



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

**FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE ANTRACENO Y
FENANTRENO EN AGUA DE MAR MEDIANTE LA APLICACIÓN
DE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA”**

TESIS

**PRESENTADA POR:
BRENDA AGUILAR AGUILAR**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA
OPCIÓN AMBIENTAL**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019

Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiera sido aprobado por el sínodo, solo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado al otorgar la beca para la realización de los estudios de MAESTRÍA que concluyen con esta tesis denominada “*Evaluación de la remoción de antraceno y fenantreno en agua de mar mediante la aplicación de un proceso de oxidación avanzada*”.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	6
I. INTRODUCCIÓN	12
II. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo General	16
2.2 Objetivos Específicos	16
III. HIPÓTESIS	17
IV. MARCO TEÓRICO	18
4.1 El Petróleo.....	18
4.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's).....	19
4.2.1 <i>Propiedades físicas y químicas de los HAP's</i>	20
4.3 Contaminación por hidrocarburos del petróleo.....	21
4.3.1 <i>Contaminación del agua de mar</i>	21
4.3.2 <i>HAP's como contaminantes del ambiente acuático</i>	23
4.3.3 <i>Antraceno y Fenantreno como contaminantes</i>	27
4.4. Importancia en la salud humana	28
4.4.1 <i>Riesgos</i>	29
4.5 Degradación de Hidrocarburos.....	30
4.6 Procesos de Oxidación Avanzada (POA).....	30
4.6.1 <i>Procesos No-Fotoquímicos</i>	32
4.6.2 <i>Procesos Fotoquímicos</i>	32
4.6.3 <i>Elementos a considerar en la aplicación de los POA</i>	40
4.6.3.1 <i>Características del peróxido de hidrógeno</i>	40
4.6.3.2 <i>Estabilidad y descomposición del peróxido de hidrógeno</i>	41
4.6.3.3 <i>Efecto del pH</i>	41
4.6.3.4 <i>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</i>	41
4.6.3.5 <i>Interferencias del H₂O₂ en la medición de la DQO</i>	42
V. METODOLOGÍA.....	45
5.1 Método experimental y analítico.....	45
5.1.1 <i>Preparación del Agua de Mar Sintética</i>	46
5.1.2 <i>Preparación de la muestra de agua de mar sintética contaminada con Antraceno/Fenantreno</i>	46
5.1.3 <i>Caracterización del agua de mar contaminada y de las muestras de los tratamientos aplicados que resulten ser los óptimos</i>	47
5.1.4 <i>Aplicación de los Procesos de Oxidación Avanzada a las muestras de análisis</i>	48
5.1.4.1 <i>Proceso H₂O₂/ Fe²⁺</i>	48
5.1.4.2 <i>Proceso UV/H₂O₂/ Fe²⁺</i>	50
5.1.4.3 <i>Proceso UV/ H₂O₂</i>	50
5.1.4.4 <i>Proceso UV/ H₂O₂/KMnO₄</i>	51
5.1.5 <i>Determinación de los subproductos de oxidación de la mezcla antraceno/fenantreno</i>	51

5.2 Análisis estadístico	52
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
6. 1 Resultados preliminares	52
6.1.1 <i>Eliminación de las interferencias del H₂O₂ Residual en la DQO</i>	52
6. 2 Caracterización de las muestras	62
6.3 Procesos de Oxidación Avanzada.....	63
6.3.1 H ₂ O ₂	63
6.3.2 H ₂ O ₂ /UV.....	67
6.3.3 Fenton.....	71
6.3.4 Fenton UV.....	73
6.3.5 H ₂ O ₂ /UV/KMnO ₄	75
6.3.6 <i>Procesos y condiciones óptimas</i>	81
6.4 Resultados en función de la DQO, DBO y COT	83
6.5 Resultados de los procesos y condiciones óptimas evaluados en agua de mar real	85
6.6 Subproductos de reacción obtenidos	90
VII. CONCLUSIONES	93
VIII. RECOMENDACIONES	95
IX. REFERENCIAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de los procesos que ocurren en el ambiente marino tras un derrame de petróleo.....	28
Figura 2. Estructura química del fenantreno.....	28
Figura 3. Permanganato de Potasio.....	35
Figura 6. Resultados del tratamiento para eliminación de H ₂ O ₂ residual con Na ₂ CO ₃	53
Figura 7. Eliminación de H ₂ O ₂ residual con Na ₂ CO ₃ aplicado a un proceso Fenton.....	54
Figura 8. Eliminación de H ₂ O ₂ residual con Katalax (10% de MnO ₂).	55
Figura 9. Eliminación de H ₂ O ₂ residual con MnO ₂ puro.....	57
Figura 11. Remoción de la DQO por Fenton con pH 4.5.....	60
Figura 12. Porcentajes de remoción de la DQO y DQO residuales por Fenton con pH4.....	61
Figura 13. Efectos de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la remoción.	64
Figura 14. Remoción de antraceno mediante la aplicación del oxidante H ₂ O ₂	65
Figura 15. Remoción de fenantreno mediante la aplicación del oxidante H ₂ O ₂	66
Figura 16. Estructura del Fenantreno.	67
Figura 17. Remoción de antraceno mediante la aplicación del proceso H ₂ O ₂ /UV....	69
Figura 18. Remoción de fenantreno mediante la aplicación del proceso H ₂ O ₂ /UV. .	70
Figura 19. Remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton.....	72
Figura 20. Remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton UV.	74
Figura 21. Efecto de las variables H ₂ O ₂ , KMnO ₄ y Tiempo en la remoción de antraceno mediante el proceso H ₂ O ₂ / KMnO ₄ /UV.....	78
Figura 22. Efecto de las variables H ₂ O ₂ , KMnO ₄ y Tiempo en la remoción de antraceno mediante el proceso H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV.....	79
Figura 23. Efecto de la concentración de KMnO ₄ y H ₂ O ₂ en la remoción de antraceno mediante el proceso H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV.	79
Figura 24. Efecto de la concentración de KMnO ₄ y H ₂ O ₂ en la remoción de fenantreno mediante el proceso H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV	80
Figura 25. Efecto de la concentración de KMnO ₄ y H ₂ O ₂ en la remoción de fenantreno mediante el proceso H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV.	80
Figura 26. Procesos y condiciones óptimas para la degradación de antraceno y fenantreno.	81
Figura 28. Parámetros de estudios DQO y COT evaluados en los procesos en condiciones óptimas.....	84
Figura 29. Degradación de antraceno y fenantreno en agua de mar real de los procesos evaluados.	86
Figura 31. Parámetros DQO y COT evaluados en agua de mar real tratada con los POA's estudiados.....	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados por la EPA, OMS y UE como contaminantes prioritarios.....	19
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos policíclicos aromáticos. .	22
Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	31
Tabla 4. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.....	32
Tabla 5. Sustancias tensioactivas evaluadas para solubilizar la mezcla antraceno/fenantreno en agua de mar.....	47
Tabla 6. Parámetros para caracterización del agua de mar sintética contaminada y muestras de los tratamientos óptimos.....	48
Tabla 7. DQO residual después de la aplicación del proceso Fenton.....	59
Tabla 8. Caracterización de las muestras.....	62
Tabla 9. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación de H ₂ O ₂	63
Tabla 10. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso H ₂ O ₂ /UV.....	68
Tabla 11. Porcentajes de remoción de Antraceno y Fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton.....	71
Tabla 12. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton/UV.....	73
Tabla 13. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV.....	75
Tabla 14. Porcentajes de remoción de Antraceno y Fenantreno mediante la aplicación del proceso H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV.....	76
Tabla 15. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV.....	77
Tabla 16. Parámetros de estudios realizados a los procesos en condiciones óptimas.....	83
Tabla 17. Parámetros de estudios realizados a los procesos en condiciones óptimas en un medio real.....	88
Tabla 18. Propiedades Fisicoquímicas de los subproductos de reacción formados.....	91

RESUMEN

El crecimiento poblacional y desarrollo social demanda cada día mayor consumo de energía, trayendo consigo una problemática ambiental considerable como resultado de diferentes actividades antropogénicas de la industria petrolera y uso de hidrocarburos, ya que estos presentan un riesgo potencial tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Actualmente en México se tiene un número considerable de sitios contaminados con estos compuestos como resultado de fugas o derrames accidentales de petróleo crudo, combustóleo, gasolina, diesel y turbosina, entre otros que se producen dentro y fuera de las instalaciones de producción y almacenamiento.

Entre los principales hidrocarburos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), los cuales merecen importante atención por su toxicidad, sus características teratogénicas, mutagénicas y carcinogénicas. Dado que estas sustancias son generalmente tóxicas y no se eliminan a través de los tratamientos convencionales, se ha generado una demanda creciente de tecnologías de eliminación, tales como la oxidación avanzada, como alternativa a los procesos existentes. Los procesos de oxidación avanzada en aguas contaminadas con HAPs son efectivos para superar las limitaciones de los tratamientos convencionales, especialmente en mezclas complejas.

Por lo anterior, el objetivo de esta investigación fue evaluar un proceso de oxidación avanzada fotocatalítico, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/KMnO₄, Fenton y Fenton/UV, en la degradación del antraceno y fenantreno (50 ppm) como moléculas modelo de HAPs, en agua de mar sintética. En el primer tratamiento fue utilizado H₂O₂ como catalizador en dosis de 1.0%, 0.75%, 0.5% y 0.25% con tiempos de exposición UV de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, obteniendo porcentajes de remoción mayores al 65% en dos horas. Con el segundo tratamiento UV-H₂O₂/KMnO₄ fueron obtenidos mejores resultados puesto que durante los primeros 90 minutos se removió hasta un 80% de estos compuestos, permitiendo con ello reducir el tiempo de exposición de la lámpara UV hasta 90 min. Los procesos Fenton y Fenton/UV obtuvieron porcentajes

de remoción mayores al 80% después de 90 minutos. Los resultados indican que los procesos de oxidación avanzada, UV/H₂O₂/KMnO₄, Fenton y Fenton/UV son eficientes para la degradación de antraceno y fenantreno, sin embargo el proceso más eficiente considerando las ventajas y desventajas de los procesos evaluados, fue el proceso UV/H₂O₂/KMnO₄ con porcentajes de remoción de 82%.

Palabras clave: Antraceno, Fenantreno, Proceso de oxidación avanzada, Fotocatalítico, Hidrocarburos aromáticos policíclicos, Peróxido de hidrógeno, Fenton.

ABSTRACT

Population growth and social development demand growing energy consumption, bringing with it a considerable environmental problems as a result of different anthropogenic activities of the oil industry and use of hydrocarbons, since these present a potential risk for the environment and human health. Nowadays in Mexico we have a considerable number of contaminated places as a result of leakage or accidental discharge of crude oil, fuel oil, gasoline, diesel and jet fuel, which have occurred inside and outside of the production facilities and warehousing sites.

The main hydrocarbon include polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which deserve significant attention for its toxicity, its teratogenic, mutagenic and carcinogenic features. Given that these substances are generally toxic and not removed through conventional treatments, has been generated a growing demand for technologies of elimination, such as advanced oxidation, as an alternative to existing processes. The oxidation advanced processes in contaminated waters with PAHs are effective to overcome the limitations of conventional treatments, especially in complex mixtures.

Therefore, the objective of this research was to evaluate a photo catalytic advanced oxidation process, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/KMnO₄, Fenton and Fenton/UV, in the degradation of anthracene and phenanthrene (50 ppm) as molecules model of HAPs, in synthetic seawater. In the first treatment was used H₂O₂ as a catalyst in doses of 1.0%, 0.75%, 0.5% and 0.25% with times of UV exposure of 15, 30, 60, 90 and 120 minutes, obtaining removal percentages higher than 65% in two hours. Second treatment UV/H₂O₂/KMnO₄ were obtained best results since during the first 90 minutes he removed up to 80% of these compounds, thereby reducing the exposure time of UV lamp up to 90 min. Fenton and Fenton/UV processes obtained removal percentages higher than 80% after 90 minutes. The results indicate that the advanced oxidation processes, UV/H₂O₂/KMnO₄, Fenton and Fenton/UV are more efficient for the degradation of anthracene and phenanthrene, however the most efficient process

considering the advantages and disadvantages of the evaluated processes, was the UV/H₂O₂/KMnO₄ process with removal of 82%.

Key words: Anthracene, Phenanthrene, Advanced Oxidation Process, Photocatalytic, Hydrogen Peroxide, Fenton, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.

I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, con el crecimiento de la demanda energética en el país se ha intensificado la producción de petróleo, el cual es movilizadado a través de ductos submarinos desde las zonas de producción hacia puertos de almacenaje (siendo éste un punto vulnerable a la contaminación de agua de mar), así como a plantas de transformación, refinación y en general a distintas redes de distribución como producto final. Esto ha traído consigo un impresionante y acelerado desarrollo industrial, originándose a la vez problemas de contaminación que afectan a los recursos naturales e incluso a la salud humana.

La extracción de estos recursos exige el uso de más y mejores prácticas para el abastecimiento energético; su exploración, explotación y traslado representa uno de los mayores aportes de efectos negativos al medio ambiente. Ante esto, el interés orientado a encontrar formas de mitigar la contaminación es de gran importancia, pues nuestro entorno se afecta a gran escala en poco tiempo por prácticas humanas.

La actividad realizada por la industria petrolera, sumada con la de otras industrias, así como otras fuentes terrestres como el uso de tanques sépticos, coche, camiones, y en general diversas actividades antropogénicas, necesariamente tienen como consecuencia la emisión de contaminantes al ambiente, de los cuales gran parte son contaminantes orgánicos, cuya magnitud, destino e impacto ha sido estudiado de manera modesta. La mayoría de éstas actividades tienen un impacto directo o indirecto sobre el recurso hídrico, siendo los hidrocarburos unos de sus principales contaminantes de origen orgánico.

Estos compuestos hidrocarburos pueden clasificarse de varias formas, la más común es de acuerdo a su estructura como: los alifáticos constituidos por moléculas de cadenas lineales o cadenas ramificadas de átomos de carbono enlazados a átomos de hidrogeno; así como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), que son moléculas de 2 o más anillos de 6 y 5 átomos de carbonos fusionados, saturadas con

átomos de hidrógeno (Peng, 2000).

Los HAP's son contaminantes orgánicos que se acumulan a diario en el ambiente, especialmente en el agua, suelo y sedimentos, representando un potencial peligro para la biodiversidad, ecosistemas y los seres humanos principalmente por su potencial carcinogénico y mutagénico, debido a sus características físicas y químicas. La característica fundamental de estos compuestos es que no se eliminan con los tratamientos convencionales de aguas por lo que permanecen en el medio suponiendo una seria amenaza para el equilibrio natural. Al poseer una alta hidrofobicidad, baja volatilidad y solubilidad y alta absorción, resulta complicada su limpieza, incluso los sistemas de tratamiento más modernos están resultando ineficientes para la eliminación de estas sustancias; hecho que fomenta el desarrollo de nuevas tecnologías que puedan ser adaptadas a las nuevas necesidades razón por la cual el estudio de un método para su tratamiento es altamente pertinente.

Los HAP's constituyen un grupo prioritario de contaminantes ambientales debido a sus efectos tóxicos, mutagenicos y sus efectos carcinogénicos (Mallic *et al.*, 2007). Son catalogados como compuestos persistentes pues debido a su estructura y peso molecular, resultan más difíciles de degradar que las parafinas, isoparafinas y compuestos nafténicos. Los más potentes carcinógenos son el benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno (Pérez *et. al.*, 2006).

Este grupo de hidrocarburos se encuentra ampliamente repartido en zonas costeras; la presencia de estos compuestos en mencionados ecosistemas ha sido atribuida principalmente a derrames, pero también se deben a actividades industriales como: procesos de exploración, producción en altamar, transporte marítimo y submarino, operaciones de embarque y almacenamiento, accidentes operacionales eventuales como fugas, explosiones, rupturas de oleoductos, entre otras.

De todos los hidrocarburos poliaromáticos, la U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency) ha identificado 16 como prioritarios ambientalmente por ser altamente contaminantes. Estos son el naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno,

fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzobenzofluoranteno y indeno(1,2,3,cd)pireno (Rogers, 2002).

Se han realizado numerosos estudios para tratar de encontrar tecnologías que sean útiles, eficientes, accesibles y sobre todo aplicables a sistemas reales para la remoción y degradación de estos contaminantes. Particularmente, el tratamiento del agua contaminada por HAP's ha sido uno de los principales objetivos perseguidos por los profesionales dedicados a disminuir los impactos ambientales.

Las aguas contaminadas pueden ser procesadas eficientemente mediante métodos ampliamente conocidos, o mediante tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, u ozonización). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan ineficientes para alcanzar el mayor grado de descontaminación. En estos casos, los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), pueden convertirse en una alternativa viable. La mayoría de los POA pueden aplicarse a la remediación y descontaminación de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala.

Los POA pueden usarse solos, combinados entre ellos o con otros tratamientos tradicionales. Estos métodos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes involucrando la generación y uso de especies oxidantes fuertes, principalmente, el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) el cual posee una alta actividad y baja selectividad (Muruganandham *et al.*, 2014; Oturan, 2014); este radical puede ser generado por métodos foto-químicos (incluida la luz solar), por otras formas de energía o por medios catalíticos.

Así mismo, los POA son muy eficientes para alcanzar altos grados de degradación de compuestos como los HAP's, lo cual en la mayoría de casos no se puede lograr con procedimientos convencionales, pues hasta los sistemas de tratamiento más modernos resultan ser ineficientes. Usando estos métodos es posible en muchos casos alcanzar la mineralización completa (transformación hasta CO_2 y H_2O) del

contaminante. En cambio, las tecnologías tradicionales no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica, generando la formación de compuestos que incluso pueden llegar a tener mayor toxicidad que el contaminante inicial, además de que requieren mayores tiempos de proceso y generan mayor cantidad de lodos. Esta situación convierte a los POA en una alternativa altamente viable para ser utilizada en la recuperación de zonas contaminadas con compuestos como los HAP's.

De acuerdo con el contexto expuesto, la presente investigación tiene como propósito encontrar una alternativa para dar solución a la contaminación por HAP's utilizando como sustancias modelo el antraceno y fenantreno mediante la aplicación de un proceso de oxidación avanzada como alternativa para la remoción de la materia orgánica de baja degradabilidad biológica. Para tal fin se aplicará un proceso fotocatalítico (UV/H₂O₂), la combinación de éste con KMnO₄, y adicionalmente el proceso Fenton y Fenton/UV para tratamiento en agua de mar sintética. De igual manera, se determinarán las concentraciones óptimas de reactivos y las mejores combinaciones de estos para obtener un proceso de oxidación avanzada eficiente.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Evaluar la eficiencia de remoción de la mezcla antraceno-fenantreno en agua de mar mediante un proceso catalítico homogéneo con adición de sustancias oxidativas.

2.2 Objetivos Específicos

Evaluar la degradación de antraceno y fenantreno mediante los procesos de oxidación avanzada UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/KMnO₄, H₂O₂/Fe²⁺ y UV/H₂O₂/Fe²⁺ en agua de mar sintética.

Determinar las concentraciones óptimas de reactivos y las mejores combinaciones para obtener un proceso de oxidación avanzada eficiente.

Identificar los subproductos formados en la degradación de antraceno y fenantreno por oxidación avanzada.

III. HIPÓTESIS

Es posible mejorar la degradabilidad de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAP's), particularmente antraceno y fenantreno, mediante la aplicación de un proceso oxidación avanzada (UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/ KMnO₄, H₂O₂ /Fe²⁺ y UV/H₂O₂ /Fe²⁺, debido a un ataque enfocado en el anillo central de benceno de estos compuestos, con la formación de radicales hidroxilos y oxígenos singuletes, lo que propiciará la formación de subproductos con un mejor grado de degradabilidad y menos peligrosos en cuanto a su toxicidad.

IV. MARCO TEÓRICO

4.1 El Petróleo

El petróleo crudo es una mezcla líquida compleja formada principalmente por moléculas de hidrocarburos y en menor proporción por otros compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno, azufre, oxígeno, elementos trazas como fósforo y metales como vanadio y níquel (Okoh *et al.*, 2006).

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados por carbono e hidrógeno, los cuales dependiendo del tipo de enlace que se forme entre una molécula y otra, son clasificados en hidrocarburos saturados y no saturados (Ríos y Quinceno, 2014).

Dependiendo del número de átomos de carbono y sus enlaces, las moléculas de los hidrocarburos pueden adoptar diferentes estructuras y clasificarse como:

- **Alifáticos:** presentan estructuras lineales, ramificadas o cíclicas con diversos tipos de enlaces, por lo que a su vez se subdividen en:
 - Alcanos o parafinas: son hidrocarburos saturados.
 - Alquenos u olefinas: tienen dobles enlaces en su estructura.
 - Alquinos: tienen triples enlaces en su estructura.
 - Cicloalcanos o naftenos.
- **Aromáticos:** presentan estructuras cíclicas con dobles enlaces conjugados. Se subdividen en:
 - Monocíclicos: Cuando un solo anillo puede estar o no sustituido, con cadenas laterales.
 - Policíclicos: cuando están sustituidos por dos o más anillos aromáticos condensados. Pueden estar sustituidos y formar heterociclos.

Aunque se sabe que existen cientos de estos compuestos, su investigación no ha sido muy amplia y por tanto hoy en día se conocen solo algunos, los cuales, de acuerdo con Jiménez (2001) pueden ser detectados fácilmente en el ambiente y representan los principales compuestos del petróleo contaminantes de suelos, agua y sedimentos; entre estos compuestos se encuentran los hidrocarburos aromáticos

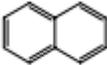
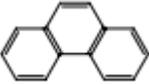
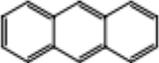
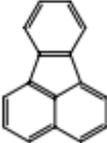
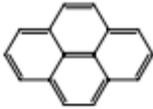
policíclicos: pireno, naftaleno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, benzo [b+j+k] fluoranteno, fluoreno, benzo [a] pireno, benzo [a] antraceno, criseno y el acenaftileno.

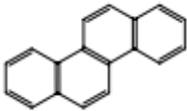
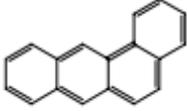
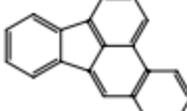
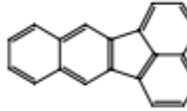
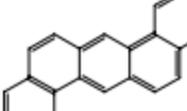
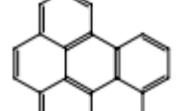
4.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's)

Los HAP's son compuestos orgánicos que están formados por al menos dos anillos fusionados de benceno, los cuales difieren en el número y posición del anillo aromático. Se consideran compuestos persistentes, debido a que pueden permanecer en el ambiente durante largos periodos de tiempo sin cambiar sus propiedades eco-toxicas. Estos compuestos son semivolátiles, lo que les otorga gran movilidad, facilitando así su transporte a grandes distancias antes de depositarse. Esta combinación de características los convierte en contaminantes extremadamente peligrosos; su persistencia y movilidad hace que se les encuentre en cualquier lugar, incluso donde no han sido utilizados.

Así mismo, son compuestos no polares o ligeramente polares, tienen afinidad por las fases orgánicas hidrofóbicas, teniendo así una baja solubilidad en agua. En la **Tabla 1** se presentan las estructuras moleculares de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados por la EPA (Agencia de Protección Ambiental), OMS (Organización Mundial de la Salud) y UE (Unión Europea) como contaminantes prioritarios.

Tabla 1. Los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados por la EPA, OMS y UE como contaminantes prioritarios.

NAFTALENO	ACENAFTENO	ACENAFTILENO	FLOURENO
			
FENANTRENO	ANTRACENO	FLOURANTENO	PIRENO
			

CRISENO	BENZO(A)- ANTRACENO	BENZO(B)- FLOURANTENO	BENZO(K)- FLOURANTENO
			
BENZO(A)- PIRENO	DIBENZO(A,H)- ANTRACENO	INDENO(1,2,3-C- D)- PIRENO	BENZO(G,H,I)- PERILENO
			

4.2.1 Propiedades físicas y químicas de los HAP's

Las propiedades físicas y químicas de los HAP's están determinadas por sus sistemas de electrones π conjugados, los cuales dependen del peso molecular y del número de anillos aromáticos, estos anillos les proporcionan una estructura estable y por consiguiente una mayor persistencia en el ambiente.

Se pueden clasificar de tres maneras distintas: primero de acuerdo a su peso molecular, los de bajo peso son los que contienen de 2 a 4 anillos fusionados y los de alto peso los que tienen de 5 a más anillos fusionados; segundo, de acuerdo a la ramificación metil u otro radical alquilo unido a los anillos aromáticos; y tercero como compuestos heterocíclicos aromáticos denominados también hidrocarburos polinucleares aromáticos donde un átomo de carbono ha sido sustituido por otro átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre (Ewes *et al.*, 2000). Son sustancias orgánicas lipofílicas e hidrofóbicas. Dicha característica favorece su incorporación a lo largo de la cadena alimentaria, lo cual representa un riesgo dadas sus propiedades tóxicas, mutagénicas y carcinógenas. Aunque en condiciones naturales son difíciles de degradar, su persistencia aumenta con el incremento de su masa molar (EPA, 2007).

En la **Tabla 2** se presentan las propiedades fisicoquímicas de los 16 HAPs reportados por la EPA como los principales hidrocarburos policíclicos aromáticos con repercusión para el medio ambiente, así como en la salud humana; estos se encuentran distribuidos alrededor del mundo como contaminantes especialmente en cuerpos de agua (Arias *et al.*, 2010).

4.3 Contaminación por hidrocarburos del petróleo

Uno de los mayores problemas ambientales en la actualidad, es la contaminación por hidrocarburos debido al auge que ha tenido la industria petrolera y al uso del petróleo y sus derivados como la principal fuente de energía para las industrias y la vida diaria. De acuerdo con Xu y Lu (2010) esta contaminación, causa impactos ambientales importantes que provocan alteraciones en los ecosistemas y representan un riesgo considerable para la salud humana.

Los hidrocarburos del petróleo causan una amplia contaminación tanto en ambientes acuáticos como terrestres, sin embargo, se ha centrado la atención en ambientes marinos debido a que los océanos son los últimos y los más grandes receptores de estos contaminantes (Atlas, 1981). La National Academy of Sciences (NAS) estimó en el año 2003 que anualmente impactan en las aguas marinas y en los estuarios de todo el mundo, entre 1.7 y 1.8 x 10⁶ toneladas de hidrocarburos de petróleo.

4.3.1 Contaminación del agua de mar

La contaminación marina se define como la introducción directa o indirecta por el hombre, de sustancias o energía en el medio ambiente marino que resulta en efectos deletéreos y dañinos a los recursos vivos, a la salud humana, alteración en las actividades marinas incluyendo la pesca, deteriorando la calidad del agua de mar y la reducción del valor recreativo (Contreras, 1985).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos policíclicos aromáticos.

Compuesto	PM (g/mol)	PF (°C)	S a 25°C (mg/L)	Log K _{ow}	D (cm ² /s)	PE (°C)	VM (cm ³ /mol)	P ^s a 25°C (mPa)
Naftaleno	128.16	80.5	31.7	3.5	7.5x10 ⁻⁶	218	148	11960
Acenaftileno	152.20	95	3.93	4	7.5x10 ⁻⁶	270	-----	0.89
Acenafteno	154.21	95	3.93	4.33	7.6x10 ⁻⁶	277	173	594
Fluoreno	166.	116.5	1.93	4.18	7.8x10 ⁻⁶	295	188	94.7
<u>Fenantreno</u>	<u>178.24</u>	<u>101</u>	<u>1.29</u>	<u>4.5</u>	<u>7.4x10⁻⁶</u>	<u>339</u>	<u>199</u>	<u>90.7</u>
<u>Antraceno</u>	<u>178.24</u>	<u>216</u>	<u>0.045</u>	<u>4.5</u>	<u>7.7x10⁻⁶</u>	<u>340</u>	<u>197</u>	<u>25</u>
Fluoranteno	203.26	111	0.26	5.1	6.3x10 ⁻⁶	375	217	1328
Pireno	202.26	156	0.135	4.9	7.2x10 ⁻⁶	360	214	91.3x10 ⁻⁶
Benzo[a]antraceno	228	162	0.0057	5.6	9x10 ⁻⁶	435	248	14.7x10 ⁻⁶
Criseno	228.30	255	0.0018	1.64	6.2x10 ⁻⁶	448	179	
Benzo[k]fluoreno	252.32	217	0.0043	6.06	9x10 ⁻⁶	495	263	13x10 ⁻³
Benzo[a]pireno	252.32	179	0.0038	6	5.5x10 ⁻⁶	495	263	0.37x10 ⁻⁶
Benzo[b]fluoranteno	276	164	0.014	6.40	5.5x10 ⁻⁶	-----	-----	0.133 a 20°C
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	164	5.3x10 ⁻⁴	6.40	4.4x10 ⁻⁶	-----	-----	1.3x10 ⁻⁵
Benzo[ghi]perileno	278.34	277	5.3x10 ⁻⁴	6.50	4.4x10 ⁻⁶	525	277	-----
Dibenzo[ah]antraceno	278.36	270	0.0006	6.75	5.2x10 ⁻⁶	524	300	-----

Fuente: Canadian Council of Minister of the environmental (CCME), 1999; Canadian Environmental Protection Act; Peña et al 2003.

PM: Peso Molecular; **PF:** Punto de Fusión; **VM:** Volumen Molar; **P^s:** Presión de Vapor; **S:** Solubilidad; **Log K_{ow}:** Coeficiente de partición octanol/agua; **D:** coeficiente de difusión en agua, **PE:** punto de evaporación.

Los objetos y elementos que pueden causar la alteración de un ecosistema marino, se clasifican según sus orígenes como naturales y artificiales. Los primeros se encuentran normalmente en el medio y debido a la intervención humana se liberan en grandes cantidades de manera que es muy difícil distinguir los niveles de las concentraciones introducidas que varían en tiempo y espacio. En este grupo se incluye el petróleo crudo, metales pesados, materia orgánica en descomposición y los compuestos dejados en suspensión por las operaciones de dragado (Alpuche, 2003). Dentro del grupo de los artificiales, el que cobra una mayor importancia es la contaminación con petróleo; ya que de la producción mundial de petróleo, se estima que aproximadamente el 60% es transportado por vía marítima y que 4.94 millones de toneladas por año son derramadas en el mar.

4.3.2 HAP's como contaminantes del ambiente acuático

El petróleo que entra al ambiente marino es eventualmente diluido o eliminado del ambiente por procesos naturales. Sin embargo, desde el momento en que entra al ambiente hasta que es removido o diluido lo suficiente, representa un riesgo potencial para los ecosistemas acuáticos. La magnitud del peligro varía de acuerdo con el volumen y la composición del petróleo, la ubicación y el momento del derrame, las condiciones ambientales y atmosféricas, las interacciones entre el petróleo y otros procesos, así como la sensibilidad de los organismos expuestos al petróleo.

El impacto de un derrame de hidrocarburos provoca efectos negativos a corto, mediano y largo plazo. Barrios (2011) explica que estos efectos pueden repercutir en organismos marinos y aves, arrecifes, manglares, la industria de la pesquería y actividades turísticas, entre otros.

Los organismos tienen diferentes comportamientos frente a la contaminación de petróleo. Algunos, como los moluscos bivalvos, muestran baja capacidad de eliminación de este contaminante, y aunque muchos organismos pueden no sufrir daños importantes con concentraciones hasta de 1000 ppm, algunas larvas de peces se ven afectadas por niveles tan bajos como 1 ppm (Valenzuela *et al.*, 2005).

De acuerdo con Botello (1996), la acumulación de los hidrocarburos en los organismos marinos les ocasiona efectos tóxicos letales, debido a que las exposiciones agudas de los componentes del petróleo interfieren en sus procesos celulares, causando así su muerte; o bien, ocasionan efectos sub letales, los cuales ocurren a bajas concentraciones del contaminante, alterando las actividades fisiológicas o las conductas de los organismos, pero no ocasiona una muerte inmediata, sino que puede causarles carcinogénesis y mutagénesis. También se ve alterada la estructura y función de las comunidades y ecosistemas marinos, al ocasionar muerte de aves y mamíferos marinos, peces, aves y sus larvas, así como otros organismos del océano.

Así mismo, la contaminación de hidrocarburos en ecosistemas marinos tiene efectos potencialmente peligrosos en la salud humana a través de la bioacumulación y biomagnificación por las cadenas alimenticias (Zahed *et al.*, 2010). Esto es especialmente relevante en el caso de los HAP's, ya que debido a su hidrofobicidad, tienden a bioacumularse en los tejidos grasos de los organismos.

Los sedimentos marinos contienen comúnmente concentraciones importantes de HAP's que pueden ir de 0.5 hasta los 50,000 ng.g⁻¹, sobretodo en áreas con actividad industrial dado a su depósito por la sedimentación del material orgánico suspendido. Una vez depositados, los procesos de oxidación fotoquímica o de degradación biológica son prácticamente nulos y tienden a

acumularse en el ambiente sedimentario, alcanzando concentraciones hasta 1000 veces superiores a las encontradas en la columna de agua (Boldrin *et al.*, 1993). En áreas de aguas profundas, estos compuestos tienden a permanecer en el sedimento, en cambio en áreas poco profundas se produce remoción debido a su dinámica, devolviendo parte de los HAP's sedimentados hacia la columna de agua, facilitando de esta forma la captación de estos compuestos y su biodisponibilidad (Botrillo *et al.*, 2011). Tienen gran relevancia ecotoxicológica dada su creciente presencia en los sistemas acuáticos.

4.3.2.1 Interacciones de los HAP's con el medio marino

Una vez que los hidrocarburos entran a las aguas marinas, inmediatamente ocurren una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos de manera simultánea (**Figura 1**), esta combinación de procesos es los que se conoce como meteorización.

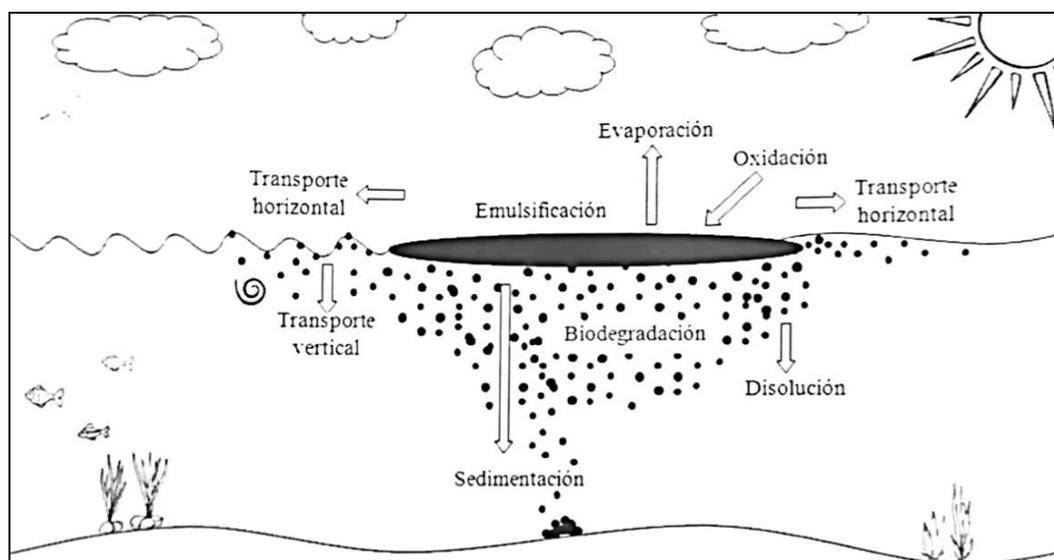


Figura 1. Diagrama de los procesos que ocurren en el ambiente marino tras un derrame de petróleo.

Transporte horizontal. Tan pronto como el petróleo llega al mar, se empieza a extender por toda la superficie formando una mancha única. La mancha cubre áreas extensas de superficie y la velocidad con la que se extienda dependerá de la viscosidad del petróleo.

Transporte vertical. Como resultado del viento, la acción de las olas y la turbulencia del agua, la mancha puede dispersarse en fragmentos que quedan suspendidos en el agua, lo cual incrementa el área superficial del petróleo. Leahy y Colwell (1990) expresan que, al incrementar el área superficial, se incrementa la disponibilidad del ataque microbiano y de otros procesos como la disolución.

Evaporación. Este es un proceso muy rápido, que en unas cuantas horas puede separar hasta la mitad del petróleo derramado. La proporción de petróleo evaporado dependerá de la velocidad del viento, las temperaturas del aire y del agua, intensidad de los rayos solares y propiedades físicas del petróleo.

Disolución. Los componentes del petróleo solubles en agua pueden disolverse, aunque este proceso no es tan relevante, ya que los componentes más solubles son los hidrocarburos aromáticos ligeros, los cuales se evaporaron primero.

Emulsificación. A causa de la turbulencia en la superficie del mar, el petróleo puede emulsificar, es decir, puede tener gotas de mar suspendidas en él. Esta emulsión es muy viscosa y más persistente que la mancha de petróleo original.

Oxidación. Por medio de la acción de la luz solar, el petróleo puede oxidarse o descomponerse en productos solubles o persistentes, llamados alquitranes. Este proceso es muy lento y dependerá del tipo de petróleo y la forma en que esté expuesto al sol.

Sedimentación. Debido a que muy pocos tipos de petróleo tienen una densidad mayor a la del agua de mar, éstos se hundirán ocurriendo así una sedimentación.

Biodegradación. Así mismo, en el ambiente marino existe una gama de microorganismos capaces de degradar parcial o totalmente el petróleo en compuestos solubles en agua y eventualmente a CO₂ y agua. Y aunque la mayoría de los compuestos de hidrocarburos se degradan en diferentes proporciones, los compuestos recalcitrantes, como menciona WHOI (2011), son muy resistentes al ataque de los microorganismos y pueden perdurar por largos periodos de tiempos.

Los HAPs, al ser hidrofóbicos tienden a adsorberse y asociarse con partículas suspendidas y coloides en el agua, donde floculan y finalmente sedimentan.

4.3.3 Antraceno y Fenantreno como contaminantes

El fenantreno y antraceno son dos HAP's de tres anillos de benceno orientados en forma angular, y lineal respectivamente, citados dentro de la lista de los 16 HAP's contaminantes peligrosos prioritarios, la cual es publicada por la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA). Son dos de los hidrocarburos que tiene mayor distribución en la naturaleza. Están ampliamente distribuidos en los ambientes acuáticos y según Moscoso *et al.* (2012), se han identificado en agua superficial, subterránea, potable, residual y sedimentos de lagos, así como en mariscos recolectados de aguas contaminadas.

Muchos HAP's contienen la "región-bahía" y la "región-K". Estas regiones son epóxidos que pueden ser formados metabólicamente, son altamente reactivas, tanto química como biológicamente. Dado que ambas regiones se encuentran en HAP's cancerígenos, como el fenantreno y antraceno, han sido muy utilizados como sustratos modelo en estudios de degradación ambiental. Según

Ouyang, 2004, el fenantreno es el hidrocarburo aromático más simple que contiene estas regiones (**Figura 2**).

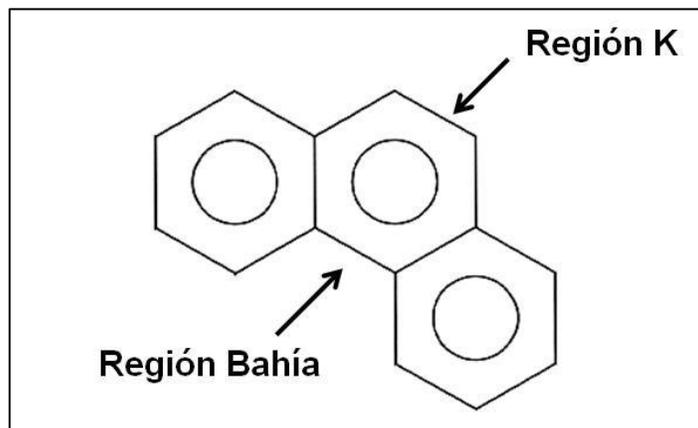


Figura 2. Estructura química del fenantreno.

El antraceno y fenantreno ($C_{14}H_{10}$) son considerados contaminantes peligrosos para la vida acuática, plantas y de otros organismos. La degradación de estos contaminantes es necesaria para preservar el medio ambiente y la salud humana por los riesgos que para ésta representan.

4.4. Importancia en la salud humana

En el ser humano las vías de entrada más comunes de este tipo de compuestos son a través de los pulmones si se respira aire que los contiene, tomar agua o ingerir alimentos, tierra o partículas de polvo que contiene HAP's son otras rutas por las cuales estas sustancias químicas entran al cuerpo, pero generalmente la absorción es lenta cuando se ingieren. En condiciones normales de exposición ambiental, los HAP's podrían llegar a ingresar a través de la piel si se pone en contacto con este tipo de contaminante. Estos pueden incorporarse a todos los tejidos del cuerpo que contiene grasa y tienden a almacenarse principalmente en los riñones, el hígado y la grasa corporal.

4.4.1 Riesgos

Los HAP's pueden causar efectos agudos y crónicos en el sistema nervioso central. La intoxicación aguda por estos compuestos produce cefalea, náuseas, mareo, desorientación, confusión e inquietud. La exposición aguda a dosis altas puede incluso provocar pérdida de consciencia y depresión respiratoria. Los principales riesgos de estos contaminantes son los siguientes:

- Pueden afectar al ser inhalados.
- El contacto con la piel puede causar irritación, picazón y ardor, que se agravan mucho por la exposición a la luz solar. El contacto repetido con las sustancias puede causar espesamiento de la piel y cambios de pigmentación.
- Respirarlos puede irritar la nariz, la garganta y los pulmones, y causar tos y respiración con silbido.
- El contacto con los ojos puede causar una severa irritación y quemaduras.
- El antraceno puede causar alergia en la piel. Si se desarrolla una alergia, la exposición posterior muy baja puede causar picazón y sarpullido en la piel (Department of Helth, 2002).

4.5 Degradación de Hidrocarburos

Los procesos usados comúnmente para contrarrestar el efecto de los hidrocarburos pueden ser variados, incluyendo procesos microbiológicos o procesos fisicoquímicos convencionales, cuyas técnicas buscan manipular los factores que influyen sobre su remoción con el fin de crear condiciones favorables que permitan potenciar el proceso de degradación. Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan ineficientes para alcanzar el mayor grado de descontaminación. Es en estos casos donde los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) pueden convertirse en una alternativa viable, la mayoría de los cuales puede aplicarse en la remediación y descontaminación de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala.

4.6 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Un grupo de procesos adecuado para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas, especialmente útiles para la degradación de compuestos no biodegradables, son los procesos de oxidación avanzada (POA). Estos procesos posibilitan la completa mineralización de las sustancias orgánicas. La mayoría de los POA pueden aplicarse a la remediación de aguas especiales, los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales. Los procesos de oxidación avanzada constituyen alternativa de tratamiento.

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Este proceso involucra el uso de oxidantes químicos (usualmente peróxido de hidrógeno, oxígeno u ozono) y frecuentemente catalizadores (tales como sales de hierro o manganeso u óxidos y dióxido de titanio) y puede requerir irradiación con luz ultravioleta o luz visible (Domènech *et al.*, 2001). Estos oxidantes son capaces de la destrucción de los compuestos químicos tóxicos o la mayoría de estos; otros compuestos orgánicos se degradan parcialmente para un tratamiento posterior (Yu, 2007).

La oxidación química convierte la estructura molecular de contaminantes dañinos a contaminantes sin peligro o componentes menos tóxicos: son más estables, menos móviles o inertes.

Estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH•). El radical hidroxilo posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica presente en el agua para obtener una mineralización completa hasta CO₂, agua y ácidos minerales como sulfúrico, clorhídrico y nítrico, entre otros. Debido a la alta reactividad de estas especies es posible lograr eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos logrando de esta manera una reducción de DQO, COT y toxicidad en las aguas tratadas. La **Tabla 3** que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el OH• es el oxidante más energético. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía (Domènech *et al.*, 2001).

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

ESPECIE	E ⁰ (V, 25 °C) *	ESPECIE	E ⁰ (V, 25 °C) *
• Flúor	3.03	• Permanganato	1.68
• Radical hidroxilo	2.80	• Dióxido de cloro	1.57
• Oxígeno atómico	2.42	• Ácido hipocloroso	1.49
• Ozono	2.07	• Cloro	1.36
• Peróxido de hidrógeno	1.78	• Bromo	1.09
• Radical perhidroxilo	1.70	• Yodo	0.54

* Los potenciales están referidos al electrodo normal de hidrógeno

Los procesos fotoquímicos se basan en el empleo de radiación luminosa para la generación de radicales hidroxilo, los no fotoquímicos originan especies reactivas a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de radiación luminosa. Los POA se pueden clasificar como se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

Procesos de Oxidación Avanzada	
No-Fotoquímicos	Fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> - Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) - Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/ H₂O₂) - Procesos Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) y relacionados - Oxidación electroquímica - Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones - Plasma no térmico - Descarga electrohidráulica- Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> - Oxidación en agua sub/y supercrítica - Procesos fotoquímicos - Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) - UV/peróxido de hidrógeno - UV/ O₃ - Foto-Fenton y relacionadas - Fotocatálisis heterogénea

Fuente: Domènech et. al., 2001.

Los POA más extensamente estudiados incluyen: oxidación fotocatalítica heterogénea, tratamiento con ozono (frecuentemente combinado con H₂O₂, UV, o ambos), sistemas H₂O₂/UV, reacción de Fenton, y reacciones tipo foto-Fenton. Algunos POA, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Pérez et al., 2002).

4.6.1 Procesos No-Fotoquímicos

Estos POA se originan de especies reactivas muy potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la implementación de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa.

4.6.2 Procesos Fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua consisten en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de

radiación, que es absorbida por diversas moléculas para alcanzar tiempos necesarios para reaccionar.

La excelente capacidad del radical hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. El uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del HO• como oxidante. Los costos operativos se ven reducidos debido a un menor consumo de potencia para generar HO•. La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos (Domènech *et al.*, 2001).

Algunas de las ventajas de las tecnologías fotoquímicas son:

- Es posible, en algunos casos, utilizar los procesos fotolíticos directos, sin agregar reactivos químicos. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO•.
- Evita el uso de O₃ o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Evita cambios de pH drásticos.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar HO• (Domènech *et al.*, 2001).

La eficiencia de un sistema fotoquímico es determinada por varios factores en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.). De manera general estos procesos se basan en la acción de la radiación sobre un foto-catalizador (sistema sensible a los fotones), una vez que esta foto estimulado puede catalizar una reacción química, en este caso la degradación de sustancias contaminantes.

A continuación, se describen los agentes oxidantes utilizados en los POA que serán estudiados durante el desarrollo de la presente investigación:

➤ UV/Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno y la luz UV combinados son parte de un procedimiento avanzado de oxidación, aplicado en el tratamiento de aguas industriales o residuales con la capacidad de acelerar la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, que son capaces de transformar los compuestos orgánicos tóxicos o refractarios a productos más biodegradables y menos nocivos, proporcionando una mejora en el tratado de los efluentes (Gogate y Pandit, 2004).

Se tiene que el rendimiento cuántico del H_2O_2 a 254 nm es próximo a la unidad ($\Phi = 0.98$), valor indicativo de que este proceso se basa en la fotólisis del H_2O_2 , mediante la ruptura del enlace O-O por la acción de la luz UV en el rango 210-240 nm, generando así dos radicales $\cdot\text{OH}$ por cada molécula de H_2O_2 (Andreozzi *et al*, 1999), como se muestra en la siguiente ecuación:



Generalmente partimos de la longitud de 254nm que es el valor máximo para la obtención de estos radicales.

➤ Permanganato de potasio KMnO_4

El Permanganato de potasio, (KMnO_4) es un compuesto químico formado por iones potasio (K^+) y permanganato (MnO_4^-). Es un fuerte agente oxidante. Tanto sólido como en solución acuosa presenta un color violeta intenso (**Figura 3**). Este compuesto es una sustancia que contiene el anión MnO_4^- y por lo tanto el manganeso en su mayor estado de oxidación 7+ cuyas características son las siguientes:

- Producto color púrpura.
- Se descompone con peróxido y alcohol.
- Altamente oxidante si se expone a temperaturas de 240°C.
- Blanqueador de resinas, ceras, grasas, aceites, algodón y seda.
- Utilizado en teñido de lana y telas impresas.
- En el lavado de dióxido de carbono utilizado en la fotografía.
- Purificación de agua.



Figura 3. Permanganato de Potasio.

Los cristales de este compuesto podrían ser granosos o aciculares. Es soluble en agua y sus soluciones van de color rosa débil a violeta oscuro dependiendo de su concentración. Los granos del permanganato de potasio son irritantes al contacto directo. Como oxidante fuerte tiene muchas aplicaciones: algunos usos en industrias ligeras, la ingeniería química, la metalurgia, la ingeniería ambiental, la agricultura, la industria petrolera, la industria de defensa, y la industria de la acuicultura.

El permanganato de potasio es oxidante en la producción de preservativos, de antisépticos, etc.; en industria farmacéutica se utiliza en sacarina, vitaminas, tubomel (el nombre genérico es isoniacida), permanganato de potasio, etc. Es un absorbente de gas tóxico; tiene un papel importante en la remediación del tratamiento de aguas y del suelo.

➤ **Fenton**

Una de las alternativas más eficientes en cuanto al costo-beneficio es la oxidación por el proceso Fenton, el cual consiste en adicionar peróxido de hidrógeno al agua a tratar en presencia de sales de hierro, generando especies que son fuertemente oxidantes con respecto a compuestos orgánicos, el $\cdot\text{OH}$ que es considerado como la clave para la oxidación de especies (Li *et al.*, 2010). El proceso suele dividirse

en Fenton y Foto-Fenton; se diferencian principalmente en que el segundo se basa en la adición de radiación (UV/H₂O₂/Fe²⁺) (Primo, 2008).

La reacción Fenton inicia con el catalizador de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno, en un medio ácido da paso a la oxidación del hierro (III) y la formación de radicales OH· esta reacción tiene lugar de forma espontánea y en ausencia de luz. Las reacciones principales son las siguientes (Ramirez *et al.*, 2007):



El uso de Fe(II)/H₂O₂ como oxidante en el tratamiento de agua residual es atractivo debido a lo siguiente:

- 1) El hierro es altamente abundante y no es un elemento tóxico.
- 2) El peróxido es de fácil manejo y benigno en el medio ambiente.

Se ha demostrado que el reactivo Fenton es capaz de destruir diferentes tipos de fenoles, nitrobenzenos y herbicidas en agua, así como de reducir la DQO del agua municipal. También se ha considerado su potencial como oxidante en suelos contaminados. Se ha demostrado que PCP (Fenoxicloro) y trifluralina son grandemente degradadas, mientras que hexadecano y dieldrin son parcialmente transformados en suelos en una suspensión ácida (Munter, 2001).

Los parámetros que afectan el proceso Fenton son el pH de la solución, las cantidades de los iones férricos, las concentraciones de peróxido, las concentraciones de contaminantes y la presencia de otros iones. El pH óptimo para el reactivo Fenton varía entre 2 y 4; a pH más alto los iones Fe²⁺ son inestables y son fácilmente transformados a iones Fe³⁺, formando complejos con hidroxilo. Sin embargo, bajo condiciones alcalinas el H₂O₂ pierde su poder oxidativo debido a su descomposición en oxígeno y agua. Debido a lo anterior, el

ajuste del pH de las aguas a tratar es necesario antes del tratamiento con los procesos Fenton (Stasinakis, 2008).

El proceso Fenton ha sido usado en el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales como lo es la industria manufacturera, blanqueo de celulosa, procesamiento de productos agrícolas y producción química. Por otra parte, el tratamiento biológico de agua residual puede ser mejorado en adición del pretratamiento con Fenton (Stasinakis, 2008).

El mecanismo de Fenton homogéneo generalmente es aceptado como pretratamiento, sin embargo, tiene sus desventajas como es la generación de lodo hidróxido férrico y la necesidad de pH con valores bajos. El proceso Fenton involucra:

- Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior.

- Una oxidación parcial que redundaría en una disminución de la toxicidad del efluente, o una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

Existe una gran variedad de compuestos orgánicos que son posibles del ataque con el reactivo Fenton. Algunos compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo, el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador.

El reactivo de Fenton ha sido utilizado en el tratamiento de sustancias orgánicas e inorgánicas bajo condiciones de laboratorio y también en efluentes reales de diferentes fuentes como aguas residuales municipales. Ha resultado efectivo para

degradar compuestos alifáticos aromáticos clorados, bifenilos policlorados (BPC), nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-pdioxina y formaldehído. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o dieldrin. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios (Bae *et al.*, 1997; Gau y Chang 1996; Kim *et al.*, 1997; Lau *et al.*, 2001; Yoon *et al.*, 1998), industria química, refinerías, limpieza de motores y metales. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados (Domènech *et al.*, 2001).

➤ **Reacción de Fenton fotocatalizada (Foto-Fenton)**

Entre los POA uno de los procesos más importantes de generación de radicales $\text{OH}\cdot$ es usando el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ en el que la generación de radicales hidroxilos puede iniciarse mediante la absorción de radiación solar por medio de complejos férricos y peróxido de hidrógeno (reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar) (Rossetti *et al.*, 2001).

El proceso de Fenton involucra la adición de uno o más agentes oxidantes (oxígeno y peróxido de hidrógeno) y un catalizador (una sal de hierro soluble), mientras que el proceso foto-Fenton (también llamado proceso de Fenton fotoasistido) incluye irradiación con luz solar o con una fuente de luz artificial, la cual incrementa la velocidad de reacción reduciéndose de Fe^{3+} a Fe^{2+} completando de esta manera el ciclo catalítico. Las reacciones producen un rango de radicales libres, los cuales suelen reaccionar con cualquier compuesto orgánico presente. Otro proceso que puede ocurrir durante el proceso foto-Fenton es la fotólisis directa (especialmente si se usa luz ultravioleta con una longitud de onda por debajo de los 300 nm) y la hidrólisis de los compuestos orgánicos (especialmente con valores de pH muy altos o muy bajos) (Wadley y Waite, 2002).

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de $OH\bullet$



- El Fe^{2+} fotogenerado de esta manera genera $OH\bullet$ adicionales y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe^{2+} a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de $OH\bullet$ por fotólisis del H_2O_2 :



La mayor ventaja del reactivo Fenton es que sus componentes son fáciles de manipular, ambientalmente benignos y económicos (Kavitha y Palanivelu 2003), por lo que el proceso Fenton ha sido considerado más viable que otros métodos de tratamiento (Solmaz *et al.*, 2006). Por otra parte, ha mostrado mejores resultados que otros procesos fisicoquímicos en lixiviados de un mismo relleno sanitario (Méndez *et al.*, 2005).

Cálculo de las dosis de reactivos para establecer las relaciones $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ y $[DQO]/[H_2O_2]$

En los estudios e investigaciones sobre el proceso Fenton no se encuentran muchas experiencias sobre la mejor dosis posible. Pietrogiovanna (2009) presenta ecuaciones para calcular la mejor dosis del reactivo Fenton para tratamiento de lixiviados, mismas que se utilizaron en las muestras tratadas en la presente investigación:

Para $Fe_2SO_4 \cdot H_2O$:

$$m_{Fe^{2+} SO_4} = \left[\frac{Fe^{2+}}{H_2O_2} \right] \frac{DQO_i}{DQO/H_2O_2} \times \frac{PM_{Fe^{2+} SO_4 \cdot H_2O}}{1000 \times PA_{Fe^{2+}}} \times V \quad (7)$$

Para H_2O_2 :

$$V \text{ H}_2\text{O}_2 = \frac{DQO_i}{f \times \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \times \left[\frac{DQO}{\text{H}_2\text{O}_2} \right] \times 1000} \times V \quad (8)$$

Donde:

$m\text{Fe}^{2+} \text{ SO}_4$ = Masa del Sulfato Ferroso (g)

$V \text{ H}_2\text{O}_2$ = Volumen del Peróxido de Hidrógeno (ml)

$[\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2]$ y $[\text{DQO}/\text{H}_2\text{O}_2]$ = Relaciones experimentales (adimensional)

DQO_i = DQO inicial de la muestra (mg/L)

$PM \text{ Fe}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 278.05 g/mol

$PA \text{ Fe}$ = 55.85 g/mol

V = Volumen de la muestra a tratar (L)

$\rho \text{ H}_2\text{O}_2$ = 1.112 g/ml

f = Pureza del $\text{H}_2\text{O}_2/100 = 0.308$

4.6.3 Elementos a considerar en la aplicación de los POA

4.6.3.1 Características del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), tiene un historial de varios años en el tratamiento de aguas industriales y potables, con el objetivo de eliminar materia orgánica. Es un compuesto bastante fuerte mucho más que el cloro o el permanganato y se usa ampliamente en el sector industrial. Además, no produce compuestos clorados y es soluble en agua, y sobre todo es seguro, fácil de manejar y no es tan caro. Otras de sus características positivas es que no es biocida, por lo que no afecta a un tratamiento biológico posterior y si aumenta la biodegradabilidad del efluente (Mattos *et al.*, 2003).



Para el uso adecuado de la aplicación de H_2O_2 es importante saber que en exceso y elevadas concentraciones origina reacciones competitivas que producen efectos inhibidores en la degradación, ya que éste captura radicales OH° formando un

radical menos reactivo, el HO_2° . Otro problema del uso del H_2O_2 en el tratamiento de efluentes es la baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas (Benitez *et al.*, 2002).

4.6.3.2 Estabilidad y descomposición del peróxido de hidrógeno

El H_2O_2 es un oxidante versátil, con el ajuste de factores como el pH, la temperatura, la dosis, el tiempo de reacción y la adición de catalizadores puede oxidar compuestos orgánicos muy complejos en compuestos menores, menos tóxicos y más biodegradables, razón por la cual los factores para impedir la descomposición del peróxido de hidrógeno son los mismos.

Se deben cuidar las instalaciones de almacenamiento de H_2O_2 y su manipulación lejos de fuentes de calor, debido a que el calor o temperatura es una variable importante en la descomposición de este.

4.6.3.3 Efecto del pH

El pH interviene en el mecanismo de oxidación/descomposición del peróxido de hidrógeno y en general del proceso de oxidación avanzada debido al comportamiento anfótero de la mayoría de los oxidantes. Así mismo, influye en las propiedades de superficie de los fotocatalizadores y por lo tanto regula la velocidad de reacción que tiene lugar en las partículas, por tal razón necesita sea considerado como un parámetro de control (Zhang *et al.*, 2008).

4.6.3.4 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es usada como medida del oxígeno equivalente al contenido de la materia orgánica de una muestra que es susceptible a oxidación por un oxidante químico fuerte (APHA-AWWA-WEF, 1995).

La prueba de demanda química de oxígeno es ampliamente utilizada como una forma de medir la concentración de la materia orgánica en los residuos

domésticos e industriales. Esta prueba permite medir en un residuo la cantidad de oxígeno que se requiere para la oxidación de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua. La prueba se basa en que todos los compuestos orgánicos, con pocas excepciones, pueden ser oxidados por la acción de agentes oxidantes fuertes en condiciones ácidas. Durante la determinación de la DQO la materia orgánica es convertida a dióxido de carbono y agua independientemente de la capacidad biológica de las sustancias de ser asimiladas.

La principal ventaja de la DQO es el poco tiempo que se necesita, menos de tres horas, para la evaluación. Con frecuencia los datos de la DQO se pueden interpretar en términos de DBO después de que se ha acumulado suficiente experiencia para establecer factores de correlación confiables. Además, otras ventajas del método son su bajo costo y sencillez (Boenhke, 2000).

4.6.3.5 Interferencias del H_2O_2 en la medición de la DQO

A pesar de sus ventajas dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada, que ya han sido mencionadas en capítulos anteriores, el H_2O_2 residual generado en estos procesos causa interferencias en el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) y es capaz de dificultar los tratamientos de las aguas residuales.

La cantidad de estudios realizados sobre la interferencia de H_2O_2 en aguas residuales y lixiviados de desechos sólidos es muy baja y en su mayoría no se refieren a la interferencia de H_2O_2 en la determinación de la DQO (Beltrañ *et. al.*, 1997).

De acuerdo con investigaciones realizadas, la interferencia de peróxido de hidrógeno depende del tipo de contaminante de las aguas tratadas. El H_2O_2 residual representa un problema debido a que incurre en errores en la medición de DBO y DQO, y por consiguiente obstaculiza la aplicación de tratamientos subsiguientes (Wang *et. al.*, 2003). La información disponible en la literatura es muy limitada respecto a la cantidad de H_2O_2 residual en los POA, especialmente

para aplicaciones a escala. En estudios de laboratorio, se ha demostrado que el H_2O_2 residual varía desde menos de 1 mM hasta varias decenas de mM para diferentes POA. No obstante, según estudios realizados por Wojcicka *et. al.* (2009), en la aplicación de POA típicos a gran escala que emplean H_2O_2 como parte del tratamiento se ha encontrado que pueden existir dosis de H_2O_2 residual del 70-80% de su concentración inicial en el agua tratada.

Cualquier H_2O_2 residual en el agua tratada representa DQO, y por lo tanto interfiere con el análisis de la misma, que como ya se mencionó con anterioridad, es uno de los parámetros más ampliamente utilizados para la caracterización de aguas residuales, proporcionando una medida de la contaminación orgánica de estas.

Los métodos para eliminar el efecto de la interferencia de H_2O_2 en el análisis de DQO no están tan bien desarrollados. Sin embargo, Talinli y Anderson (1992) encontraron un equivalente de 8.5 mg de DQO/mmol HO^* y propusieron un método para calcular la DQO en presencia de H_2O_2 . Kang *et. al.* (1999) llevaron a cabo un estudio más completo, que propone una corrección cuantitativa para el efecto del peróxido de hidrógeno en el análisis de DQO encontrando que la relación de DQO equivalente a H_2O_2 se ve afectada por la concentración de H_2O_2 residual aumentando a un valor teórico de 16 mg de DQO/mmol de H_2O_2 .

Además, se ha encontrado que, en aguas residuales reales, el grado de sobreestimación de DQO en presencia de H_2O_2 depende de la calidad del agua tratada. Incluso para el mismo tipo de aguas residuales, la equivalencia de DQO de H_2O_2 puede variar hasta 16% (Lee *et. al.*, 2011). Desafortunadamente, si parámetros como la DQO se emplean para la evaluación del rendimiento de los POA utilizados para el tratamiento de aguas residuales con bajas concentraciones de DQO, tal varianza podría dar como resultado una mala interpretación del rendimiento del proceso. Por lo tanto, se vuelve necesario encontrar un método

experimental para cada tratamiento que elimine las interferencias del H_2O_2 , para evitar errores en la determinación de las eficiencias de los procesos evaluados.

V. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen las técnicas y procedimientos utilizados para la aplicación de los procesos de oxidación avanzada.

5.1 Método experimental y analítico

A continuación, se muestra un diagrama (**Figura 4**) de la metodología utilizada durante todo el proceso experimental, mismo que se detalla más adelante.

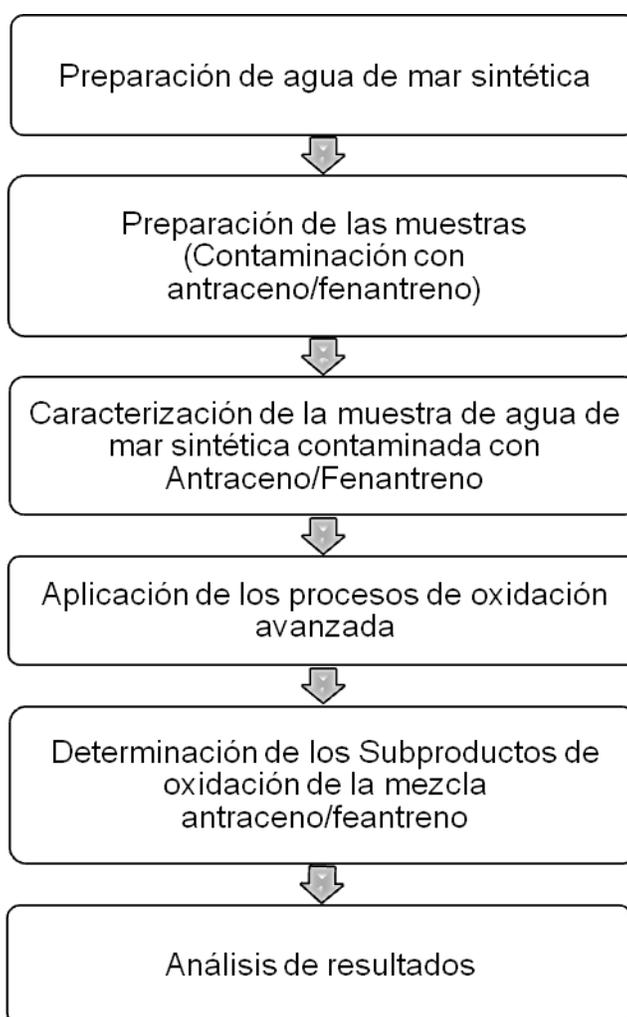


Figura 4. Metodología del proceso experimental.

5.1.1 Preparación del Agua de Mar Sintética

Se utilizó agua de mar sintética con la finalidad de tener un medio libre de interferencias, el cual fue contaminado con las concentraciones correspondientes de antraceno y fenantreno. El agua se preparó con las concentraciones y reactivos siguientes (**Figura 5**):

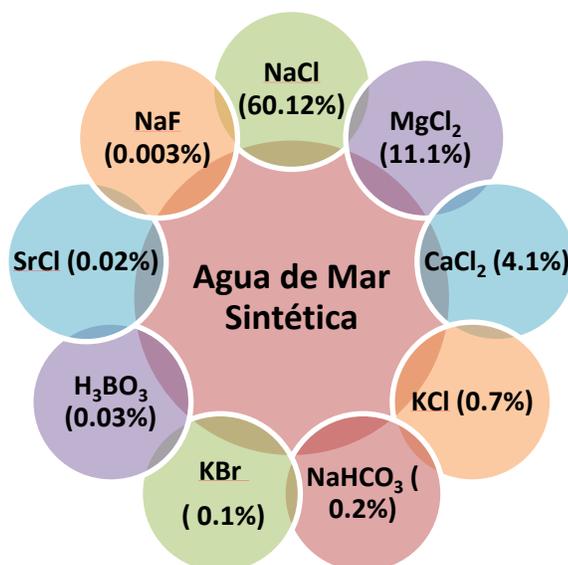


Figura 5. Componentes del agua de mar sintética.

5.1.2 Preparación de la muestra de agua de mar sintética contaminada con Antraceno/Fenantreno

Se contaminó una muestra de agua de mar sintética, mediante la adición de una mezcla de antraceno y fenantreno (C₁₄H₁₀) con una concentración de 50:50 en una solución madre de 50ppm utilizando como solvente Acetona grado HPLC para poder solubilizar el compuesto en el agua.

Selección de sustancia tensioactiva para solubilizar los HAP's en agua de mar

Previo a la preparación de las muestras se evaluaron 4 diferentes tipos de sustancias tensioactivas para seleccionar la que mejor solubilizara la mezcla antraceno/fenantreno en el agua de mar sintética, las cuales fueron probadas con las mismas concentraciones de contaminante, determinándose como la mejor, la acetona por su capacidad para solubilizar la muestra a analizar (**Tabla 5**).

Tabla 5. Sustancias tensioactivas evaluadas para solubilizar la mezcla antraceno/fenantreno en agua de mar.

Muestra	Sustancia tensioactiva	Resultado
Antraceno/Fenantreno	Tween 20	No solubilizó
	Tween 80	No solubilizó
	Acetonitrilo	Si solubilizó
	Acetona	Si solubilizó

Preparación de la muestra para su análisis

Se preparó la muestra de análisis con 10ppm de la mezcla de antraceno y fenantreno preparada previamente, con el fin de evaluar la vía de degradación del proceso de oxidación avanzada.

5.1.3 Caracterización del agua de mar contaminada y de las muestras de los tratamientos aplicados que resulten ser los óptimos

Los parámetros utilizados para caracterizar el agua de mar contaminada con la mezcla antraceno/fenantreno y las muestras de los tratamientos aplicados que resultaron ser los óptimos se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Parámetros para caracterización del agua de mar sintética contaminada y muestras de los tratamientos óptimos.

Parámetro	Instrumento	Marca/Modelo	Método
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Reactor de DQO Espectrofotometro	HACH	HACH
pH	pH-metro	Thermo Orion, 550 ^a	SM 4500-HB
Carbono Orgánico Total (COT)	Shimadzu	TOC-VVCSH 5000 ^a	Método de combustión-infrarrojo
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅)	Medidor de oxígeno disuelto	Thermo Orion 862 ^a	APHA 2005
Productos de reacción (oxidación antraceno/fenantreno)	Cromatógrafo de gases (FID, masas)	TRACE GC Thermo Scientific	

5.1.4 Aplicación de los Procesos de Oxidación Avanzada a las muestras de análisis

5.1.4.1 Proceso Fenton (H₂O₂/ Fe²⁺)

Para esta prueba preliminar se determinaron los tiempos de contacto, el pH y la dosis de reactivo Fenton (H₂O₂ y Fe²⁺) óptimos. Las pruebas se realizaron por triplicado.

Los resultados de cada proceso de oxidación avanzada aplicados a las muestras se evaluaron en función de la remoción de materia orgánica medida como DQO y se compararon entre sí para valorar la eficiencia de cada proceso.

Para eliminar las interferencias del peróxido en los resultados de la DQO evaluada, se probaron previamente los siguientes métodos:

- Eliminación de H₂O₂ Residual con Na₂CO₃
- Eliminación de H₂O₂ Residual con Na₂CO₃ + 90 °C
- Eliminación de H₂O₂ Residual con Katalax (10% de MnO₂)
- Eliminación de H₂O₂ Residual con MnO₂

Determinación de la relación $[DQO]/[H_2O_2]$ y $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$

En estudios realizados con tratamiento Fenton homogéneo aplicado a lixiviados del relleno sanitario de Mérida se encontró una relación óptima de $[DQO]/[H_2O_2]$ con un valor de 9 (Méndez *et al.*, 2010a), la cual se tomó como referencia para determinar las concentraciones de reactivo fenton, considerando que en lixiviados se obtuvieron eficiencias con buen porcentaje de remoción, y que también tienen altos rangos de DQO.

En lo que respecta a la relación de $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, de acuerdo con datos obtenidos en estudios previos realizados con lixiviados del relleno sanitario (Méndez, *et al.*, 2010a), se encontró una relación óptima de 0.6, por lo que se probó este mismo valor considerando que las eficiencias de remoción para lixiviados dieron resultados satisfactorios.

Para determinar la eficiencia de remoción utilizando estas relaciones como referencia, las pruebas fueron realizadas por triplicado utilizando equipos para pruebas de jarras. Cada prueba se realizó de la siguiente forma: previa determinación de la DQO se tomaron dos muestras de 100 ml de agua de mar sintética contaminada con HAP's cada una, se ajustó el pH a 4 y 4.5 respectivamente con la finalidad de determinar el pH óptimo y se agregó la cantidad de Fe^{+2} y H_2O_2 de acuerdo a la relación descrita en el párrafo anterior. Se mantuvo en agitación durante dos horas, periodo en el cual se evaluaron los siguientes tiempos de contacto: 0, 15, 30, 60 y 120 minutos con el objetivo de encontrar el óptimo. Los análisis fueron realizados por triplicado.

Eliminación del H_2O_2 residual

Con el fin de que el oxígeno del peróxido de hidrógeno no interfiriera en los resultados de la DQO se aplicó un tratamiento con MnO_2 para eliminación de peróxido residual de las muestras (evaluado previamente), el cual consiste en aplicar 1 g de MnO_2 a cada muestra evaluada, agitar durante 15 minutos y

posteriormente filtrar con filtro de 0.45 μm , con la finalidad de retirar la fracción sólida de las muestras. Finalmente se realizaron las determinaciones de los valores de DQO de acuerdo a los métodos estándar.

5.1.4.2 Proceso UV/H₂O₂/ Fe²⁺

Para este proceso se utilizaron los mismos parámetros que en el tratamiento Fenton, considerando los resultados obtenidos preliminarmente. Únicamente se evaluó una variable adicional: tiempos de exposición UV (15, 30, 45, 60 y 120 minutos) para determinar si existe o no un incremento en la eficiencia de remoción del contaminante. Las pruebas se realizaron por triplicado para su análisis estadístico.

Las pruebas se realizaron en las mismas condiciones del proceso Fenton tradicional aplicado previamente a las muestras de análisis. De igual manera se aplicó el tratamiento con MnO₂ para eliminación del peróxido residual a todas las muestras de análisis.

5.1.4.3 Proceso UV/ H₂O₂

Este proceso se realizó por etapas, en una primera etapa se realizaron pruebas preliminares a las muestras de agua de mar contaminadas con la mezcla antraceno/fenatreno, para delimitar los tiempos de exposición UV y las concentraciones de reactivos a utilizar; para tal caso se manejaron tiempos de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos de exposición. Para estas pruebas se utilizaron reactores Batch con el reactivo H₂O₂ en concentraciones de 1%. Las pruebas se realizaron por triplicado para el análisis estadístico.

En una segunda etapa se consideraron los mismos tiempos de exposición y variaciones en los porcentajes de H₂O₂. Los porcentajes de H₂O₂ que se manejaron fueron de 0.25, 0.5 y 0.75 % con la finalidad de encontrar la mejor concentración de reactivo y el mejor tiempo de exposición. Cada una de las pruebas se realizó por triplicado.

5.1.4.4 Proceso UV/ H₂O₂/KMnO₄

Este proceso se realizó con las mismas concentraciones de H₂O₂ y los mismos tiempos de exposición UV (15, 30, 60, 90 y 120 minutos) que el proceso anterior. La variante en este proceso fue la adición de KMnO₄, para la que se probaron concentraciones de 20, 25 y 30 mg/L. La preparación y tratamiento de las muestras contaminadas se realizó de manera similar a las etapas 1 y 2 del proceso anterior. Las pruebas fueron realizadas por triplicado.

5.1.5 Determinación de los subproductos de oxidación de la mezcla antraceno/fenantreno

Para la determinación del antraceno y fenantreno y sus subproductos de oxidación se utilizó un cromatógrafo de gases (Thermo Trace GC Ultra) equipado con un detector de masas (ITQ 900).

Las condiciones de operación del CG-EM utilizadas fueron las siguientes: La temperatura del inyector fue de 250 °C y de la línea de transferencia de 270 °C. La temperatura de la fuente de iones de 200 °C. Los componentes fueron separados en una columna capilar modelo TR-5MS 5% fenilmetilsiloxano (30 m longitud x 0.25 mm diámetro interno) con 0.25 µm de espesor de la fase estacionaria. El gas portador utilizado fue helio de ultra alta pureza.

5.1.5.1 Método de Extracción

Para el análisis cromatográfico se procesó la muestra por medio de una extracción líquido-líquido. Para tal fin, se colocaron 15 ml de la muestra en un embudo de separación agregándole 5 ml de diclorometano y se agitó tres veces, posteriormente se dejó durante 5 min aproximadamente para separar las fases y se extrajo el diclorometano; se realizó tres veces consecutivas el mismo procedimiento para recuperar una cantidad aproximada de 15 ml de diclorometano. Finalmente se dejó evaporar la muestra durante 12 horas aproximadamente y se

restauró con 1 ml de hexano grado HPLC. La muestra ya reconstituida se analizó por cromatografía de gases.

5.2 Análisis estadístico

La evaluación de la efectividad de cada proceso y la interpretación de los resultados se realizó con un análisis estadístico de regresión múltiple, con el programa Statgraphics Plus 5.1, para evaluar qué influencia tuvieron las variables en cada uno de los procesos evaluados, así como los parámetros analizados.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6. 1 Resultados

6.1.1 Eliminación de las interferencias del H₂O₂ Residual en la DQO

6.1.1.1 Resultados del tratamiento aplicado para eliminación de H₂O₂ Residual con Na₂CO₃

Las **Figuras 6 y 7** muestran los resultados de la DQO después de aplicar los tratamientos para eliminar H₂O₂ residual utilizando carbonato de sodio (Na₂CO₃). Las pruebas fueron realizadas por duplicado.

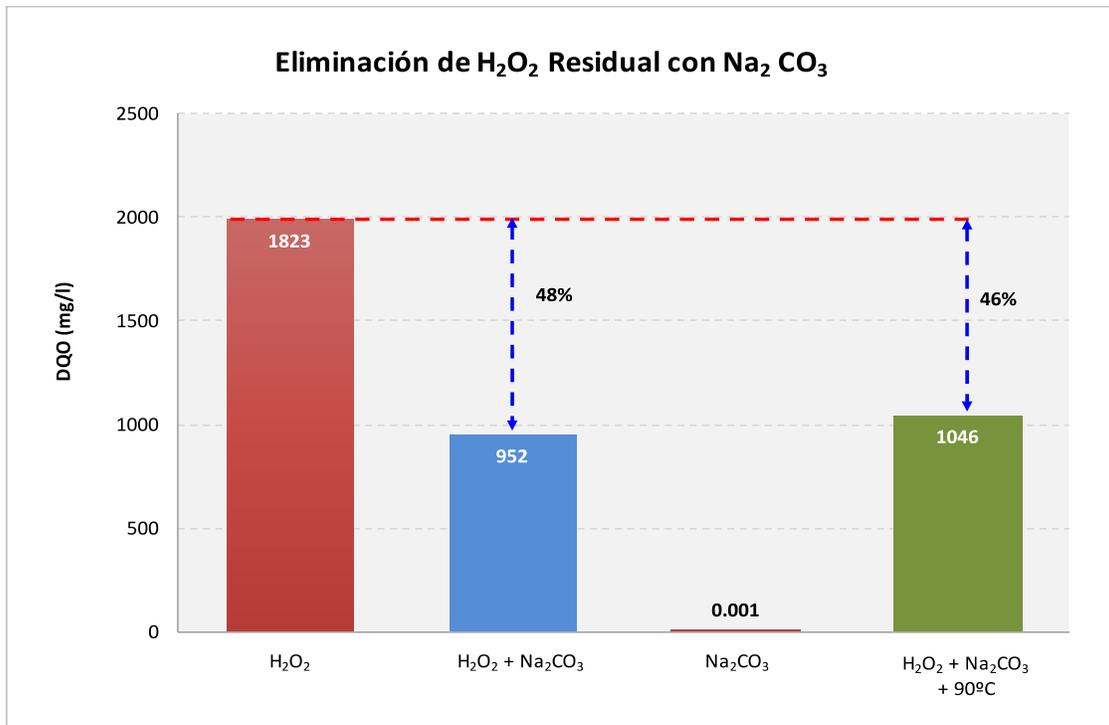


Figura 6. Resultados del tratamiento para eliminación de H₂O₂ residual con Na₂CO₃.

Como se puede observar en la Figura 6, partiendo de una DQO inicial del H₂O₂ de 1823 mg/L, después de haber aplicado el Na₂CO₃ la DQO disminuyó hasta 952 mg/L que equivale a un 48% de la DQO inicial del peróxido, por lo tanto, no se eliminó por completo y se continuó experimentando con otros tratamientos hasta encontrar el que eliminara por completo el peróxido residual. Así mismo se verificó que el reactivo Na₂CO₃ no tuviera valores de DQO, por lo que también se le hizo la prueba de este parámetro obteniendo como resultado un valor de 0 mg/L confirmando que los valores de DQO mostrados corresponden únicamente al peróxido residual medido.

Se realizó una prueba más con Na₂CO₃ adicionando una variable extra (temperatura) al tratamiento, de acuerdo con investigaciones revisadas. En este nuevo análisis la misma muestra fue calentada a 90°C obteniendo como resultado una DQO final de 1046 mg/L equivalentes a un 46% de la DQO inicial del peróxido lo cual demuestra que tampoco este tratamiento fue efectivo para los objetivos buscados en las pruebas, por lo cual se continuó buscando un mejor tratamiento.

Con la finalidad de verificar los resultados obtenidos previamente, se aplicó el mismo tratamiento a uno de los POA's estudiados durante el desarrollo de la investigación, del cual se obtuvieron los siguientes resultados (**Figura 7**).

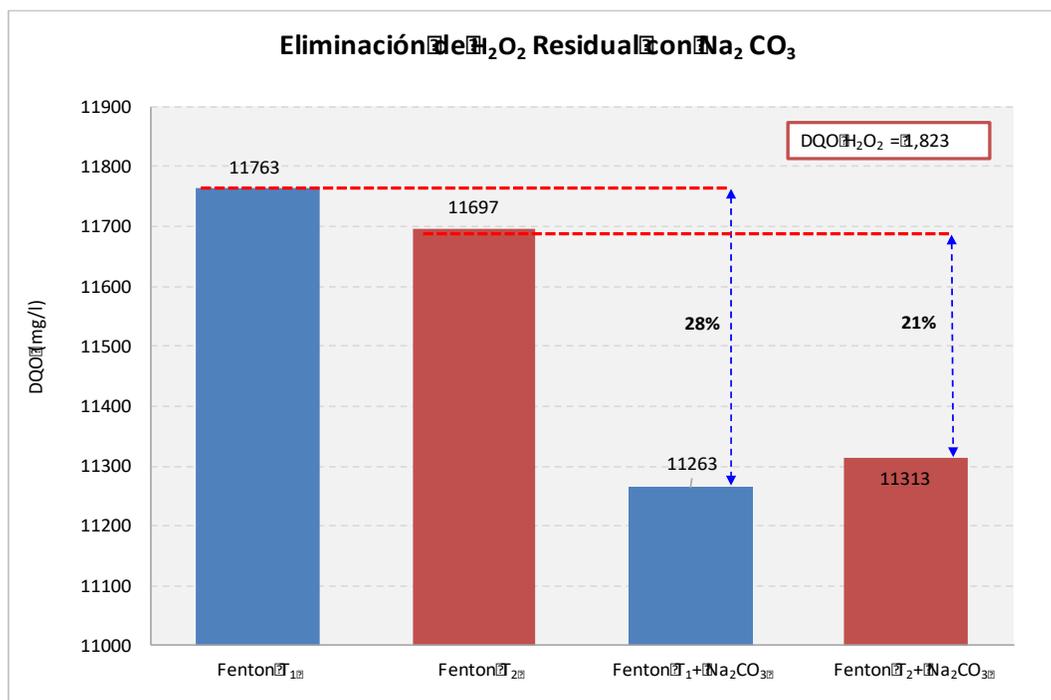


Figura 7. Eliminación de H₂O₂ residual con Na₂CO₃ aplicado a un proceso Fenton.

Como se observa en la **Figura 7**, los tratamientos para eliminar el peróxido residual con carbonato de sodio aplicados a uno de los POA's de estudio no fueron satisfactorios, obteniendo como resultado una remoción del peróxido residual del 28 y 21% en las dos muestras analizadas, hecho que fomentó la búsqueda de una nueva técnica.

6.1.1.2 Resultados del tratamiento aplicado para eliminación de H₂O₂ Residual con MnO₂

De acuerdo con investigaciones realizadas, el óxido de manganeso (MnO₂) tiene propiedades que le confieren la capacidad de eliminar algunos compuestos como el peróxido por lo que se seleccionó para su aplicación en las pruebas para

eliminar el H₂O₂ residual. En una primera prueba se utilizó un reactivo conocido como Katalax, que está compuesto por 89% de Zeolita, 1% de otros compuestos y 10% de recubrimiento de MnO₂. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 8**.

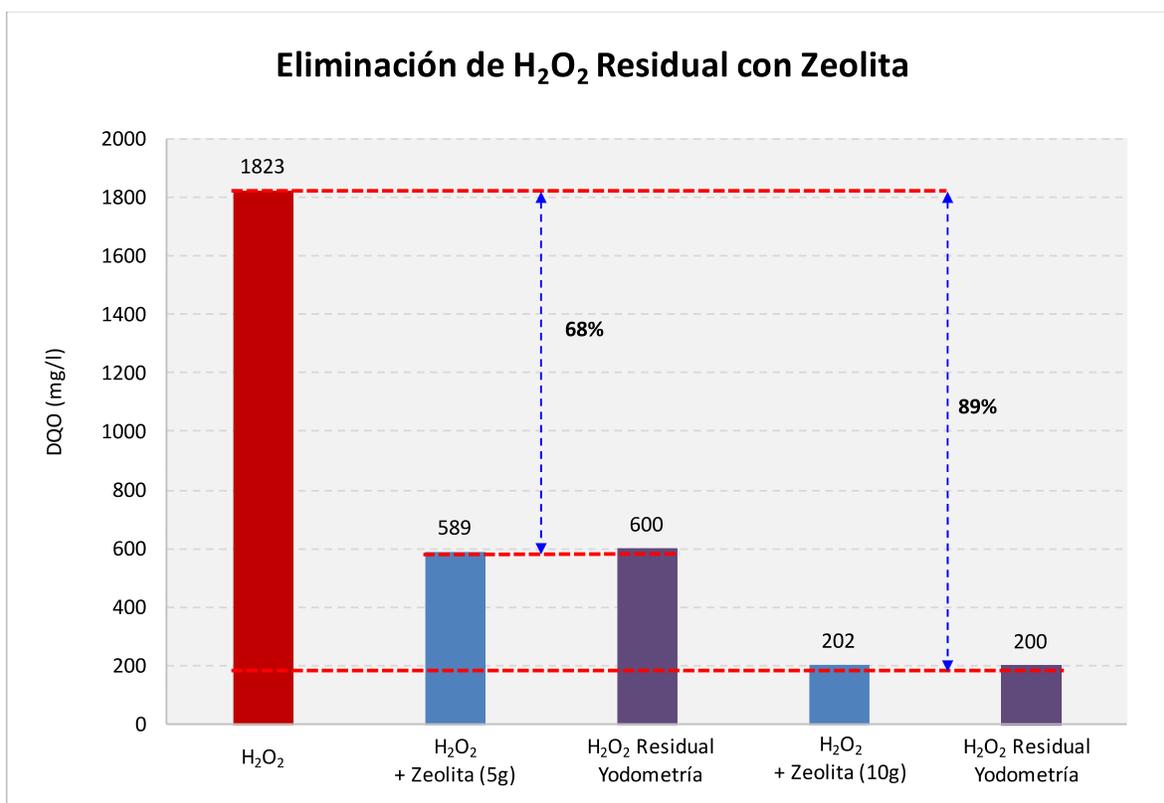


Figura 8. Eliminación de H₂O₂ residual con Katalax (10% de MnO₂).

Como se puede observar en la **Figura 8**, cuando se utilizó la cantidad de 5 g del reactivo probado (Katalax) que contiene un 10% de MnO₂ (equivalente a 0.5 g de este compuesto), se obtuvo un valor de DQO del peróxido residual de 589 mg/L correspondiente a un 32% de la DQO inicial de H₂O₂ (1823 mg/L) lo cual quiere decir que se eliminó un 68% de DQO. Estos valores fueron verificados haciendo una prueba de peróxido residual con un kit para su determinación que utiliza titulación yodométrica marca HACH. El valor obtenido mediante el kit fue de 600 mg/L, muy similar al obtenido en la prueba con Katalax (10% de MnO₂).

Los porcentajes de eliminación del peróxido residual con los reactivos probados fueron significativos, sin embargo, no se eliminó por completo el peróxido residual, por lo que se realizó una prueba adicional con el doble de reactivo para probar que la eliminación del H_2O_2 se debe al MnO_2 . En esta segunda prueba se utilizaron 10 g de Katalax, que en proporción corresponde a 1 g de MnO_2 .

Al aplicar esta cantidad de reactivo se obtuvo una DQO de peróxido residual de 202 mg/L que equivale a una eliminación del 89% de su DQO inicial, tal como se observa en la barra etiquetada como H_2O_2 + Zeolita (10 g) de la **Figura 8**. Estos valores fueron verificados con el kit de peróxido con titulación yodométrica obteniendo una DQO de 200 mg/L.

Con lo anterior, se demostró que el MnO_2 si es efectivo para eliminar el peróxido residual por lo que se realizó una prueba más utilizando reactivo puro de MnO_2 para eliminar completamente el peróxido residual en dos muestras diferentes: una con agua destilada y otra con agua de mar sintética con la finalidad de comprobar que, sin importar el medio, el tratamiento con MnO_2 cumple con el objetivo de eliminar el peróxido residual. Los resultados de esta prueba se pueden observar en la **Figura 9**.

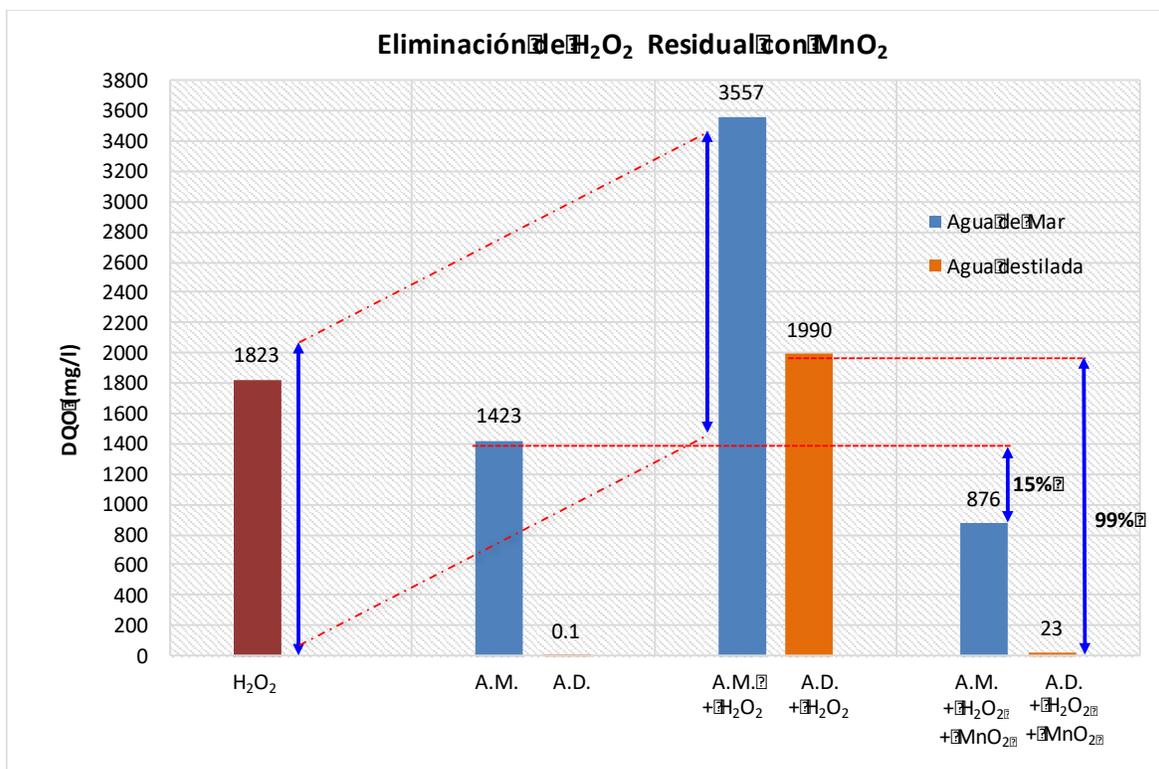


Figura 9. Eliminación de H₂O₂ residual con MnO₂ puro.

Como se observa en la figura anterior, en las pruebas realizadas con agua destilada (A.D. + H₂O₂) se eliminó el peróxido residual un 99%, partiendo de una DQO inicial de 1990 mg/L, que corresponde a la muestra de agua destilada + H₂O₂ y cuyo valor después de agregar 1 g de MnO₂ puro disminuyó a 23 mg/L demostrándose la efectividad del reactivo para eliminar la DQO del peróxido residual.

En lo que respecta a la prueba realizada con agua de mar sintética, se puede observar que se eliminó por completo la DQO del peróxido residual pues partiendo de una DQO inicial de 3557 mg/L (DQO del agua de mar + DQO del peróxido) disminuyó hasta 876 mg/L de DQO (barra etiquetada como A.M. + H₂O₂ + MnO₂); esta cantidad restante de DQO corresponde a otros compuestos que conforman el agua de mar sintética.

Debido a que los resultados obtenidos en las pruebas realizadas con MnO_2 fueron satisfactorios, se utilizó este método para aplicar en los procesos de oxidación avanzada evaluados, con la finalidad que eliminar la interferencia del peróxido residual en las determinaciones de la DQO.

6.1.1.3 Aplicación de MnO_2 al proceso Fenton para probar su efectividad

Los resultados de la remoción de la DQO obtenidos mediante la aplicación del proceso de oxidación avanzada Fenton se muestran en las **Figuras 10, 11 y 12**.

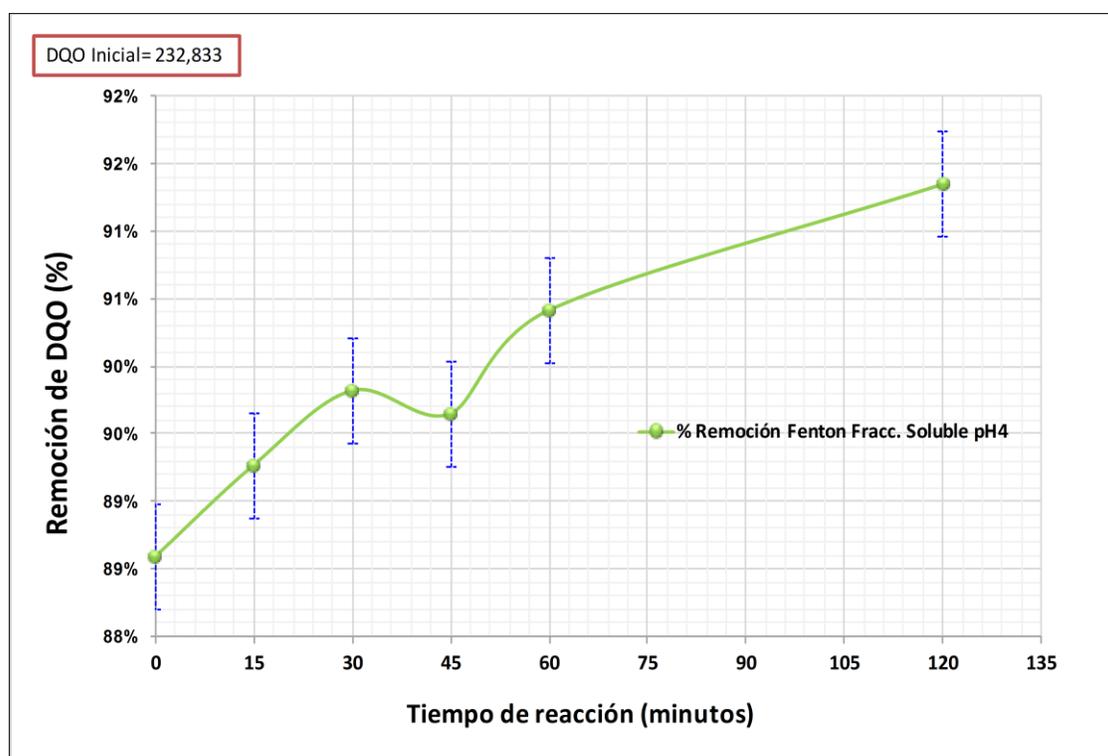


Figura 10. Remoción de la DQO por Fenton con pH 4.

Los resultados preliminares de la prueba con tratamiento Fenton utilizando un pH de 4, demostraron que el mejor porcentaje de remoción se obtuvo con un tiempo de contacto de 2 horas con un porcentaje del 91% que no tuvo mucha variación con respecto al resultado de la prueba con pH 4.5 (**Figura 11**).

Las diferencias en los porcentajes de remoción con pH 4 y pH 5 no son significativas si se les evalúa en porcentaje, sin embargo, como se trata de un experimento a escala, al ser aplicado a un proceso real es preferible utilizar un pH de 4 puesto que los valores de la DQO removida obtenidos, al ser evaluados en función de los límites permisibles por la normatividad aplicables, aunque en porcentaje de remoción no representen gran diferencia, el valor de la concentración en mg/L de DQO si es considerable puesto que una concentración de incluso 100 mg/L puede hacer la diferencia en la eficiencia de un proceso evaluado en función de la DQO residual, tal como se puede observar en la **Tabla 7** correspondiente a las concentraciones de DQO obtenidas después de aplicar el proceso Fenton con pH 4 y pH 5 respectivamente.

Tabla 7. DQO residual después de la aplicación del proceso Fenton.

TRATAMIENTO FENTON				
Tiempo de reacción (min)	pH 4.0		pH 4.5	
	DQO (mg/L)	% Remoción	DQO (mg/L)	% Remoción
0	22391	89%	17475	91%
15	21058	89%	21391	89%
30	19975	90%	20891	89%
45	20308	90%	20475	90%
60	18808	90%	18725	90%
120	16975	91%	16808	91%

En lo que respecta a los tiempos de contacto, como se puede observar en la Figura 11, al evaluar los tiempos de contacto con un pH de 4.5, se obtuvieron diferencias significativas en el tiempo 0 con respecto al tiempo 15, comportamiento anormal de acuerdo a lo esperado en función de estudios realizados previamente. Esta variación pudo ser ocasionada por la sensibilidad en el análisis de la DQO, por lo que no se consideró este valor para evaluar la eficiencia de remoción del proceso Fenton. En los tiempos desde 0 a 45 minutos no se observó variación significativa, por lo que las siguientes pruebas se realizaron considerando únicamente los tiempos de contacto: 0, 45, 60 y 120 minutos.

Como se observa en la Figura 10 y la Tabla 7, en referencia a los resultados obtenidos para las muestras tratadas con Fenton con pH 4, los porcentajes de remoción desde el tiempo 0 hasta el tiempo 120 minutos, se encuentran en el rango de 89-91% respectivamente; aunque no se observa gran diferencia en los porcentajes de remoción, cuando se evalúan los resultados en función de la DQO residual, como ya mencionó anteriormente, un porcentaje de 1% si representa diferencia significativa puesto que los valores de la DQO de muestra tratada se encuentran en el orden de 10^5 y un 1% de remoción puede ser equivalente a concentraciones altas de DQO, tal como se observa en los valores de DQO residual obtenidos para los tiempos de 45 y 120 minutos (**Tabla 7**) correspondientes a porcentajes de remoción de 90 y 91% y concentraciones de DQO de 20308 y 16975 mg/L respectivamente.

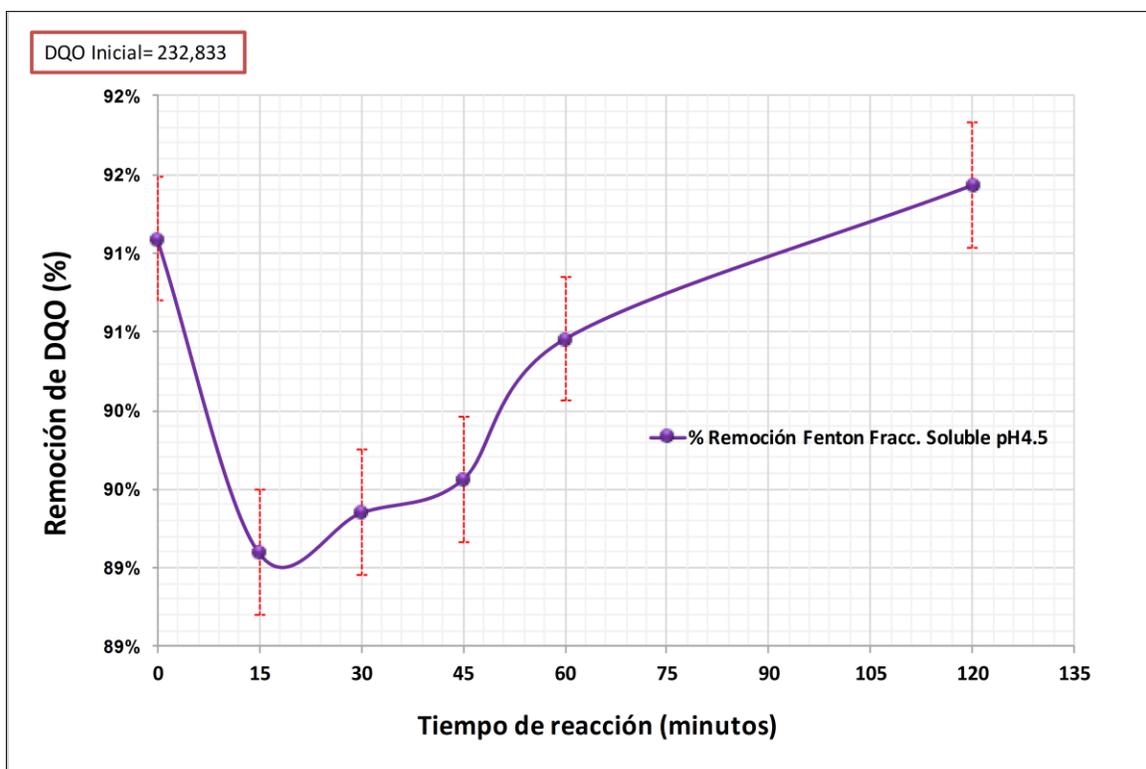


Figura 11. Remoción de la DQO por Fenton con pH 4.5.

En función de los resultados obtenidos en las primeras pruebas, se determinó una segunda prueba considerando únicamente los tiempos de contacto de 0, 45, 60 y

120 minutos y un pH de 4 por las razones antes expuestas. Los resultados obtenidos para esta prueba se observan en la **Figura 12** presentada a continuación.

Cabe mencionar que a estas muestras se les aplicó el tratamiento con MnO_2 para eliminar las interferencias del peróxido residual (explicado en el apartado anterior de resultados), por lo que se puede observar un incremento en los porcentajes de remoción de la DQO en comparación con las primeras pruebas realizadas (Figuras 10 y 11) haciéndose notorio en los resultados de los valores de las DQO residuales.

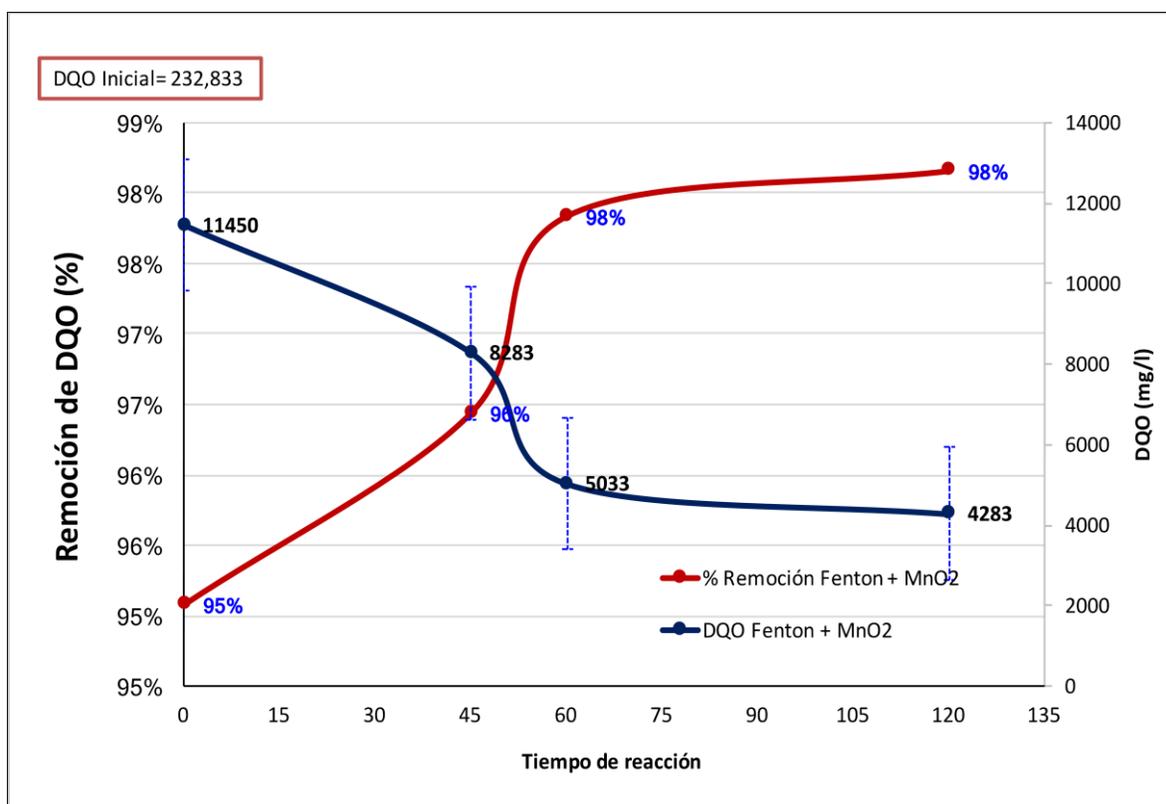


Figura 12. Porcentajes de remoción de la DQO y DQO residuales por Fenton con pH4.

De los resultados presentados en la Figura 12, y partiendo de una DQO inicial de la muestra tratada de 232, 833 mg/L, se observan porcentajes de remoción de DQO desde un 95 hasta un 98% en los tiempos 0 y 120 respectivamente.

Es importante mencionar que a diferencia de las muestras tratadas preliminarmente, en estas segundas pruebas, al aplicarse el tratamiento con MnO_2 para eliminación del H_2O_2 residual, se obtuvieron mejores resultados de remoción, que se evidencian al comparar las concentraciones de las DQO residuales a los 120 minutos en las muestras tratadas, que para las pruebas preliminares fue de 16,975 mg/L (**Figura 10**), mientras que para estas segundas pruebas fue de 4,283 mg/L (**Figura 12**), correspondientes a porcentajes de remoción de 91 y 98% respectivamente.

Esta variación en los porcentajes de remoción de la DQO, en comparación con los resultados mostrados en las gráficas de las Figuras 10 y 11 en un primer contacto con la aplicación del proceso Fenton, se debe a que en los resultados de las muestras de estas gráficas se consideró únicamente la muestra sin ser aplicado el tratamiento para eliminar la DQO del peróxido residual, por lo tanto, en los valores presentados en las Figuras 10 y 11 también se incluyen los valores de DQO del peróxido residual.

6. 2 Caracterización de las muestras

Los resultados obtenidos para la caracterización de las muestras iniciales (concentración de 50 ppm de antraceno/fenantreno) se muestran en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Caracterización de las muestras.

Parámetro	Método	Resultados
pH	Medidor de pH Thermo Orion, 550 ^a	5.9
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	HACH	232,833 mg/l
Carbono Orgánico	Método de combustión infrarojo	12,592 ppm
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO ₅)	APHA 2005	16.9 mg/l

6.3 Procesos de Oxidación Avanzada

6.3.1 H₂O₂

Los resultados obtenidos de la aplicación del oxidante H₂O₂ en las diferentes concentraciones y tiempos analizados para degradar los compuestos antraceno y fenantreno se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 7. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación de H₂O₂.

Tiempo (min)	H ₂ O ₂				
	H ₂ O ₂ (%)	Antraceno		Fenantreno	
		Remoción (%)	D.E	Remoción (%)	D.E
15	0.25	23.47	0.39	30.12	0.66
	0.5	33.97	0.36	35.64	0.61
	0.75	35.6	1.15	39.36	1.32
	1	41.80	1.33	41.05	4.75
30	0.25	31.96	1.05	44.98	0.00
	0.5	43.61	0.21	49.66	0.56
	0.75	49.16	0.80	47.29	0.45
	1	47.14	3.41	42.98	1.96
60	0.25	39.72	0.47	48.31	0.46
	0.5	50.54	0.87	51.84	0.72
	0.75	55.55	0.18	54.80	0.52
	1	57.25	1.40	55.26	1.56
90	0.25	47.47	1.26	54.80	0.79
	0.5	56.67	0.21	57.33	0.59
	0.75	60.54	1.13	58.89	1.47
	1	64.25	0.86	61.13	0.20
120	0.25	55.8	0.28	58.63	0.91
	0.5	63.83	0.89	61.10	0.96
	0.75	68.18	0.49	64.22	1.05
	1	69.96	0.61	69.11	2.46

Tal como se observa en la Tabla anterior, los mayores porcentajes de degradación obtenidos mediante la aplicación de H₂O₂ a las muestras tratadas corresponden a valores de 69.11 y 69.96 % para fenantreno y antraceno respectivamente con concentraciones de peróxido de 1.0 % y tiempo de reacción de 120 minutos.

Es importante resaltar que un exceso en la aplicación del peróxido de hidrogeno y por consiguiente altas concentraciones de radicales OH• puede originar

reacciones que producen efectos inhibitorios en la degradación de este tipo de compuestos. Estos efectos se pueden verificar en trabajos reportados en la literatura (Ince, 1999; Alnaizy *et al.*, 2000), cuyos resultados demuestran que cuando el peróxido de hidrogeno está en exceso, actúa capturando los radicales hidroxilo, lo que puede conducir a una disminución del poder oxidativo del proceso y por ende se pueden llegar a obtener porcentajes de degradación menores. Por lo anterior, se probaron concentraciones de peróxido bajas (0.25, 0.5, 0.75 y 1.0 %).

Los resultados obtenidos comprueban lo descrito, lo cual se puede observar en la **Figura 13**, en la que se demuestra que no existe diferencia significativa para concentraciones de H₂O₂ de 0.75 y 1.0 % en los porcentajes de remoción de ambos compuestos tratados.

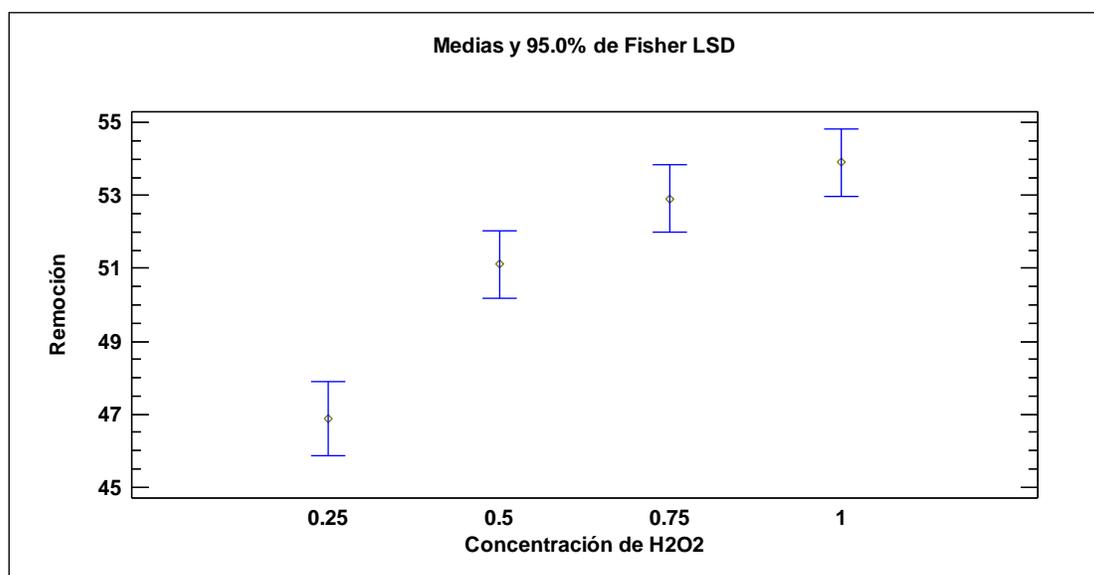


Figura 13. Efectos de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la remoción.

En lo que respecta a los tiempos de reacción, los resultados obtenidos para cada una de las concentraciones analizadas se observan en las **Figuras 14 y 15**, correspondientes a los compuestos antraceno y fenantreno respectivamente.

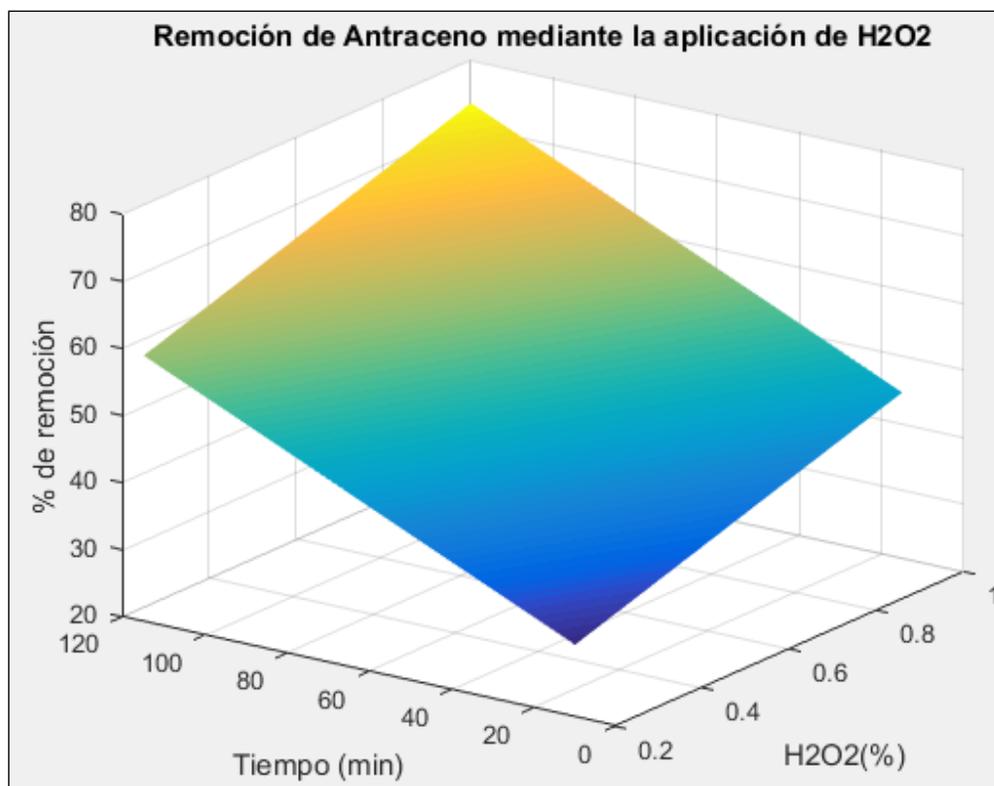


Figura 14. Remoción de antraceno mediante la aplicación del oxidante H₂O₂.

Como se observa en la **Figura 14**, después de realizar una regresión múltiple para los análisis estadísticos correspondientes, se demuestra que tanto la concentración de H₂O₂ como el tiempo de reacción tienen efectos significativos sobre los porcentajes de remoción del antraceno. Los mejores porcentajes de degradación de dicho compuesto se observan a partir de los 60 minutos de reacción y con concentraciones de 0.75 y 1.0 % de peróxido.

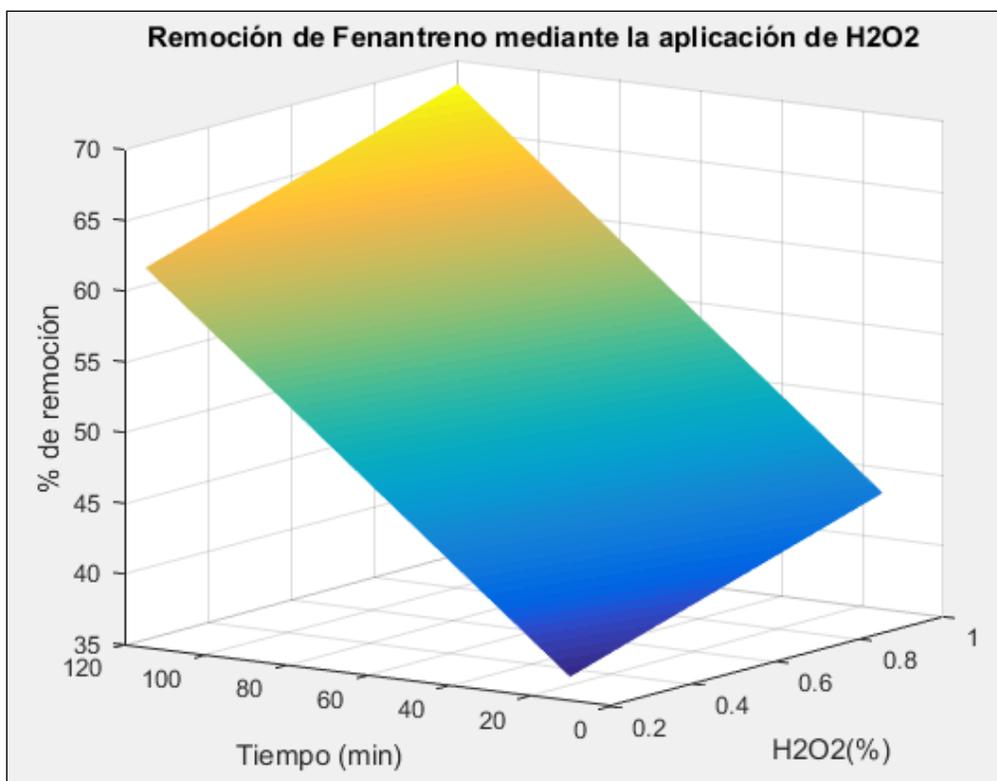


Figura 15. Remoción de fenantreno mediante la aplicación del oxidante H₂O₂.

En lo que respecta a los resultados obtenidos para el fenantreno, se observa un comportamiento similar al de los resultados obtenidos para el antraceno, con la diferencia que en el fenantreno se obtuvieron porcentajes de remoción relativamente menores que en el antraceno (**Figura 15**). Lo anterior puede deberse a que el fenantreno es algo más aromático que el antraceno porque la geometría de la molécula permite más formas resonantes con estructuras de benceno propiciando a que generen más productos intermedarios en la reacción de oxidación, cuya degradación podría ser más difícil que los productos formados en la oxidación del antraceno. Esto podría ser explicado por la región “Bahía” y la región “K” presentes en la estructura del fenantreno las cuales se forman entre los carbonos 4 y 5, y en los carbonos 9 y 10 respectivamente (**Figura 16**); siendo la región K más susceptible al ataque de otros compuestos por tener una menor polaridad, mientras que la región bahía es la región más protegida por el ataque

de electrones de otras moléculas puesto que al estar más unidas las moléculas presenta una mayor polaridad.

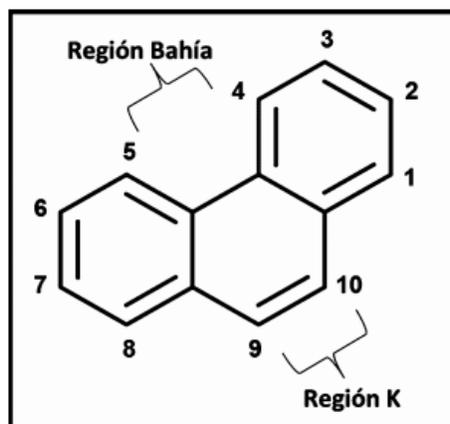


Figura 16. Estructura del Fenantreno.

Considerando los resultados del análisis estadístico de los valores obtenidos para ambos compuestos, se puede determinar que en los tiempos de 90 y 120 minutos y con concentraciones de peróxido de 0.75 y 1.0 % se tienen porcentajes de remoción más elevados, sin embargo, considerando los costos de los tratamientos que implican un mayor tiempo de reacción y los efectos de las concentraciones de H_2O_2 sobre la remoción de los dos HAP's estudiados, se puede concluir que el mejor tiempo de reacción y mejor concentración de peróxido corresponden a 90 minutos y 0.75 % respectivamente para este tratamiento.

Así mismo, los valores obtenidos demuestran que el peróxido es un buen oxidante para ambos compuestos, sin embargo los porcentajes de degradación más altos fueron de 68 y 69 % para fenantreno y antraceno respectivamente haciéndose necesaria la búsqueda de mejoras en el proceso mediante la adición de nuevos agentes oxidantes.

6.3.2 H_2O_2/UV

Con la finalidad de mejorar la eficiencia en la degradación de los compuestos estudiados, se combinó el H_2O_2 con otros agentes oxidantes, uno de ellos es la luz ultravioleta que actúa mediante la interacción con las moléculas presentes en el

medio provocando una ruptura de los enlaces químicos más fuertes. Debido a que algunos procesos oxidativos se consideran lentos en la generación de radicales OH•, haciendo estas combinaciones, generalmente, se obtienen mejores eficiencias de remoción cuando se comparan con tratamientos individuales, lo cual se puede verificar en diferentes trabajos citados en la literatura (Benitez *et al.*, 2002; Porto, 2000).

Los resultados obtenidos en la aplicación de este proceso se muestran a continuación (**Tabla 10**).

Tabla 8. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso H₂O₂/UV.

H ₂ O ₂ /UV					
Tiempo (min)	H ₂ O ₂ (%)	Antraceno		Fenantreno	
		Remoción (%)	D.E	Remoción (%)	D.E
15	0.25	20.47	1.20	42.89	0.84
	0.5	26.51	1.60	46.04	2.88
	0.75	50.78	1.23	46.32	0.17
	1	31.74	0.85	48.19	0.72
30	0.25	50.21	4.48	50.89	2.02
	0.5	58.29	1.34	55.07	0.57
	0.75	62.65	1.02	56.11	0.79
	1	47.26	0.34	58.62	0.09
60	0.25	51.22	1.07	54.96	0.92
	0.5	67.62	1.26	62.67	1.16
	0.75	65.13	1.23	65.42	0.23
	1	74.38	1.80	68.33	0.46
90	0.25	58.94	1.95	57.76	1.77
	0.5	72.52	0.62	65.80	0.65
	0.75	70.34	0.53	66.81	0.33
	1	76.77	1.07	71.69	0.8
120	0.25	61.07	1.59	58.11	1.28
	0.5	75.01	1.27	71.43	0.79
	0.75	70.57	0.75	68.67	0.45
	1	78.95	0.53	73.7	0.43

Como se puede observar en la Tabla 10 los porcentajes de remoción en ambos compuestos son mayores que los de la remoción con el agente oxidante H₂O₂ por sí solo, lo que demuestra que la luz UV aumenta la eficiencia en el proceso. En la

Figura 17 se puede observar la influencia de las variables: concentración de H_2O_2 y tiempo de exposición a la luz UV sobre los porcentajes de remoción del antraceno. Los análisis estadísticos realizados demostraron que ambas variables tienen efecto significativo sobre la remoción de dicho compuesto.

Así mismo, se observa un incremento en los porcentajes de remoción a partir de los 60 minutos de exposición a la luz UV para concentraciones de peróxido de 1.0%, con relación a la concentración de 0.75 %, puesto que en los primeros 60 minutos los porcentajes de remoción con ambas concentraciones de peróxido fueron similares.

En lo que respecta a los tiempos de reacción, a partir de los 60 minutos y hasta los 120 minutos se observa un incremento en la remoción, sin embargo, a los 90 y 120 minutos se observan porcentajes de remoción similares: 76.77 y 78.95 % para 90 y 120 minutos respectivamente.

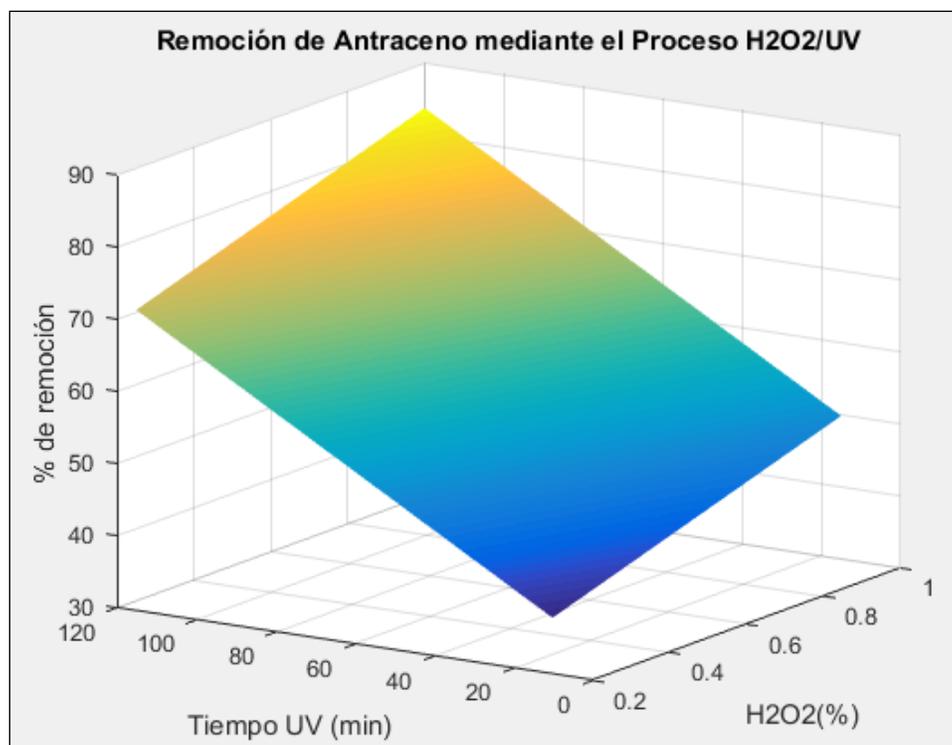


Figura 17. Remoción de antraceno mediante la aplicación del proceso H_2O_2/UV .

Los resultados obtenidos para el fenantreno presentan un comportamiento similar a los resultados obtenidos para el antraceno, lo cual se puede observar en la **Figura 18**.

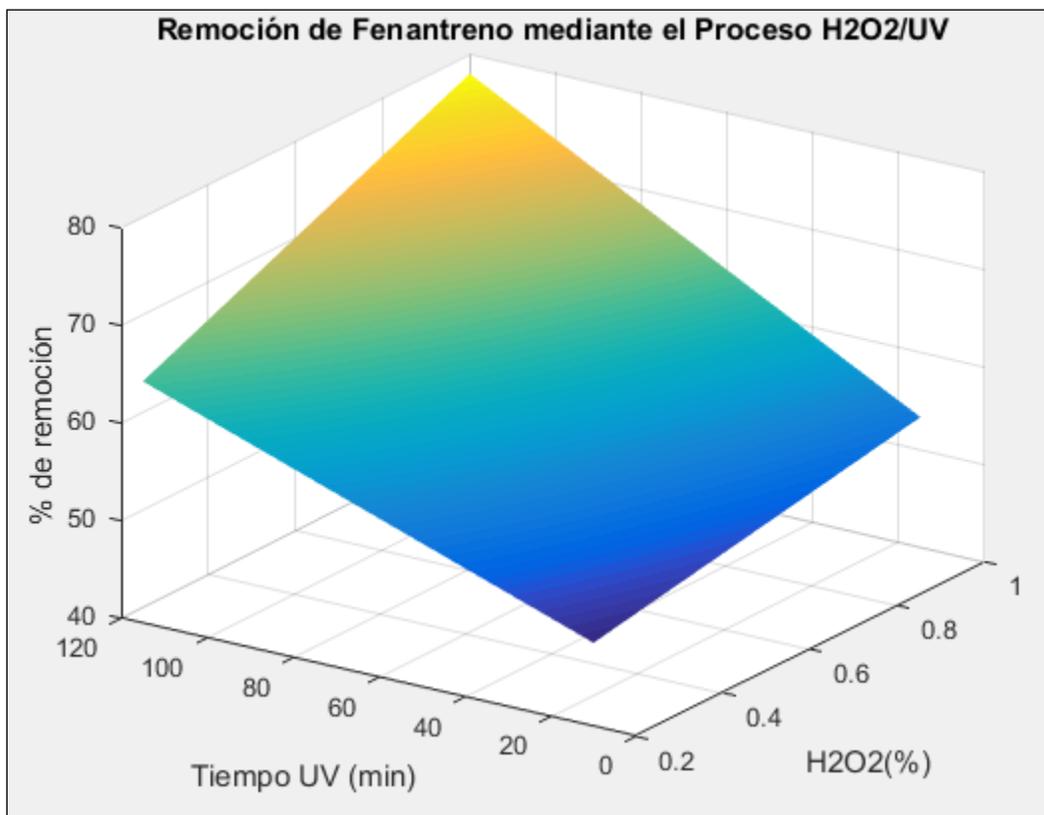


Figura 18. Remoción de fenantreno mediante la aplicación del proceso H₂O₂/UV.

De igual manera que para el antraceno, los porcentajes de remoción para el fenantreno más altos se obtuvieron con concentraciones de peróxido al 1.0 % y tiempos de exposición a la luz UV de 90 y 120 minutos, con valores de 71.69 y 73.7 % respectivamente, sin tener diferencia significativa entre los tiempos 90 y 120 minutos, lo que se comprueba al realizar los análisis estadísticos de los efectos del tiempo sobre los porcentajes de remoción de ambos compuestos.

Con base en lo anterior y considerando los costos que implica un mayor tiempo del proceso, se demuestra que las mejores concentraciones de peróxido y mejor

tiempo de exposición UV para incrementar la eficiencia del mismo, son de 1.0 % y 90 minutos respectivamente (**Tabla 10**).

Con fundamento en los resultados observados y de acuerdo con la literatura revisada, se demuestra que el proceso combinado de H₂O₂/UV tiene la capacidad de acelerar la generación de radicales OH• que son capaces de transformar diversos compuestos orgánicos tóxicos/recalcitrantes en productos de mejor degradabilidad y menos peligrosos, lográndose mejoras en los tratamientos (Gogate *et al.*, 2004).

6.3.3 Fenton

Los resultados obtenidos para el proceso Fenton se muestran en la **Tabla 11**. De acuerdo con estos resultados podemos observar que las eficiencias en los porcentajes de remoción aumentan con respecto al tratamiento con H₂O₂/UV analizado en el punto anterior.

Tabla 9. Porcentajes de remoción de Antraceno y Fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton.

Fenton				
Tiempo	Antraceno		Fenantreno	
	Remoción (%)	D.E	Remoción (%)	D.E
15	51.02	9.16	41.64	8.01
30	67.13	1.19	59.31	6.38
60	71.57	4.94	58.98	11.09
90	72.83	0.78	63.71	8.33
120	82.32	1.76	77.58	0.92

En la **Figura 19** se puede observar como aumentan los porcentajes de remoción a partir de los 30 minutos de reacción haciéndose evidente el poder oxidativo del peróxido en combinación con el Fe 2+.

Con relación al tiempo de reacción, se observa que en los tiempos 60-90 minutos el porcentaje de remoción es similar en cada compuesto, sin embargo para el

tiempo de 120 minutos incrementa alrededor del 10% el porcentaje de remoción. Los porcentajes de remoción mayores se obtuvieron en este tiempo con valores de 82.32 ± 1.76 y 77 ± 0.92 % para antraceno y fenantreno respectivamente.

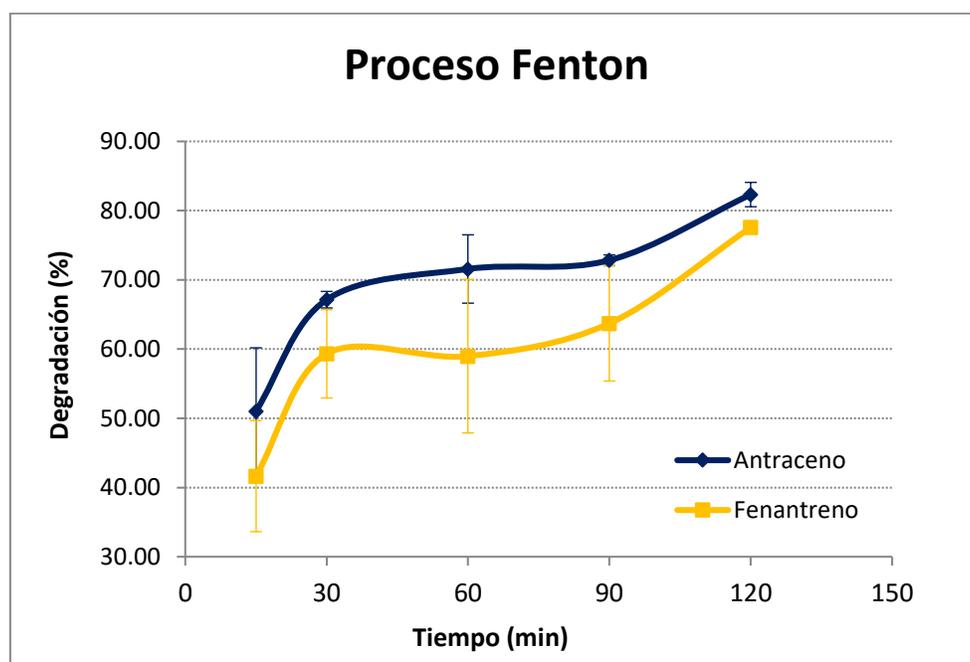


Figura 19. Remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton.

Es de esperar que la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas sea mayor a medida que aumenta la concentración del oxidante y del catalizador; sin embargo, grandes cantidades de H_2O_2 y de Fe^{2+} limitan el porcentaje de degradación del contaminante, ya que se pueden favorecer reacciones secundarias (Neyens & Baeyens, 2003). Por ejemplo, Homem *et al.* (2009) encontraron que un aumento en la concentración de H_2O_2 no suponía una mayor degradación de benzo(a)pireno ($10 \mu g/L$); ya que con una concentración inicial de H_2O_2 de $50 mg/L$ se conseguía una degradación del 90% tras 90 min de reacción; mientras que una concentración de $150 mg/L$ sólo permitía eliminar el 80 % del contaminante.

6.3.4 Fenton/UV

Con la finalidad de continuar buscando un proceso con mejores eficiencias con respecto a los analizados previamente, se adicionó una variable más al proceso Fenton, la luz UV, cuyos resultados mejoraron los porcentajes de remoción de los compuestos de estudio. Los resultados obtenidos para este proceso se muestran en la **Tabla 12**.

Tabla 10. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton/UV.

Fenton UV				
Tiempo	Antraceno		Fenantreno	
	Remoción (%)	D.E	Remoción (%)	D.E
15	71.35	3.35	66.65	1.68
30	75.63	4.08	68.72	0.16
60	78.79	2.64	70.06	8.24
90	82.79	0.21	78.59	0.65
120	84.55	0.69	80.75	0.47

A diferencia del proceso Fenton, y de acuerdo a los análisis estadísticos para este proceso se observa que no existe diferencia significativa entre los tiempos de reacción de 90-120 minutos (**Figura 20**), cuyos valores obtenidos para antraceno corresponden a 82.79 ± 0.21 y $84.55 \pm 0.69\%$ y para fenantreno 78.59 ± 0.65 y $80.75 \pm 0.47\%$ de degradación para los tiempos de 90 y 120 minutos respectivamente.

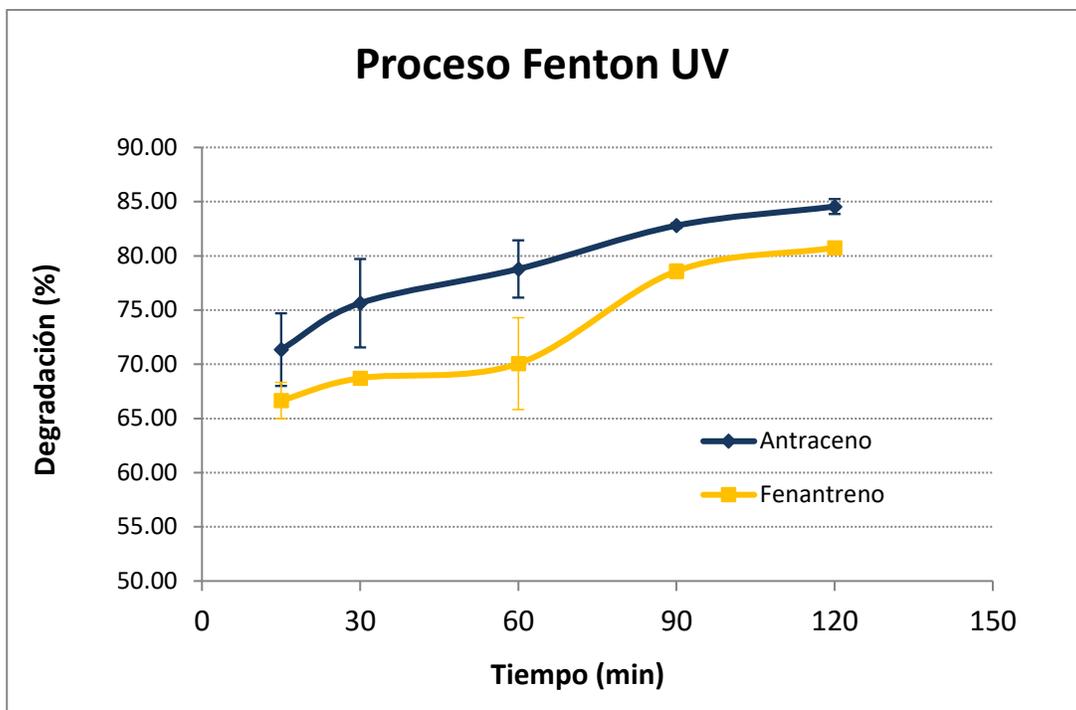


Figura 20. Remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso Fenton UV.

En comparación con el sistema Fenton, el proceso Fenton combinado con luz UV permite la formación de una mayor cantidad de radicales $^{\circ}\text{OH}$ y la regeneración de Fe^{2+} , (Dopar *et al.*, 2011). Sin embargo, este proceso al igual que el proceso Fenton, presenta el inconveniente de la producción de lodos y el requerimiento de trabajar a rangos de pH ácidos, con el consiguiente costo adicional que supone el ajuste del pH y el acondicionamiento y disposición posterior de los lodos generados (Levchuk *et al.*, 2014; Litter & Quici, 2010).

La implementación de estos sistemas híbridos a escala industrial puede ser costosa en comparación con los sistemas biológicos convencionales (Sánchez *et al.*, 2013). Por ello, se plantea la posibilidad de llevar a cabo una oxidación parcial de los compuestos a degradar, con el fin de originar sustancias de menor toxicidad y mayor biodegradabilidad que pudieran ser mineralizadas en un tratamiento biológico posterior (Rubio-Clemente *et al.*, 2014). De este modo, se minimizarían los costos de operación asociados al empleo de este tipo de tecnologías. No obstante, debe tenerse presente que antes de proceder al acoplamiento del

proceso Fenton o Fenton UV con el sistema biológico, deben de realizarse pruebas de toxicidad del efluente procedente del proceso químico y eliminarse por completo el H₂O₂ residual, ya que éste podría inhibir la actividad microbiana (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

6.3.5 H₂O₂/UV/KMnO₄

En lo que respecta a este POA, se adicionó una variable más al proceso H₂O₂/UV, el oxidante KMnO₄ en concentraciones de 20, 25 y 30 mg/L para buscar mejorar la eficiencia en la degradación de los compuestos de estudio. Los resultados obtenidos para cada una de las concentraciones analizadas se presentan en las **tablas 13, 14 y 15**.

Tabla 11. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso H₂O₂/KMnO₄/UV.

H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV						
KMnO ₄ (mg/L)	Tiempo (min)	H ₂ O ₂ (%)	Antraceno		Fenantreno	
			Remoción (%)	D.E	Remoción (%)	D.E
20	15	0.25	44.55	0.58	36.73	0.14
		0.5	50.98	0.48	48.45	0.55
		0.75	60.99	0.72	50.41	6.53
		1	62.65	0.29	49.77	8.00
	30	0.25	51.42	0.66	44.15	0.46
		0.5	62.28	0.12	56.32	0.56
		0.75	69.11	0.46	60.12	3.83
		1	77.50	0.51	61.39	6.64
	60	0.25	58.61	0.37	55.07	0.49
		0.5	77.37	0.70	71.49	0.84
		0.75	79.81	0.32	73.70	3.53
		1	83.35	0.29	74.54	4.04
	90	0.25	76.44	2.49	69.82	0.30
		0.5	81.32	0.35	78.23	0.80
		0.75	84.87	0.61	78.52	3.31
		1	83.66	0.58	79.25	2.67
	120	0.25	77.53	4.54	70.80	1.30
		0.5	83.20	0.26	78.75	0.16
		0.75	85.47	0.32	80.19	1.68
		1	83.83	0.41	80.26	1.67

Tabla 12. Porcentajes de remoción de Antraceno y Fenantreno mediante la aplicación del proceso H₂O₂/KMnO₄/UV.

H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV						
KMnO ₄ (mg/L)	Tiempo (min)	H ₂ O ₂ (%)	Antraceno		Fenantreno	
			Remoción (%)	D.E	Remoción (%)	D.E
25	15	0.25	39.62	2.16	34.69	2.60
		0.5	50.18	1.83	47.49	1.01
		0.75	56.66	0.67	54.79	0.40
		1	60.17	0.60	57.50	0.89
	30	0.25	45.76	1.25	46.03	1.13
		0.5	58.05	1.23	52.28	1.35
		0.75	65.92	1.55	62.55	0.93
		1	77.73	0.07	66.93	0.54
	60	0.25	61.36	0.25	55.09	0.89
		0.5	77.76	1.53	71.24	0.63
		0.75	79.41	0.74	76.51	1.29
		1	81.40	0.55	78.52	0.18
	90	0.25	69.20	0.77	67.34	2.14
		0.5	82.92	0.65	77.77	0.35
		0.75	84.51	0.22	80.97	0.08
		1	84.83	0.32	81.84	0.23
	120	0.25	74.41	3.05	72.45	8.59
		0.5	82.18	0.19	77.79	1.17
		0.75	84.88	0.09	81.51	0.11
		1	85.68	0.43	82.14	0.22

Como se observa en los resultados, se obtuvieron porcentajes de degradación similares a los obtenidos mediante la aplicación del proceso Fenton UV. En las tres concentraciones analizadas (20, 25 y 30 mg/L), de acuerdo con los análisis estadísticos realizados, no se observan diferencias significativas entre los efectos de estas sobre el porcentaje de degradación, por lo que se seleccionó la concentración de 20 mg/L como variable óptima puesto que disminuye los costos del proceso.

Así mismo, para la selección de la mejor concentración de H₂O₂, tampoco se observaron diferencias significativas entre las concentraciones de 0.75 y 1.0 % en los resultados obtenidos. De la misma manera ocurre con el tiempo de exposición

UV, puesto que los mejores porcentajes de degradación se observaron a partir de los 90 minutos, sin embargo entre los 90 y 120 minutos no se observa diferencia significativa con respecto al porcentaje de degradación. Los efectos de estas variables se pueden observar claramente en las **Figuras 21, 22, 23 y 24**.

Tabla 13. Porcentajes de remoción de antraceno y fenantreno mediante la aplicación del proceso H₂O₂/KMnO₄/UV.

H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV						
KMnO ₄ (mg/L)	Tiempo (min)	H ₂ O ₂ (%)	Antraceno		Fenantreno	
			Remoción (%)	D.E	Remoción (%)	D.E
30	15	0.25	42.70	2.21	40.03	5.46
		0.5	51.10	2.30	48.90	0.37
		0.75	56.21	3.34	55.92	0.57
		1	64.11	0.89	59.63	1.02
	30	0.25	47.51	0.81	44.70	1.85
		0.5	57.88	1.49	53.34	0.39
		0.75	67.14	0.34	62.12	2.63
		1	76.09	1.07	69.42	0.64
	60	0.25	63.58	3.33	56.08	1.82
		0.5	76.93	0.98	71.92	0.20
		0.75	82.22	0.19	77.83	0.47
		1	83.96	0.41	79.46	0.87
	90	0.25	75.01	1.57	69.91	1.57
		0.5	83.33	0.35	77.75	0.31
		0.75	84.68	0.14	81.67	0.24
		1	84.03	0.05	81.68	0.24
	120	0.25	76.04	1.91	68.96	1.23
		0.5	83.21	0.51	78.44	0.18
		0.75	84.59	0.14	81.85	0.11
		1	84.66	0.30	82.24	0.11

Si bien se puede observar que los mejores porcentajes de degradación se obtuvieron en los tiempos de 90-120 minutos, para el tiempo de 60 minutos no existe mucha variación en comparación con estos. Los valores obtenidos para cada uno de estos tiempos fueron de 79.81 ± 0.32 , 84.87 ± 0.61 y 85.47 ± 0.32 % para el antraceno y de 73.70 ± 3.53 , 78.52 ± 3.31 y 80.19 ± 1.68 % para el fenantreno, correspondientes a 60, 90 y 120 minutos respectivamente.

Ahora bien, considerando que desde el minuto 60 hasta el 120 de exposición UV se incrementó un 5% el porcentaje de degradación para el antraceno y un 7% para el fenantreno se considera que desde el punto de vista económico, el mejor tiempo de reacción corresponde a 60 minutos puesto que se busca obtener mejores eficiencias a menores costos para que el proceso sea más atractivo a escala real. Sin embargo, si lo que se busca es cumplir con ciertos estándares normativos y un 5 o 7% hacen la diferencia para tomar una decisión de qué proceso elegir, el mejor tiempo de exposición UV corresponde a 90 minutos sin dejar a un lado que las condiciones óptimas estarán en función de los contaminantes presentes en cada efluente a tratar. De acuerdo a lo anterior, y desde el punto de vista estadístico, las mejores concentraciones de reactivos y mejor tiempo de exposición corresponden a 0.75% de H₂O₂, 20 mg/L de KMnO₄ y 90 minutos respectivamente.

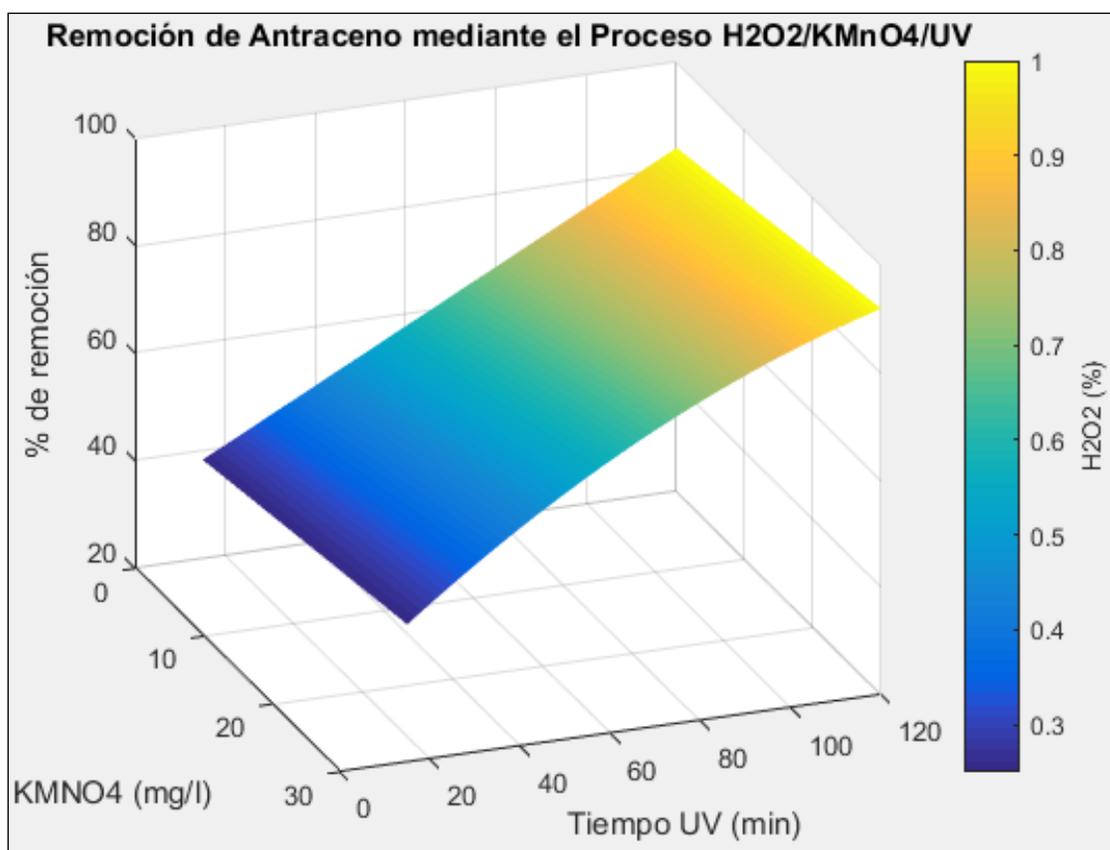


Figura 21. Efecto de las variables H₂O₂, KMnO₄ y Tiempo en la remoción de antraceno mediante el proceso H₂O₂/ KMnO₄/UV.

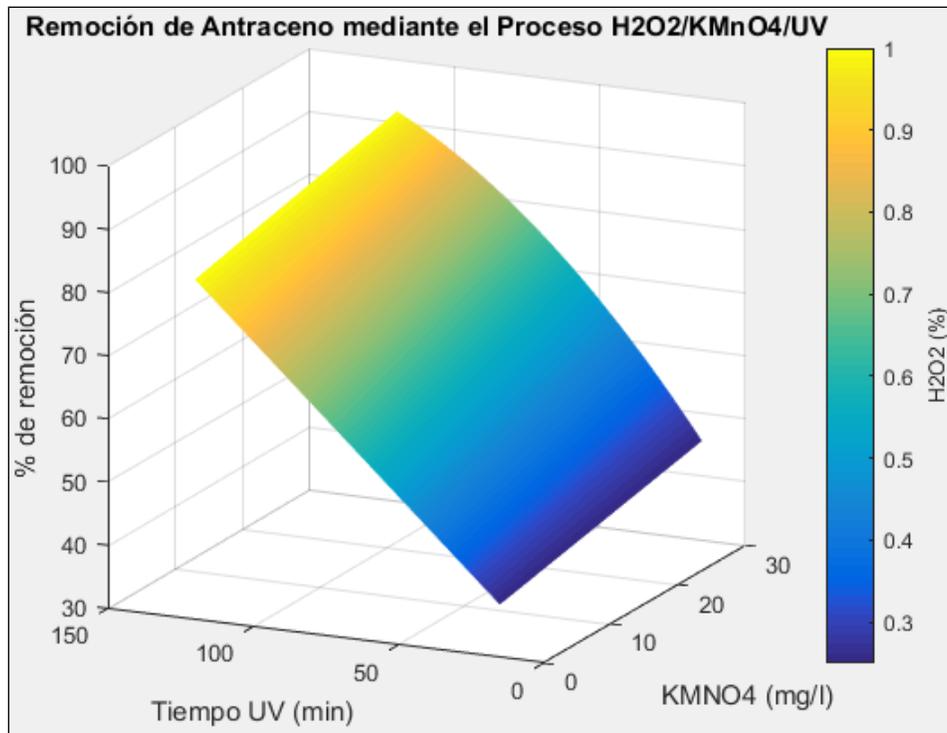


Figura 22. Efecto de las variables H₂O₂, KMnO₄ y Tiempo en la remoción de antraceno mediante el proceso H₂O₂/KMnO₄/UV.

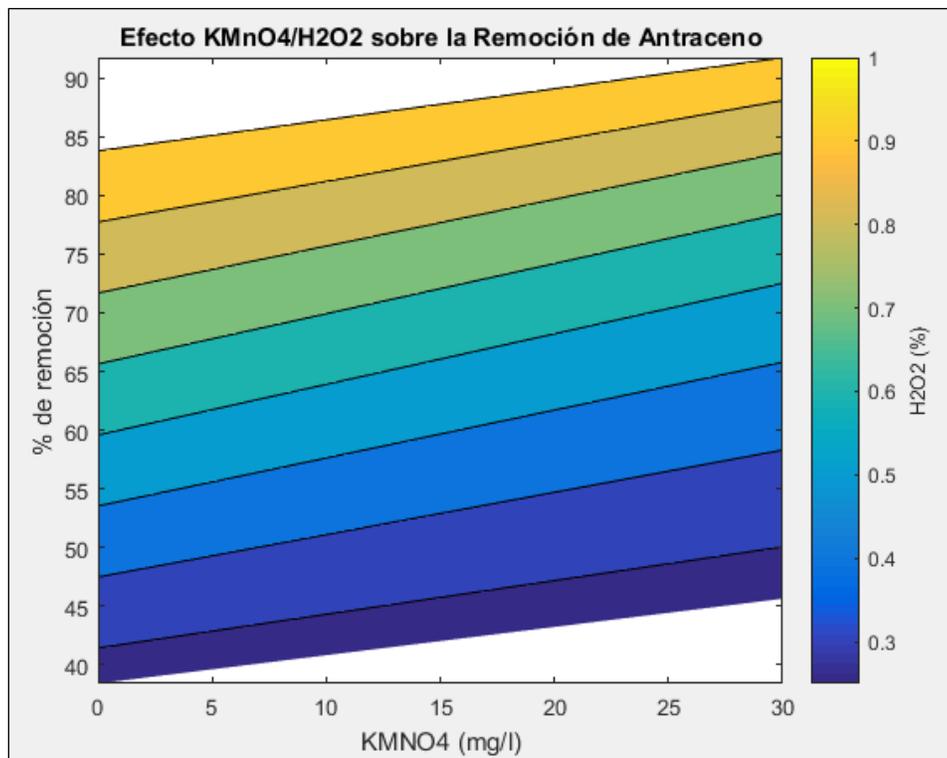


Figura 23. Efecto de las concentraciones de KMnO₄ y H₂O₂ en la remoción de antraceno mediante el proceso H₂O₂/KMnO₄/UV.

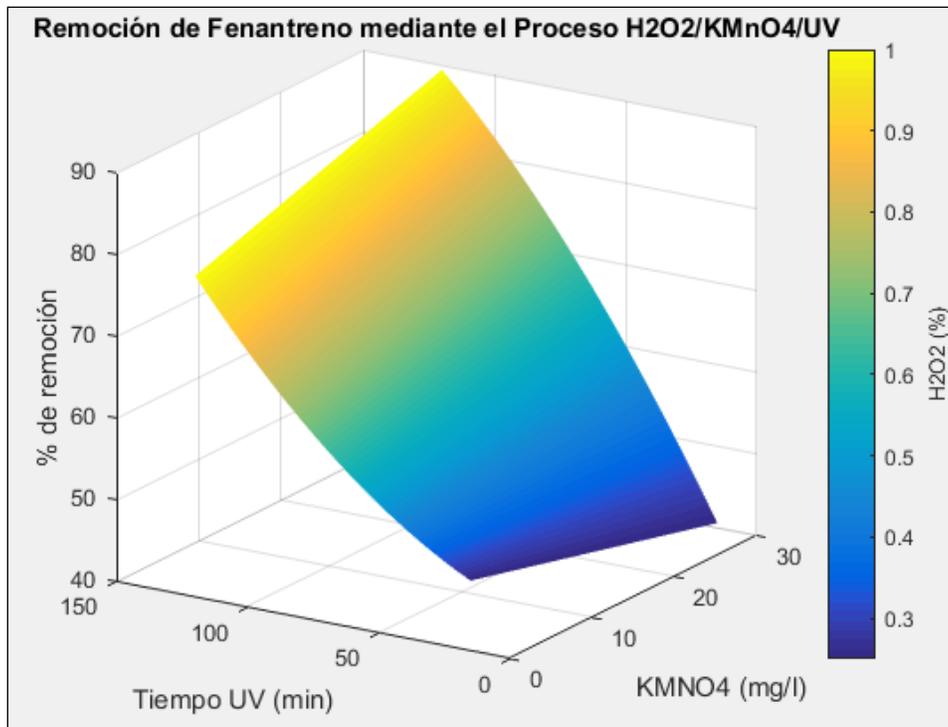


Figura 24. Efecto de las concentraciones de KMnO_4 y H_2O_2 en la remoción de fenantreno mediante el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4/\text{UV}$.

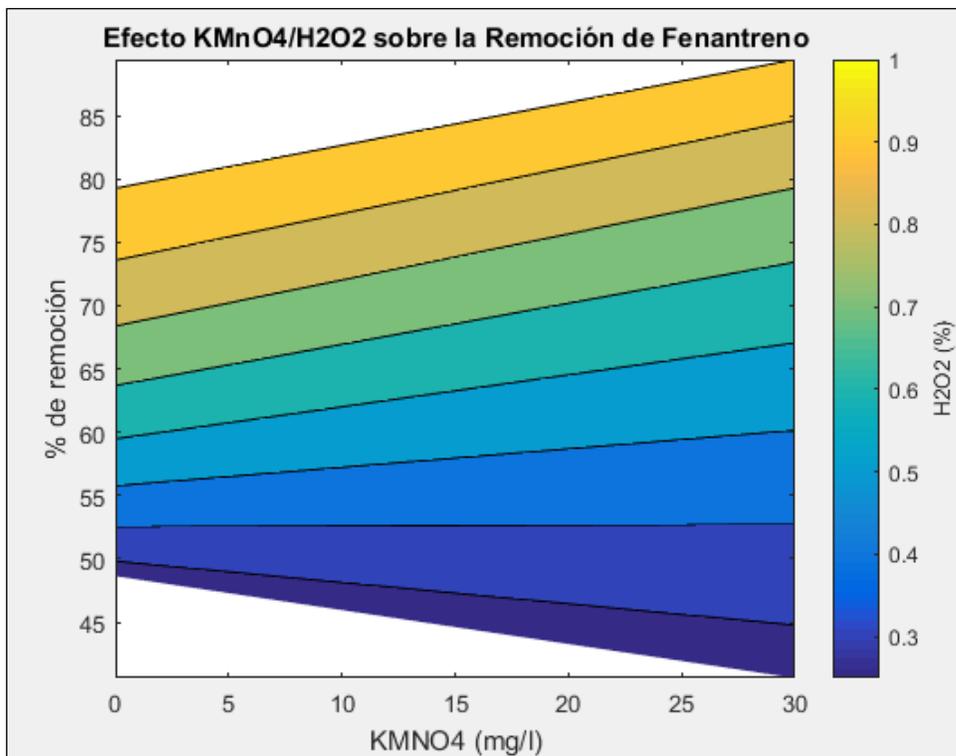


Figura 25. Efecto de las concentraciones de KMnO_4 y H_2O_2 en la remoción de fenantreno mediante el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4/\text{UV}$.

De acuerdo los datos obtenidos, se hace evidente que la adición del agente oxidante KMnO_4 ayuda a mejorar la generación de radicales OH^\bullet , necesarios para debilitar el enlace del anillo central bencénico del antraceno y del fenantreno.

6.3.6 Procesos y condiciones óptimas

Una vez evaluados los resultados de cada proceso estudiado, se seleccionaron las mejores condiciones de cada uno de los mismos, las cuales se presentan en la siguiente gráfica (**Figura 26**).

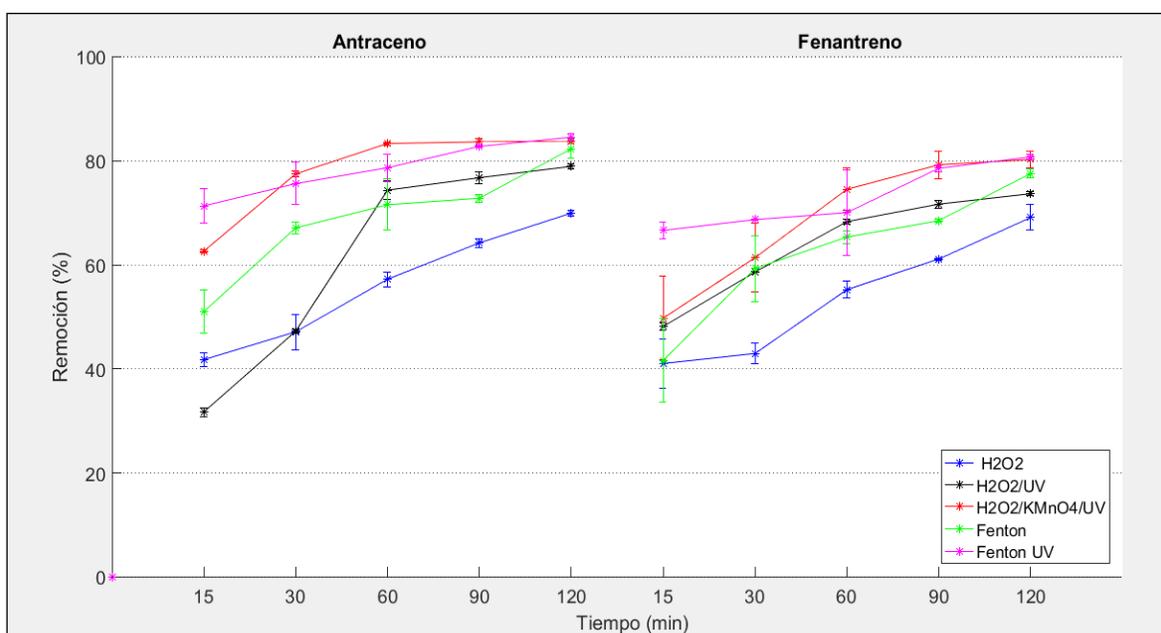


Figura 26. Procesos y condiciones óptimas para la degradación de antraceno y fenantreno.

Como se puede observar en la figura anterior, los procesos que presentaron mejores eficiencias en los porcentajes de degradación de antraceno y fenantreno fueron los procesos Fenton UV y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4/\text{UV}$, mismos que ya han sido discutidos en apartados anteriores. Ambos procesos dieron como resultado porcentajes de remoción muy similares (82 y 83%), sin embargo se considera al $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4/\text{UV}$, como el proceso más eficiente y el más viable para su aplicación a escala real debido a que, como ya se explicó previamente, el proceso Fenton UV

presenta el inconveniente de la producción de lodos y requiere trabajar con rangos de pH ácidos, trayendo consigo un costo adicional que supone el ajuste del pH y el acondicionamiento y disposición o tratamiento posterior de los lodos generados.

En armonía con lo anterior, el análisis estadístico de los procesos evaluados demuestra que no existe diferencia significativa entre los procesos Fenton UV y $H_2O_2/KMnO_4/UV$, tal como se observa en la **Figura 27** presentada a continuación, lo cual ratifica que el proceso más eficiente de los evaluados es el $H_2O_2/KMnO_4/UV$.

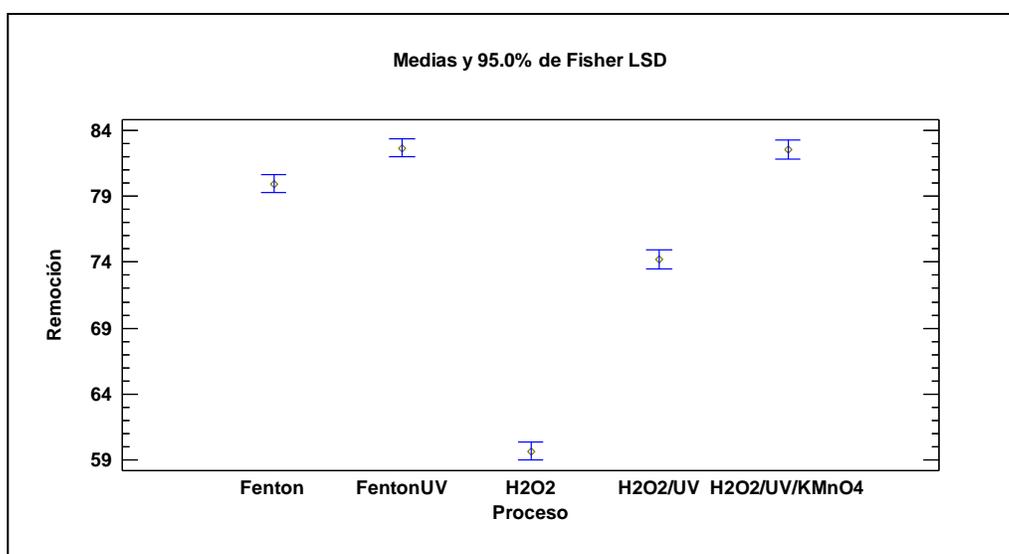


Figura 27. Comparación entre procesos para degradación de antraceno y fenantreno en agua de mar sintética.

Por otro lado, de acuerdo con la Figura 26, los resultados mostraron que se presenta un mayor porcentaje de degradación en el antraceno que en el fenantreno en todos los procesos analizados. Como ya se explicó en el apartado de resultados de la aplicación de H_2O_2 a las muestras tratadas, esto puede ser debido a la región “Bahía” y la región “K” presentes en la estructura del fenantreno.

Se observó que en el proceso combinado de H_2O_2/UV , para el antraceno se presentó un porcentaje de degradación menor en los tiempos 15-60 minutos, a

diferencia del fenantreno que fue mayor en estos mismos tiempos. Esto podría ser explicado por los subproductos intermediarios formados durante la reacción de oxidación del antraceno, pudiendo retardarse la velocidad de degradación del mismo a diferencia de los productos formados en la degradación del fenantreno. Cuanto mayor es la cantidad inicial de contaminantes, se generará un mayor número de intermediarios, los cuales a su vez reaccionarán con radicales °OH, oxidándose y dejando un menor número de °OH disponibles para interactuar con las sustancias de origen (Hong *et al.*, 2007).

6.4 Resultados en función de la DQO, DBO y COT

Las aguas de origen petroquímico se distinguen por su alto contenido en demanda química de oxígeno (DQO) y en carbono orgánico total (COT). Tanto la DQO como el COT son parámetros esenciales a la hora de conocer el grado de contaminación de las aguas (Hasan *et al.*, 2012) y de gran importancia en la evaluación de la eficiencia de los procesos de oxidación (Bianco *et al.*, 2011).

Por lo anterior, se realizó la evaluación de estos parámetros en los procesos estudiados en las condiciones óptimas encontradas. Los resultados de estos parámetros se muestran en la **Tabla 16 y Figura 28** presentadas a continuación.

Tabla 14. Parámetros de estudios realizados a los procesos en condiciones óptimas.

Agua de mar sintética 10 ppm						
Muestra analizada	DQO	D.E	COT (mg/L)	DBO (mg/L)	Rel. DQO/COT	Rel. DQO/DBO
A. Sintética Contaminada	82950	500	13660	17.2	6.07	0.0002
H ₂ O ₂	73283	804	11260	13.3	6.51	0.0002
H ₂ O ₂ /UV	80950	6805	11370	12.4	7.12	0.0002
H ₂ O ₂ /KMnO ₄ /UV	68700	2046	10590	17.2	6.49	0.0003
Fenton	6367	144	823	12	7.74	0.0019
FentonUV	17617	1127	2598	8.16	6.78	0.0005

Finalizado el proceso de oxidación, se observa que se lograron descensos significativos de DQO, principalmente en los procesos Fenton y Fenton UV, dichos resultados se muestran en la **Figura 28**.

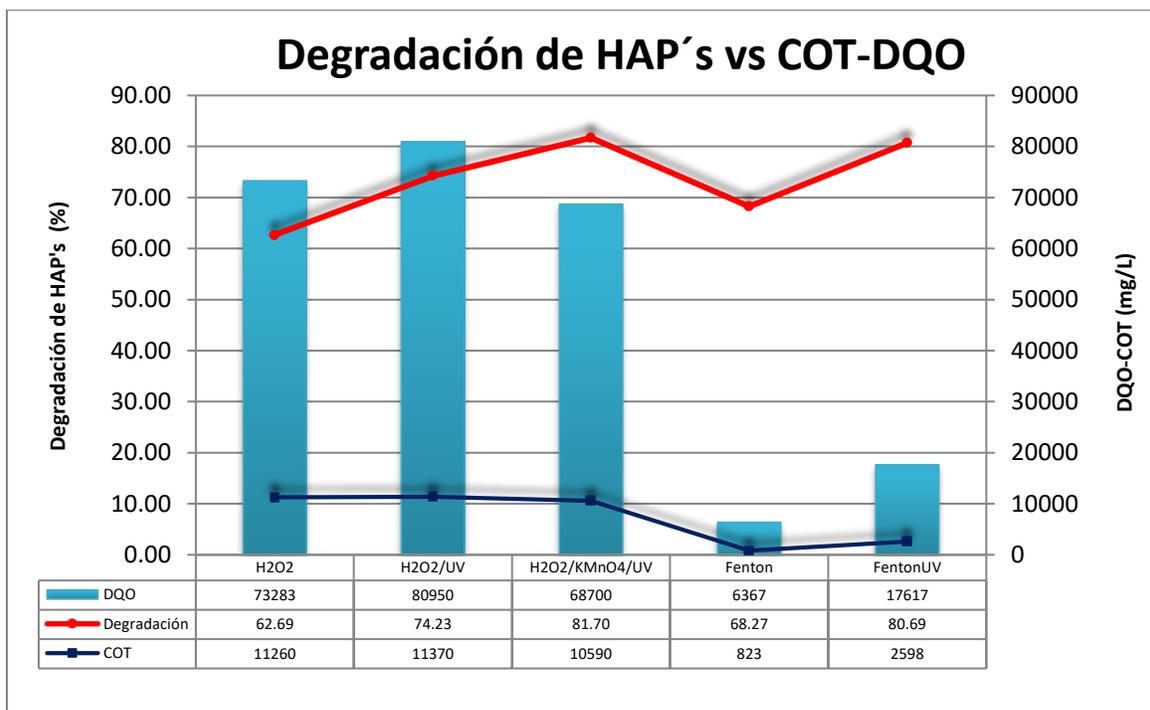


Figura 28. Parámetros de estudios DQO y COT evaluados en los procesos en condiciones óptimas.

La línea con marcadores en forma de cuadro representa el COT medido después de aplicar los POA en las mejores concentraciones y tiempos evaluados en cada proceso de estudio; las barras representan los resultados de la DQO, mientras que la línea con marcadores en forma de círculo representa el porcentaje de degradación de los compuestos antraceno y fenantreno. Como se puede observar, en los procesos que utilizan como catalizador la luz UV (H_2O_2/UV , $H_2O_2/KMnO_4/UV$ y Fenton UV) la DQO y el COT tienen un comportamiento contrario a los porcentajes de degradación puesto que a diferencia de estos, la degradación de la materia orgánica disminuye y se esperaría que aumente tal como en los porcentajes de degradación de los HAPs evaluados. Esto podría deberse a que los porcentajes de degradación de antraceno y fenantreno se están

evaluando para estos compuestos únicamente, mientras que la degradación de la materia orgánica (medida como DQO) evalúa toda la materia orgánica presente en las muestras y pueden estar presentes otros compuestos que aportan carga orgánica a las mismas, tal como la acetona que se utilizó para poder solubilizar el antraceno y fenantreno en medio líquido. Es importante resaltar este punto puesto que el objeto de estudio de esta investigación fue encontrar el proceso con mejores eficiencias de degradación para estos dos compuestos y las condiciones óptimas que favorezcan dichas eficiencias.

Al mismo tiempo, puede suceder que los subproductos formados como intermediarios en los procesos combinados con luz UV sean más tóxicos o tengan mayor carga orgánica que los subproductos formados en los procesos que no incluyen la luz UV, este aspecto debe ser tomado en cuenta, desde el punto de vista tóxico para la comunidad microbiana, especialmente cuando se emplean estos procesos como pretratamiento a un sistema biológico (Oller *et al.*, 2011).

Por otro lado, se observa que los procesos Fenton y Fenton UV tienen una mayor reducción de la DQO y el COT, comparada con la de los otros procesos evaluados. Esto podría ser debido a que los procesos Fenton pueden ser más efectivos para algunas especies químicas formadas como subproductos de las reacciones involucradas.

En lo que se refiere a los valores de DBO, la relación entre ésta y la DQO nos permite darnos una idea de la biodegradabilidad del agua estudiada. Para valores muy bajos de DBO se trata de efluentes poco biodegradables o no biodegradables, tal como los compuestos antraceno y fenantreno, cuyos valores obtenidos para las relaciones de DBO5/DQO fueron muy bajas, por debajo de 0.1.

6.5 Resultados de los procesos y condiciones óptimas evaluados en agua de mar real

Toda vez evaluadas las condiciones óptimas con mejores eficiencias de degradación para el antraceno y fenantreno, se realizaron las pruebas de cada

proceso en condiciones óptimas en agua de mar real para comprobar los resultados obtenidos en agua de mar sintética. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica (**Figura 29**).

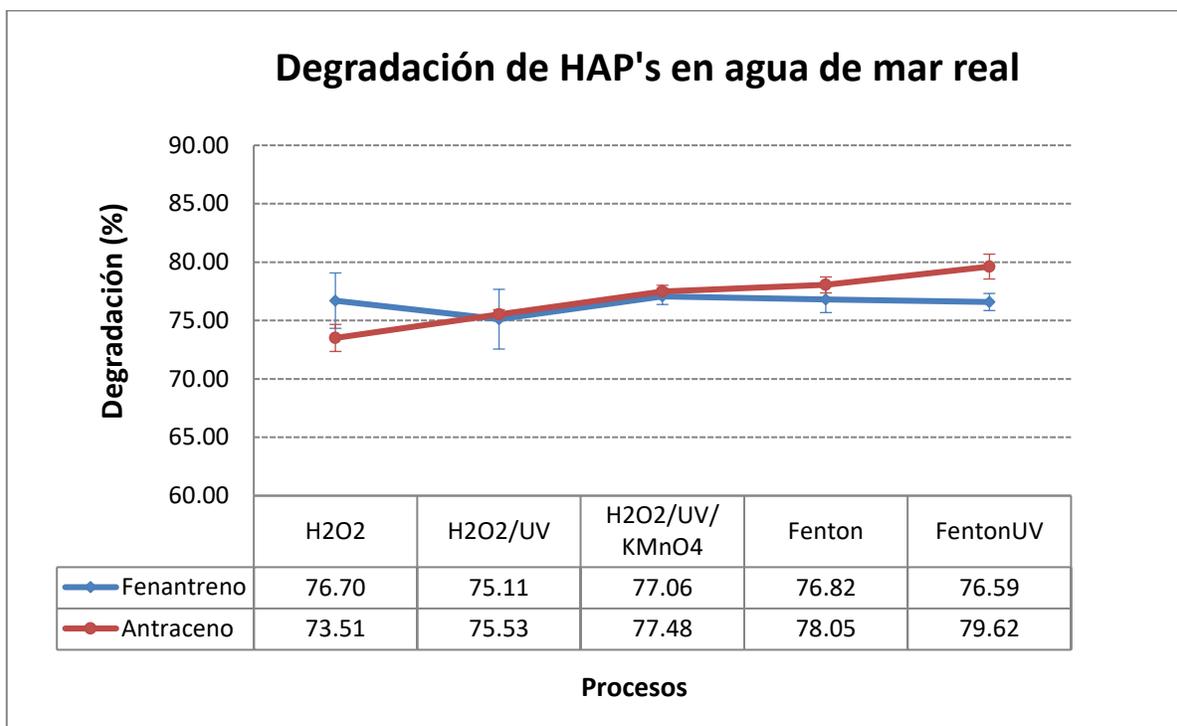


Figura 29. Degradación de antraceno y fenantreno en agua de mar real de los procesos evaluados.

Como se puede apreciar en la figura anterior, los porcentajes de degradación de cada proceso son ligeramente menores (alrededor de 3%) a los porcentajes obtenidos en los procesos evaluados en un medio sintético, esto puede ser debido a que en un medio real pueden existir otros tipos de compuestos que interfieren con la velocidad de degradación de los oxidantes utilizados en cada proceso, sin embargo el comportamiento presentado por los resultados es similar al observado en un medio sintético.

En lo que respecta a los procesos $H_2O_2/KMnO_4/UV$, Fenton y Fenton UV, de acuerdo con los resultados obtenidos, son los mejores procesos en función de los porcentajes de degradación obtenidos, los cuales corresponden a 77.06 76.82 y 76.59 % para el antraceno y 77. 48, 78.05 y 79.62 % para el fenantreno

respectivamente. Según estos resultados, no existe diferencia significativa entre estos tres procesos, lo cual se puede verificar en la **Figura 30** mostrada a continuación.

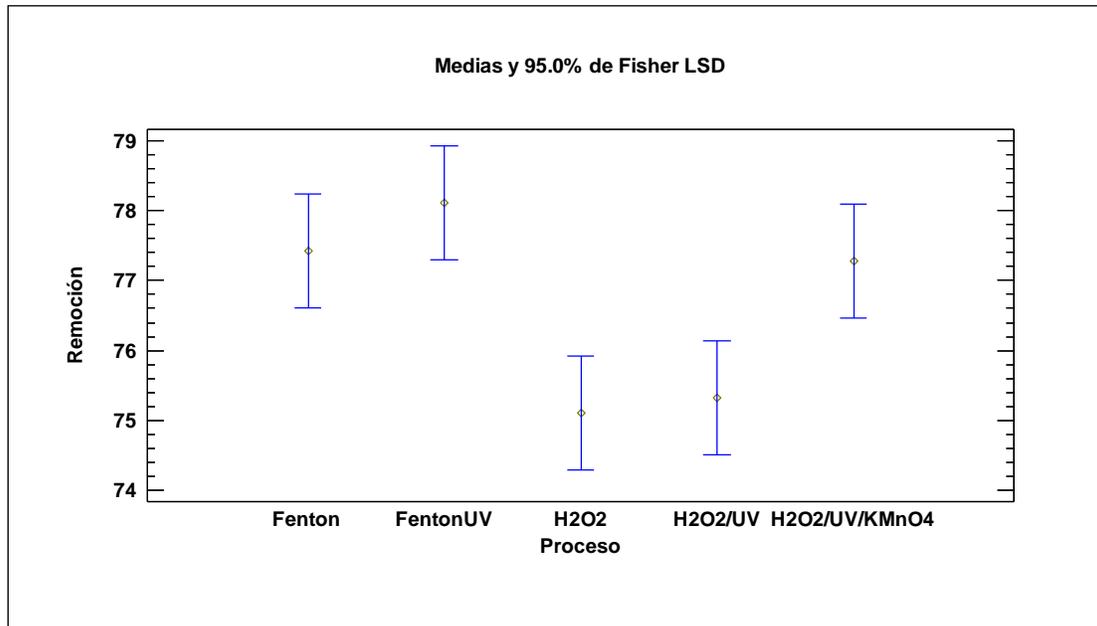


Figura 30. Comparación entre procesos para degradación de antraceno y fenantreno en agua de mar real.

En función de lo anterior, si se considera el mejor porcentaje de degradación obtenido, el proceso con mejores resultados sería el Fenton UV, sin embargo, como ya se explicó en apartados anteriores, éste proceso al igual que el proceso Fenton, este proceso presenta inconvenientes ligados fundamentalmente al uso de grandes cantidades de hierro para conseguir altos rendimientos y a la producción de lodos, así mismo requiere trabajar en condiciones de pH ácidos, incrementando los costos que supone el ajuste del pH y el acondicionamiento y disposición posterior de los lodos generados; así mismo, considerando que no existe diferencia significativa entre los porcentajes de degradación de este proceso y el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4/\text{UV}$, se considera a este último como el más eficiente y económicamente viable para su aplicación a escala real.

Considerando lo anterior y tomando en cuenta que los efluentes procedentes de la industria petroquímica son muy variados y presentan una alta cantidad de

compuestos tóxicos, persistentes y difíciles de degradar por procesos convencionales, el proceso de oxidación $H_2O_2/KMnO_4/UV$ puede ser considerado como una técnica atractiva en el tratamiento de este tipo de aguas.

Por otro lado, los parámetros de DQO, COT y DBO evaluados para cada proceso en un medio real, se muestran a continuación (**Tabla 17**).

Tabla 17. Parámetros de estudios realizados a los procesos en condiciones óptimas en un medio real.

Agua Real 10 ppm						
Muestra analizada	DQO	D.E	COT (mg/L)	DBO (mg/L)	Rel. DQO/COT	Rel. DQO/DBO
A. Real Contaminada	88200	1250	12970	15.26	6.8	0.00017
H_2O_2	68033	1233	11700	11.72	5.8	0.00017
H_2O_2/UV	76617	2466	11830	11.36	6.5	0.00015
$H_2O_2/KMnO_4/UV$	69783	2673	10490	3.64	6.7	0.00005
Fenton	13450	1000	1874	6.36	7.2	0.00047
FentonUV	17117	764	1938	0.37	8.8	0.00002

De igual manera que en los resultados obtenidos en medio sintético, se observa que se lograron descensos significativos de DQO, principalmente en los procesos Fenton y Fenton UV, dichos resultados se muestran en la **Figura 31**.

La DQO de la muestra de agua real contaminada dio un valor mayor que el agua de mar sintética contaminada, 88200 y 82920 mg/L respectivamente. Como se puede observar, al igual que en el agua sintética, la mayor degradación de este parámetro se obtuvo con el proceso Fenton, obteniéndose una DQO final de 13450 mg/L para agua real.

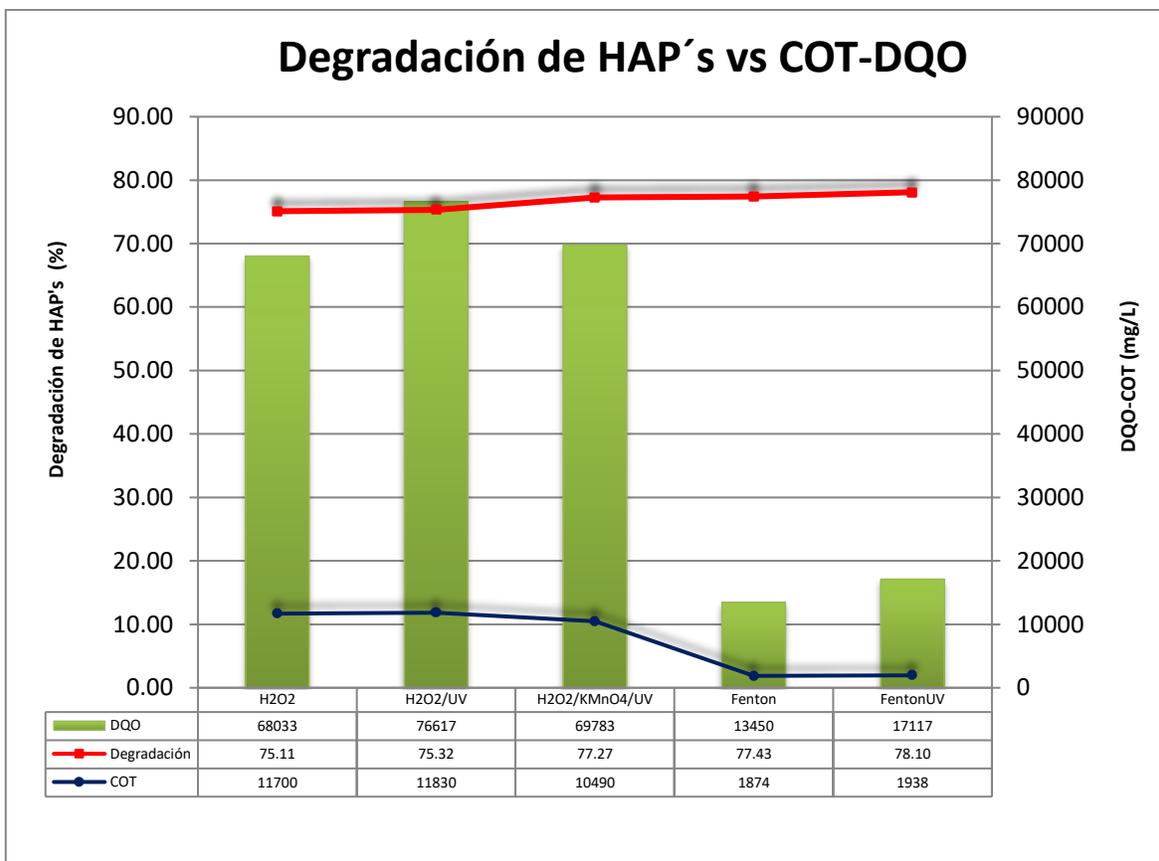


Figura 31. Parámetros DQO y COT evaluados en agua de mar real tratada con los POA's estudiados.

La línea con marcadores redondos representa el COT medido después de aplicar los POA's; las barras representan los resultados de la DQO, mientras que la línea con marcadores en forma de cuadro representa el porcentaje de degradación de los compuestos antraceno y fenantreno.

Como se puede observar, los resultados obtenidos para estos parámetros tienen un comportamiento similar a los resultados obtenidos en los tratamientos aplicados en agua de mar sintética (descritos en párrafos anteriores), de tal manera que con el proceso $H_2O_2/KMnO_4/UV$ la DQO disminuyó hasta 697783, mientras que con el proceso fenton/UV disminuyó hasta 17117 mg/L y con el proceso Fenton hasta 13450 mg/L. Como ya se explicó previamente, estos resultados pueden ser explicados por los subproductos formados como intermediarios en los procesos combinados con luz UV puesto que estos pueden

ser más tóxicos o tener mayor carga orgánica que los subproductos formados en los procesos que no incluyen la luz UV; así mismo, los procesos Fenton y Fenton UV tienen una mayor reducción de la DQO y el COT, comparada con la de los otros procesos evaluados, esto puede ser debido a que, como se explicó en apartados anteriores los procesos Fenton pueden ser más efectivos para algunas especies químicas formadas como subproductos de las reacciones involucradas.

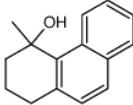
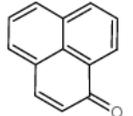
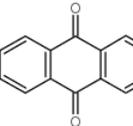
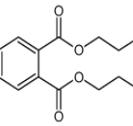
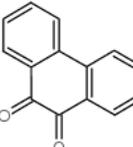
6.6 Subproductos de reacción obtenidos

Los subproductos resultantes de la oxidación del antraceno y fenantreno mediante la aplicación de los procesos estudiados, se muestran en la **Tabla 18**. Cabe mencionar que estos compuestos se encuentran clasificados como peligrosos, sin embargo, de acuerdo con la literatura investigada, algunos de ellos son menos nocivos que el antraceno y fenantreno, tal es el caso de la antraquinona y la fenantraquinona, subproductos encontrados en mayor cantidad en la reacción.

En la oxidación del antraceno, pudo ocurrir un ataque a la posición meso de la estructura (anillo interno), produciéndose la 9, 10-antraquinona, notablemente estable a una oxidación posterior. Por lo anterior, se requieren condiciones muy enérgicas para la sustitución de la antraquinona (Rivera, 2011).

De acuerdo a la literatura revisada, por oxidación moderada del fenantreno se obtiene la 9,10-fenantraquinona, mientras que por una fuerte oxidación se rompe el anillo entre las funciones oxigenadas. Si en el fenantreno existen sustituyentes alquílicos, puede formarse la quinona sin que se oxiden tales sustituyentes.

Tabla 18. Propiedades Físicoquímicas de los subproductos de reacción formados.

Compuesto	PM (g/mol)	PF (°C)	S a 25°C (mg/L)	Log K _{ow}	D (g/cm ³)	PE (°C)	P ^s a 25°C (mPa)	Cant. en la reacción (%)
 1,2,3,4-tetrahidro-4-metil-4-fenantrenol Formula: C ₁₅ H ₁₆ O	212	S/D	S/D	3.3	S/D	S/D	S/D	11.15
 Fenalenona Formula: C ₁₃ H ₈ O	180.2	S/D	S/D	3.0	1.26	S/D	355.2	11.74
 Antraquinona Formula: C ₁₄ H ₈ O ₂	208.21	284	34.14	2.4	S/D	379	S/D	66.66
 Dibutil ftalato Formula: C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.3	-34	S/D	3.6	1.04	340	52.6	16.24
 9,10-Fenantraquinona Formula: C ₁₄ H ₈ O ₂	208.2	209	S/D	2.7	S/D	360	34.14	23

Se requieren estudios detallados para establecer las rutas de degradación de cada compuesto y establecer cómo se desarrollo la formación de los subproductos obtenidos en el presente estudio, sin embargo se evidencia que los procesos de oxidación analizados son capaces de convertir la estructura molecular de

contaminantes dañinos a contaminantes menos peligrosos o tóxicos debido a sus propiedades que los convierten en compuestos más estables, menos móviles e inertes y por consiguiente menos nocivos para el ambiente.

VII. CONCLUSIONES

Las pruebas realizadas para eliminar la interferencia del peróxido en el análisis de la DQO fueron satisfactorias, permitiendo su aplicación en los tratamientos de estudio y por consiguiente se obtuvieron mejores resultados en la evaluación de la eficiencia de los mismos.

Los procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada: UV-H₂O₂/KMnO₄ y Fenton UV resultaron eficientes en la remoción de antraceno y fenantreno con valores superiores al 80%.

Las mejores concentraciones de H₂O₂ y KMnO₄ en contacto con la luz UV fueron de 0.75 % y 20 mg/L respectivamente para la degradación del antraceno y fenantreno, con un tiempo de exposición de 90 minutos.

Un exceso de oxidantes no aumenta la degradación de los compuestos, por el contrario, genera un autoconsumo de los reactivos inhibiendo la velocidad de degradación de los mismos.

Los valores de DQO de las muestras tratadas son del orden de 10⁵, este valor se encuentra por encima de los límites permisibles en la normatividad, haciéndose necesario continuar probando otros procesos de oxidación avanzada hasta obtener valores de DQO que se encuentren por debajo de estos límites.

Los subproductos que se obtuvieron como resultados de los procesos de oxidación, son compuestos menos nocivos que el antraceno y el fenantreno por sí solos, comprobando la eficiencia de los procesos.

El uso de POA y tratamientos biológicos en serie resultaría beneficioso para alcanzar una degradación completa de compuestos recalcitrantes, además de que permitiría cumplir con los estándares de calidad que resultan cada vez más

exigentes. Sin embargo, el alto consumo de energía y la posibilidad de generar intermediarios que sean más agresivos al medio ambiente que los compuestos originales, continúa siendo el mayor reto a superar por los especialistas.

VIII. RECOMENDACIONES

Reproducir los tratamientos a escala piloto y realizar estudios más específicos para determinar las implicaciones de la aplicación de los POA en aspectos como toxicidad generada en los efluentes tratados.

Efectuar estudios económicos para analizar la relación costo/beneficio y consecuentemente la viabilidad económica de estos procesos para su aplicación a escala industrial.

Establecer las rutas de degradación de cada compuesto y establecer cómo se desarrolla la formación de los subproductos obtenidos en los tratamientos.

IX. REFERENCIAS

- Alnaizy, A. akgerman. "Advanced Oxidation of Phenolic Compounds". *Advances in Environmental Research*. Vol. 4. 2000. pp. 233–244.
- Arias, H. A; Marcovecchio, E; Freije. H; Ponce-Velez, G; Botello-Vázquez, A. (2010). Análisis de fuentes y toxicidad de sedimentos con PAHs en estuario de Bahía Blanca, Argentina. *Hidrológica*, 20, 50-58.
- Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EU. (1995). *Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR)*. Reseña toxicológica de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) pp. 4.
- APHA-AWWA-WEF, (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th edition.
- Bae J.H., Kim S.E., Chang H.S. (1997). Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and desnitrificación and further COD reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge. *Water Science and Technology*, 36(12):341-348.
- Beltrán, F. Ovejero, G., Rivas, J., (1996). Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 3. UV Radiation Combined with Hydrogen Peroxide. *American Chemical Society. Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35 (3), pp 883–890.
- Beltrán, F. J., Rivas, J. Álvarez, P. M., Alonso, M. A., Acedo, B. (1999). A Kinetic Model for Advanced Oxidation Processes of Aromatic Hydrocarbons in Water: Application to Phenanthrene and Nitrobenzene. Departamento de

Ingeniería Química y Energética, Universidad de Extremadura, Badajoz, Spain. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 4189-4199.

Beltrañ, F.J.; García-Araya, P.; Alvarez, P. (1997). Impact of chemical oxidation on biological treatment of a primary municipal wastewater. 1. Effect on COD and biodegradability. *Ozone Sci. Eng.*, 19, 495– 512.

Bendouz, M., Tran, L., Coudert, L., Mercier, G., Blais, J. (2016). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in different synthetic solutions by Fenton's oxidation. *Environmental Technology*, ISSN: 0959-3330, VOL. 38, NO. 1, 116–127

Benitez, J. L. Acero, F. J. Real. "Degradation of Carbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Advanced Oxidation Processes". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 89. 2002. pp.51-65.

Beltran, J. M. Encinar, J. F. Gonzalez. "Industrial Wastewater Advanced Oxidation part 2. Ozone combined with Hydrogen Peroxide or UV radiation". *Water Research*. Vol. 31 .pp. 2415-2428.

Boldrin, B.; Tiehm, A.; Fritzsche, C. (1993). Degradation of phenanthrene, fluorene, fluoranthene, and pyrene by a *Mycobacterium* sp. *Appl. Environ. Microbiol*, 59, 1927-1930.

Botrillo. A; Villanueva. S; Díaz. G; Pica. Y. (2011). Contaminación por Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en sedimentos y organismos del puerto de Salinas Cruz, Oaxaca México; *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 21-30.

Boehnke N., Del Delumyea R. (2000). *Laboratory experiments in environmental chemistry*, Ed. Prentice-Hall, New Jersey, USA.

- Coelho, A., Castro, A. V., Dezotti, M., & Jr, G. S. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. 178-184.
- Deng, Y. (2006). Iron-mediated physico-oxidative treatment of high strength recalcitrant organic wastewater: Landfill leachate, Ph.D. dissertation, University of Miami: Miami, FL, <http://scholarlyrepository.miami.edu/dissertations/2387>
- Domènech X., Jardim W.F., Litter M.I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Monografía: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Cooperación Iberoamericana. Barcelona, España.
- Ewes, J; Eras, J; Chang, P; Schroeder, D. (2000). *Bioremediation Principles*, 1a ed, Editorial, McGraw-Hill series in Water Resources and Environmental Engineering; pp 66-67.
- Fernández, N. R. (2007). Ampliacion del Análisis del Ciclo de Vida en el estudio ambiental de diferentes Procesos Avanzados de Oxidación. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona.
- Flores, J., López, R., Franco, L., Vaca, Mabel., Jiménez B.E. (2001). Tratamiento fotoquímico para la descomposición del fenantreno. Researchgate.net.
- Galvao, S.A, Mota, A. L. N., Silva, D. N., Moraes, J. E., Nascimento, C. A.O., Filho, O. (2006). Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diésel. Elsevier: Science of the Total Environment 367 (2006) 42–49.
- Gau S.H., Chang F.S. (1996). Improved Fenton method to remove the recalcitrant organic in landfill leachate. Water Science and Technology, 34(7-8):455-462.

- Glaze, W.H. (1987). *Environmental Science and Technology*. 21, 224-230.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. (1987). *Ozone Science and Technology*, 9, 335-352.
- Hug S.J., Canonica L., Wegelin W. Gechter G., von Gunten U. (2001). Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environmental Science and Technology*, 35(10):2114-2121.
- Huston P.L., Pignatello J.J. (1996). Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 30:3457-3463.
- Ince. "Critical effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation". *Water Research*. Vol. 33. 1999. pp. 1080-1084.
- Jiménez B.E. (2001). *La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología apropiada*. México: Colegio de ingenieros ambientales de México, A.C., Instituto de Tecnología de la UNAM, FEMISCA.
- Kang, Y. W.; Cho, M-J; Hwang, K-Y. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Res.*, 33 (5), 1247-1251.
- Kanel, S. R., Neppolian, B., Heechul, C., Yang. J. (2003). Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in Soil Slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication. *Soil And Sediment Contamination: An International Journal*, Vol. 12 , Iss. 1.
- Kavitha V. y Palanivelu K. (2003). Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes: a comparative study. *J. Environ. Sci. Heal.* A38, 1215-1231.

- Kim S., Geissen S., Vogelpohl A. (1997). Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, 35(4):239-248.
- Lee, E; Lee, H; Kim, Y. K.; Sohn, K.; Lee, K. (2011). Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advance oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 8 (2), 381–388.
- Liuo M.J., Lu M.C., Chen J.N. (2003). Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Water Research*, 37:3172-3179.
- Mallick, S., Chatterjee, S., Dutta, T. K. (2007). "A novel degradation pathway in the assimilation of phenanthrene by *Staphylococcus* sp. strain PN/Y via meta-cleavage of 2-hydroxy-1-naphthoic acid: formation of trans-2,3-dioxo-5-(2'-hydroxyphenyl)-pent-4-enoic acid". En: "Microbiology", num. 7, vol. 153, pp 2104–2115.
- Malato S., Cáceres, J. (2001). Degradation of imidacloprid in water by photo-Fenton and TiO₂ photocatalysis at a solar pilot plant: A comparative study. *Environmental Science and Technology*, 35(21):4359-4366.
- Martínez E.C. y López G.D. (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos: el proceso Fenton. *Ingeniería Química* 375, 149-153.
- Mascolo, G., Ciannarella, R., Balest, L., López, A. (2007). Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation. Elsevier, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 152, Issue 3, 15 April 2008, Pages 1138–1145.

- Méndez R., Castillo E., Sauri M., Quintal C., Giacomán V. y Jiménez B. (2005). Physico-chemical treatment of Merida landfill leachate for chemical oxygen demand reduction by coagulation. *Waste Manage. Res.* 23, 560-564.
- Méndez, R. I., Castillo, B. E., Sauri, R. M., Quintal, F. C., Giacomán, G. y Jimenez, B. (2005). Physico-chemical treatment of Merida landfill leachate for oxygen demand reduction by coagulation. *Waste Management and Research*, 23(6) 560-564.
- Méndez, R., Castillo, E., Sauri, M., Quintal, C., Giacomán, G. y Jiménez, B. (2009). Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25 (3), 133-145.
- Méndez, R., Pietrogiovanna, J., Santos, B., Sauri, M., Giacomán, G. y Castillo, E. (2010a). Determinación de la dosis óptima de reactivo Fenton en un tratamiento de lixiviados por Fenton-adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 26 (3), 211-220.
- Méndez, R., García, R., Castillo, E. y Sauri, M. (2010b). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Ingeniería e Investigación*, 80-85.
- Méndez R., García B., Castillo E. y M. Sauri. (2010). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Revista de Ingeniería e Investigación*, 30(1), 80-85.
- Mora, V., Peluffo, M., Rosso, J., Del Panno, M., & Morelli, I. (2012). Remediation of soil contaminated with phenanthrene by chemical oxidation: effect of oxidant concentration. *Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM. La Plata, Argentina: CONICET.*
- Mota, A., Albuquerque, L., Beltrame, L., Chiavone-Filho, O., Jr., A. M., & Nascimento, C. (2008). *Advanced Oxidation Processes and their application*

in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 122-142.

Pawar, V., Gawande, S. (2015). An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater. *Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)* e-ISSN: 2278-1684, p-ISSN : 2320–334X PP 127-136.

Peng Yang. G. (2000), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. "Environmental Pollution", 108, 163-171

Pérez O., Torres I., Ruiz M. (2006). Origen, composición y determinación de los hidrocarburos en los ecosistemas costeros. "Revista Transporte, Desarrollo y Medio ambiente", 26 (57).

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

Pietriogiovanna. (2009). Tratamiento de lixiviados por Fenton-Adsorción. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán .

Porto Dantas. " Decomposicao de Peroxido de Hidrogenio em um Catalisador Hibrido e Oxidacao Avancada de Efluente Textil por Reagente Fenton Modificado" Dissertacao (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, SC.2005.pp. 5-14.

Primo M. (2008). Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria. 176-194. Ríos, A., & Quiceno, E. (2014). Potenciadores en el proceso de remoción biológica de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PHAS) . *Hechos Microbiología*, 5(1), 36-50.

- Reacciones de oxidación-reducción en síntesis orgánica, Potosí, Diciembre 2011.
<https://es.scribd.com/doc/96912308/Reacciones-de-Oxidacion-Reduccion-en-Sintesis-Organica-IV>
- Rogers S.W. (2002). Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review, Practice Periodical Of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management, Volume 6, Issue 3, pp. 141-155.
- Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2000). Efecto de la radiación UV sobre la degradación de un contaminante orgánico por medio de la reacción de Fenton. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, 4(3):91-96.
- Rubio-Clemente et al. (2016). Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Environment by Chemical Treatments: A Review. Sci Total Environ, 478, 201-225.
- Sanz, J., Lombraña, J., de Luis, A. (2012). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. Departamento de ingeniería Química y del medio Ambiente, UPV/EHU.
- Salas, G., Ale, N. (2008). Tratamiento de las aguas residuales de una refinería de petróleo por oxidación avanzada (AOX), usando el reactivo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Rev. Per. Quím. Ing. Quím. 11 (2), 12-18.
- Saxe, J., Allen, H., Nicol, G. (2000). Fenton Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons After Surfactant-Enhanced Soil Washing. Mary Ann Liebert, Inc. Environmental Engineering Science. Volume 17, Number 4.
- Sawyer, C., McCarty, P., Parkin, G. (2001). Química para Ingeniería Ambiental. 4^o Edición. McGraw Hill Interamericana. Colombia.

- Solmaz S.K. Seval, Birgül A., Gökhan E. y Yonar T. (2006). Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Color Technol.* 122, 102–109.
- Talinli, I.; Anderson, G. K. (1992). Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Res.*, 26 (1), 107–110.
- Tchobanoglous G., Burton F.L. y Stensel H.D. (2004). *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Metcalf. y Eddy. 4a ed. McGraw-Hill Professional, Nueva York. p. 1819 + XXVIII.
- United States Environmental Protection Agency. (2007). Eco-SSL (Ecological Soil Screening Leves). *Ecological Soil Screenig Levels for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*; OSWER Directive 9285.7-78; pp. 1.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1998). 'Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes', Washington, DC,
- Villalba, N. M, Peluffo, M., Martín, M. V., Mora, V. C. (2014). Remediación de suelo contaminado con Fenantreno empleando reactivo Fenton. *Reportes Científicos de la FACEN*. Vol. 5, No. 1, 29-37.
- Wadley S., Waite T.D. (2002). Photo-Fenton oxidation of pesticides. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(5-6):249-256.
- Wang, F.; Smith, D. E.; Gamal Ei-Din, M. (2003). Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment□A review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 413–427.
- Wojcicka L.; Edwards E.; Crosina Q. (2009). *Advanced oxidation processes*. Canadian Consulting Engineer,

<http://www.canadianconsultingengineer.com/news/advanced-oxidation-processes/1000229618/?type=Print%20Archives>

Yoon J., Cho S., Cho Y., Kim, S. (1998). The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Science and Technology*, 38(2):209-214.

Yu, D. (2007). Landfill Leachate Treatment Case Study, SRV Atervinning, Sweden. Stockholm. Tesis de Maestría. Disponible en: www.ima.kth.se.