eficiencia de degradación de H_2O_2 , con el fin de proporcionar una guía teórica para aplicar estas tecnologías de manera eficiente a nivel industrial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Fuente de consulta: Lavado, F. E. La Industria Textil y su Control de Calidad.
- [2] Husain Q. (2006). Potential Applications of the oxidoreductive enzymes in the decoloration and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water. *Critical reviews in Biotechnology*: 26: 201-221.
- [3] Melgoza R, Cruz A, Buitrón G. (2004). Anaerobic/aerobic treatment of colorants present in textile effluents. *Water Science and Technology*: 50: 149-155.
- [4] Supaka N, Juntongjin K, Damronglerd S, Delia M, Strehaiano P. (2004) Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chemical Engineering Journal*: 99: 169-176.
- [5] Buitrón G, Quezada M, Moreno J. (2004) Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter. *Bioresource Technology*: 92: 143-149.
- [6] Imagen aportada por el Departamento de Sistema de Información Geográfica (SIG) perteneciente a la Subsecretaría de Ambiente de la Municipalidad de Comodoro Rivadavia (SsA-M.C.R.).
- [7] Información aportada por la Dirección General de Catastro perteneciente a la Municipalidad de Comodoro Rivadavia (M.C.R.).
- [8] Información aportada por una fuente informal vinculada a la fábrica textil.
- [9] Información recabada de la visita realizada a la Industria Textil de la ciudad de C.R. y del aporte del personal del Departamento de Industrias y Servicios, perteneciente a (SsA-M.C.R.).
- [10] Información suministrada por personal del Departamento de Industrias y Servicios de la Subsecretaría de Ambiente.
- [11] Witt O. (1876). Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*: 9: 522.
- [12] Christie, R. (2003). *La química del color*. Zaragoza, España: Editorial Acirbia, S.A.
- [13] Sponza D, Mustafa Is. (2001). Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. *Process Biochemistry*: 40: 2735–2744.
- [14] Stolz A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*: 56: 69-80.
- [15] Verhoeven J. (1996). Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*: 68: 2223.
- [16] Rodríguez Fernández A, García P, García R, Valiño M, Fernández S, García J. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tenológica.
- [17] Oviedo. (1996). Permanganato potásico. Industrial Química del Nalón, S.A.
- [18] Medialdea J, Arnáiz C, Díaz E. (2005). Permanganato de potasio: un potente y versátil oxidante. Ingeniería Química. Alsiion, España.
- [19] Glaze W. (1987). Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.*: 21: 224.
- [20] Staehelin J, Hoigne J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science and Technology*: 19: 1206–1213.
- [21] Chen D, Sivakumar M, Ray A. (2000b). Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*: 8 (5-6): 505-550.
- [22] Litter M. Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares. *Solar Safe Water*: 73-90.
- [23] Philips Lighting. Germicidal Lamps and Applications. Philips Lighting Division. Netherlands. November. 1985.
- [24] Marin M, Santos-Juanes L, Arques A, Amat A, Miranda M. (2012). Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds. *Chemical Reviews*: 112: 1710-1750
- [25] Hoffmann N. (2008). Photochemical Reactions as Key Step in Organic Synthesis. *Chemical Review*: 108: 1052-1103
- [26] Sanjuán A, Aguirre G, Alvaro M, García H. (2000). 2,4,6-Triphenylpyrylium ion encapsulate within Y zeolite as photocatalyst for the degradation of methyl parathion. *Water Research*: 34: 320-326.

-
- [27] Hartmann J, Bartels P, Mau U, Witter M, Tümpling W, Hofmann J, Nietzschmann E. (2008). Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere*: 70: 453-461.
- [28] Unna K, Greslin J. (1942). Studies on the toxicity and pharmacology of riboflavin. *J Pharmacol Exp Ther.*: 76 (1): 75-80.
- [29] Childs W, Mecke R. (1931). Intensitätsmessungen in der atmosphärischen Sauerstoffbande λ 7600. *Zeits. f. Physik*: 68: 344
- [30] Krishna C, Uppuluri S, Riesz P, Balasubramanian D. (1991). A Study of the Photodynamic Efficiencies of Some Eye Lens Constituents. *Photochem. Photobiol*: 54: 51–58.
- [31] Criado S. (1997). Fotooxidaciones sensibilizadas de compuestos de importancia biológica. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Río Cuarto. Argentina.
- [32] Lambert C. Kochevar I. (1996). Does Rose Bengal Triplet Generate Superoxide Anion. *J. Am. Chem. Soc*: 118: 3297-3298.
- [33] Martínez G. (1993). A kinetic study of the photodynamic properties of the xanthene dye merbromin (mercurochrome) and its aggregates with amino acids in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol*: B17: 247–255.
- [34] Neckers D. (1989) Rose Bengal. *J. Photochem. Photobiol. Chem*: 471–29.
- [35] Rossbroich G, Garcia N, Braslavsky S. (1985). Thermal-lensing measurements of singlet molecular oxygen ($^1\Delta_g$): Quantum yields of formation and lifetimes. *J. Photochem*: 3137–3148.
- [36] Peixoto A, Izário Filho H. (2010). Statistical evaluation of mature landfill leachate treatment by homogeneous catalytic ozonation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*: 27: 531-534.
- [37] Hoigne J. (1998). Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Handbook of Environmental Chemistry*: 83-142.
- [38] Gunten U, Hoigne J. (1994). Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environmental Science and Technology*: 28: 1234-1242.
- [39] Hoigné J. (1982). Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water. *Handbook of Ozone Technology and Applications*: 341-379.
- [40] Huang C, Dong Ch, Tang Z. (1993). *Waste Management*: 13: 361-377.
- [41] Fenton H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc*: 65: 899-910.
- [42] Haber F, Weiss J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *R. Soc. London Ser*: 147: 332-351.
- [43] Barb W, Baxendale J, George P, Hargrave K. (1949). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*: 163: 692-694.
- [44] Brown R, Jamison S, Pandit U, Pinkus J, White G, Braendlin H. (1964). The reaction of Fenton's reagent with phenoxyacetic acid and some halogen substituted phenoxyacetic acids. *J. Org. Chem.*: 29: 146-153.
- [45] Neyens E, Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater*: 98: 33-50.
- [46] Loures C, Alcântara M, Izário Filho H, Teixeira A, Silva F, Paiva T, Samanamud G. (2013). Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications. *Int Rev Chem Eng*: 5: 102–120.
- [47] Liu X, Sang Y, Yin H, Lin A, Guo Z et al. (2018) Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton Reaction. *MOJ Eco Environ Sci*: 3(1): 00060. DOI: 10.15406/mojes.2018.03.00060
- [48] Pignatello J, Oliveros E, MacKay A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*: 36(1): 1-84.
- [49] De Laa J, Le T. (2005). Kinetics and modeling of the Fe(III)/H₂O₂ system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.*: 39: 1811–1818.
- [50] Barb W, Baxendale J, George P, Hargrave K. (1951 a). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*: 47: 462–500.

- [51] Buxton G, Greenstock C, Helman W, Ross A. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$ / O^-) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*: 17: 513–886.
- [52] Pignatello J. (1992). Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*: 26: 944–951.
- [53] Li F, Li X, Li X, Liu T, Liu C. (2007). Effect of Oxalate on Photodegradation of Bisphenol at the Interface of different Iron Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*: 46: 781-787.
- [54] Vorontsov A. (2018). Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>
- [55] Balmer M, Sulzberger M. (1999). Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate. *Environ. Sci. Technol.*: 33: 2418-2424.
- [56] Safarzadeh-Amiri J, Bolton Cater S. (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Res.*: 31: 787-798.
- [57] Pozdnyakov I, Kel O, Plyusnin V, Grivin V, Bazhin N. (2008). New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate. *The Journal of Physical Chemistry A*: 112(36): 8316-8322.
- [58] Pozdnyakov I, Sherin P, Bazhin N, Plyusnin V. (2018). $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ complex as a photodegradation agent at neutral pH. *Advances and limitations Chemosphere*: 195: 839-846
- [59] Colour Index. (1987). Third ed., third rev., vols. 1–8. Society of Dyers and Colourists, Bradford.
- [60] Martin C, Kennelly J. (1985). Metabolism, mutagenicity and DNA binding of biphenyl-based azo dyes. *Drug Metab. Rev.*: 16: 89–117.
- [61] Gregory A. (1984) The carcinogenic potential of benzidine-based dyes. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*: 5: 243–259.
- [62] Lynn R, Donielson D, Ilias A, Kennish J, Mathews K. (1980). Metabolism of bisazobiphenyl dyes derived from benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine or 3,3'-dimethoxybenzidine to carcinogenic aromatic amines in the dog and rat. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*: 56: 248–258.
- [63] Myslak Z, Bolt H. (1988), Occupational exposure to azo dyes and risk of bladder cancer. *Zbl. Arbeitmed*: 38: 319-321.
- [64] Radomski J, Mellinger T. (1962). The absorption, fate and excretion in rats of the water-soluble azo dyes, FD&C Red No. 2, FD&C Red No. 4 and FD&C Yellow No. 6. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*: 136: 259–266.
- [65] Rinde E, Troll W. (1975). Metabolic reduction of benzidine azo dyes to benzidine in the Rhesus monkey. *J. Natl. Cancer Inst.*: 55: 181–182.
- [66] Robens, J, Dill G, Ward J, Joiner J, Griesemer R, Douglas J. (1980). Thirteen-week subchronic toxicity studies of Direct Blue 6, Direct Black 38 and Direct Brown 95 dyes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*: 54: 431–444.
- [67] Fouts J, Kamm J, Brodie B. (1957). Enzymatic reduction of prontosil and other azo dyes. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*: 120: 291–300.
- [68] Walker R. (1970). The metabolism of azo compounds: a review of the literature. *Food Cosmet. Toxicol.*: 8: 659–676.
- [69] Kennelly J, Hertzog P, Martin C. (1982). The release of 4,4'-diaminobiphenyls from azodyes in the rat. *Carcinogenesis*: 3: 947–951.
- [70] Yoshida O, Miyakawa M. (1973). Etiology of bladder cancer: metabolic aspects. In: Nakahara, W., Hirayama, T., Nishioka, K., Sugano, H. (Eds.), Analytical and Experimental Epidemiology of Cancer, Proceedings of the Third International Symposium of Princess Takamatsu Cancer Research Fund. University Park Press, Baltimore. 31–39.
- [71] Platzek T, Lang C, Grohmann G, Gi U, Baltes W. (1999). Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Hum. Exp. Toxicol.*: 18: 552– 559.
- [72] Puvanewari N, Muthukrishnan J, Gunasekaran P. (2002). Biodegradation of benzidine based azodyes Direct Red and Direct Blue by the immobilized cells of *Pseudomonas fluorescens* D41. *Indian J. Exp. Biol.*: 40: 1131–1136.
- [73] The Chemical Database. The Department of Chemistry at the University of Akron. <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd> and search on CAS number.

- [74] Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen/HSDDB> and search on CAS number.
- [75] 3,3'-Dimethylbenzidine (o-tolidine). In *Some Inorganic Substances, Chlorinated Hydrocarbons, Aromatic Amines, N-Nitroso Compounds and Natural Products*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 1. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. 87-91.
- [76] Toxicology and Carcinogenesis Studies of 3,3'-Dimethylbenzidine Dihydrochloride (CAS No. 612-82-8) in F344/N Rats (Drinking Water Studies). Technical Report Series no. 390. *Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program*. 231.
- [77] Bladder cancer incidence in arylamine workers. *J Occup Environ Med* 38(12): 1239-1247
- [78] Ludek D, Jaroslav Z. (1974). A Study of Oxidation of Benzidine, o,o'-Tolidine, and o,o'-Dianisidine. *Microchemical Journal*: 19: 63-70.
- [79] Berica A, Kornicova M, Barek J. (1976). The Oxidation of Benzidine, o,o'-Tolidine and o,o'-Dianisidine by Manganese Dioxide. *Microchemical Journal*: 21: 28-44
- [80] Fierz-David H, Blangey L. (1949). Fundamental Processes of dyes chemistry. *Interscience Publishers inc. New York*: 294.
- [81] Banat M, Nigam P, Singh D, Marchant R. (1996). Microbial decolorization of textile dye-containing effluents. *Bioresour. Technol.*: 58: 217-227.
- [82] Vandavivre P, Biznchi R, Vesstraete W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*: 72: 289-302
- [83] Han R, Zhang S, Xing D, Jian X. (2010). Desalination of dye utilizing copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) ultrafiltration membrane with low molecular weight cut-off. *J. Membr. Sci.*: 358: 1-6.
- [84] Ramakrishna K, Viraraghavan T. (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci. Technol.*: 36(2-3): 189-196.
- [85] Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.*: 97: 1061-1085
- [86] Murcia M, Gomez M, Gomez E, Gomez J, Christofi N. (2011). Photodegradation of congo red using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier discharge excilamps: A kinetic study. *Desalination.*: 281: 364-371.
- [87] Scully F, Hoigné J. (1987). Rate constants for the reaction of singlet oxygen with phenols and other compounds in water. *Chemosphere*: 16: 694-699.
- [88] Massad W, Barbieri Y, Romero M, García N. (2008). Vitamin B-sensitized photo-oxidation of dopamine. *Photochem. Photobiol.*: 84: 1201-1208.
- [89] Criado S, García N. (2010). A Comparative Kinetic and Mechanistic Study Between Tetrahydrozoline and Naphazoline Toward Photogenerated Reactive Oxygen Species. *Photochem and Photobiol.*: 86(1): 23-30.
- [90] Schweitzer C, Schmidt R. (2003). Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. *Chem. Rev.*: 103: 1685.
- [91] Maurer R, Vogel J, Schneider S. (1987). Analysis of flash photolysis data by a global fit with multi-exponentials-II. Determination of constants and the absorption spectra of the transient species in the bacteriorhodopsin photocycle from measurement at different temperatures. *Photochem. Photobiol.*: 46: 255.
- [92] Scurlock R, Evans C, Braslavsky S, Schaffner K. (1993). A phytochrome study using two-laser/two-color flash photolysis: I700 is a mandatory intermediate in the PrPfr phototransformation. *Photochem. Photobiol.*: 58: 106.
- [93] Balzani V, Scandola F. (1991). *Supramolecular Photochemistry*. : Ellis Horwood Series in Physical Chemistry: Photo and Radiation Chemistry. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*: 95 (9).
- [94] Braslavsky S. (2007). Glossary of terms used in photochemistry 3rd Edition, *Pure Appl. Chem.*: 79: 293-465.

- [95] Neyens E, Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.:* 98: 33-50.
- [96] Gogate P, Pandit A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidations technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.:* 8: 501-551.
- [97] Bossmann S.H, Oliveros E, Göb S, Siegwart S. et.al. (1998). New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions *J. Phys. Chem. A:* 102: 5542-5550.
- [98] Bandala E, Peláez M, García-López A, Salgado M, Moeller G. (2008). Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chemical Engineering and Processing,:* 47: 169-176.
- [99] Huston P, Pignatello J. (1999). Degradation of selected pesticide active Ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction. *Wat.Res.:* 33: 1238_1246..
- [100] Monteagudo J, Durán A, Corral J, Carnicer A, Frades J, Alonso M. (2012). Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery Wastewaters. *Chemical Engineering Journal:* 181- 182: 281- 288.
- [101] Harris C. (2006). *Análisis químico cuantitativo*. Ed Reverté.
- [102] Kamel D, Sihem A, Halima C, Tahar S. (2009). Decolourization process of anazoique dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium. *Desalination:* 247: 412-422.
- [103] Murcia M, Gómez M, Ortega S, Hidalgo A, Gómez E, Gómez J. (2014). Degradation of congo red in a exciplex flow-through photoreactor. Kinetic study. *AFINIDAD LXXII* : 569.
- [104] Erdemoglu S, Aksub S, Sayilkan F, Izgi B, Asilturk M, Sayilkan H, Frimmel F, Gucer S. (2008). Photocatalytic degradation of Congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS, *J. Hazard. Mater.:* 155: 469-476.
- [105] Wahi R, Yu W, Liu Y, Mejia M, Falkner J, Nolte W, Colvin V. (2005). Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂. *J.Mol. Catal. A: Chem.:* 242: 48-56.
- [106] Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B: Environ.:* 39: 75-90.
- [107] Murcia M, Gómez M, Gómez E, Gómez E, Christofi N. (2011). Photodegradation of congo red using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier discharge excilamps:A kinetics study. *Desalination:* 281: 364-371.
- [108] Reartes G, Liberman S, Blesa M. (1987). Acidity constants of benzidine in aqueous solutions. *Talanta.:* 34: 1039-1042
- [109] Chacón J, McLearnie J, Sinclair R. (1988). Singlet oxygen yields and radical contributions in the dye-sensitized photo-oxidation in methanol of esters of polyunsaturated fatty acids (oleic, linoleic, linolenic and arachidonic). *Photochem. Photobiol.:* 47: 647-656.
- [110] Krishna C, Uppuluri S, Riesz P, Balasubramanian D. (1991). A Study of the Photodynamic Efficiencies of Some Eye Lens Constituents. *Photochem. Photobiol.* 54 51-58.
- [111] Escalada J, Pajares A, Gianotti J, Massad W, Bertolotti S, Amat-Guerri F, García N. (2006). Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles. *Chemosphere:* 65: 237-244.
- [112] Silva E, Edwards A, Pacheco D. (1999). Visible light-induced photooxidation of glucose sensitized by riboflavin. *J Nutr Biochem,:* 10: 181-185.
- [113] Silva E, Herrera L, Edwards A, De la Fuente J, Lissi E. (2005). Enhancement of riboflavin-mediated photo-oxidation of glucosa 6-phosphate dehydrogenase by urocanic acid. *Photochem Photobiol.:* 81: 206-211.
- [114] Heelis P. (1982). The photophysical and photochemical properties of flavins (isoalloxazines). *Chem Soc Rev.:* 11: 15-39.
- [115] Heelis P. (1991). The photochemistry of flavins. Boca Raton FL: CRC Press. F. Muller, editor.
- [116] Pajares A, Gianotti J, Stettler G, Bertolotti S, Criado S, Posadaz A, Amat Guerri F, Garcia N. (2001). *J. Photochem. Photobiol. Chem.:* 139: 199.

- [117] Land E, Swallow A. (1969). One-Electron Reactions in Biochemical Systems as Studied by Pulse Radiolysis.II. Riboflavin. *Biochemistry (Mosc.)*: 8: 2117-2125.
- [118] Lu C, Lin W, Wang W, Han Z, Yao S, Lin N. (2000). *Phys. Chem.*: 2: 329.
- [119] Jacob J, Naumov S, Biswas N, Mukherjee T, Kapoor S. (2007). Comparative Study of Ionization of Benzidine and Its Derivatives by Free Electron Transfer and One-Electron Oxidation. *J. Phys. Chem. C* :111: 18397-18404.
- [120] Tripathi N, Schuler R. (1988). Time resolved absorption and resonance Raman spectroscopic studies of the oxidation of benzidine in aqueous solution, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*: 32: 251-258.
- [121] Amat-Guerri F, López-González M, Martínez-Utrilla R, Sastre R. (1990). Singlet oxygen photogeneration by ionized and un-ionized derivatives of Rose Bengal and Eosin Y in diluted solutions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*: 53: 199-210.
- [122] Haag W, Hoigné J. (1986). Singlet oxygen in surface waters. Photochemical formation and steady state concentration in various types of waters. *Environ. Sci. Technol.*: 20: 341-384.
- [123] Porcal G., Bertolotti S., Previtali C., Encinas M. (2003). Electron transfer quenching of singlet and triplet excited states of flavins and lumichrome by aromatic and aliphatic electron donors. *Phys Chem Chem Phys*: 5: 4123-4128.
- [124] Darmanyan A, Jenks W, Jardon P. (1998). Charge-Transfer Quenching of Singlet Oxygen O₂(¹Δ_g) by Amines and Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*: 102: 7420-7426.
- [125] Wilkinson F, Helman W, Ross A. (1995). Rate constants for the decay of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation. *J. Phys. Chem. Ref. Data*: 24: 663–1021.
- [126] Haggi E, Bertolotti S, García N. (2004). Modelling the environmental degradation of water contaminants. Kinetics and mechanism of the riboflavin-sensitized photooxidation of phenolic compounds. *Chemosphere*: 55: 1501–150.
- [127] Miyoshi N, Tomita G. (1980). Fluorescein-photosensitized Furan Oxidation in Methanolic and Reversed Micellar Solutions, Part II Kinetic Analysis Institute of Biophysics Faculty of Agriculture Kyushu University, Fukuoka 812, Japan *Z. Naturforsch.*: 35b: 107-111.
- [128] Likussar W, Boltz D. (1971). Theory of Continuous Variations Plots and a New Method for Spectrophotometric Determination of Extraction and Formation Constants. *Analytical Chemistry*: 43: 1265-1272.
- [129] Natera J, Massad W, García N. (2012). The role of vitamin B6 as an antioxidant in the presence of vitamin B2-photogenerated reactive oxygen species. A kinetic and mechanistic study. *Photochem. Photobiol. Sci.*:11: 938.
- [130] Khaled M. (2007). Electrochemical preparation and kinetic study of poly(o-tolidine) in aqueous medium. *Electrochimica Acta*: 52: 3883–3888.
- [131] Oldfield L, Bockris J. (1951). Reversible. Oxidation-Reduction Reactions of Aromatic Amines. *J. Phys. Chem.*: 55: 1255–1274.
- [132] Barbieri Y, Massad W, Diaz D, Sanz J, Amat-Guerri F, Garcia N. (2008). Photodegradation of bisphenol A and related compounds under natural-like conditions in the presence of riboflavin: Kinetics, mechanism and photoproducts. *Chemosphere*: 73: 564–571.
- [133] Vanhaecke P, Persoone G. (1984). The ARC-test: A standardized short-term routine toxicity test with *Artemia nauplii*: Methodology and evaluation. *Ecotoxicological Testing for the Marine Environment*; Persoone, G., Jaspers, E., Claus, C., Eds.; State University of Ghent, Institute for Marine Science Research: Bredene, Belgium: 2: 143-157.