

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
ATRAZINA MEDIANTE EL PROCESO ELECTRO-FENTON/BDD EN
UN REACTOR TIPO FILTRO PRENSA**

**TESIS DE GRADO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
MAGISTER EN AMBIENTAL**

NELSON PATRICIO BRAVO YUMI

nelsonbravo9@hotmail.com

DIRECTOR: Dr. PATRICIO JAVIER ESPINOZA MONTERO

patricio.espinoza@epn.edu.ec

CODIRECTOR: Ing. MARÍA BELÉN ALDÁS SANDOVAL

maria.aldas@epn.edu.ec

Quito, febrero de 2017

DECLARACIÓN

Yo, Nelson Patricio Bravo Yumi, declaro que el presente trabajo descrito es de mi completa autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

NELSON PATRICIO BRAVO YUMI

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Nelson Patricio Bravo Yumi, bajo mi supervisión.

Dr. PATRICIO J. ESPINOZA MONTERO
DIRECTOR DEL PROYECTO

Ing. MARÍA B. ALDÁS SANDOVAL
CODIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y mi hermano por todos sus consejos, amor y apoyo en todas mis decisiones.

Al Dr. Juan Manuel Peralta por su ayuda, al brindarme sus conocimientos para poder realizar el presente estudio.

A mis amigos y compañeros del laboratorio once de Electroquímica Ambiental, Laura, Martín y Fernando, por brindarme su valiosa amistad y colaboración en los ensayos realizados.

Al Dr. Patricio Espinoza y la Ing. María Belén Aldás por su orientación, paciencia y conocimientos brindados, necesario para culminar este trabajo de investigación.

DEDICATORIA

A Dios por darme fuerza en los momentos que más le necesité.

A mis padres y hermano que siempre creen en mí.

CONTENIDO

DECLARACIÓN	II
CERTIFICACIÓN	III
AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIA.....	V
CONTENIDO.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
RESUMEN	XV
ABSTRACT	XVI
PRESENTACIÓN	XVII
CAPÍTULO 1	1
1 ASPECTOS GENERALES	1
1.1 ALCANCE	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3 JUSTIFICACIÓN	3
1.4 HIPÓTESIS	5
CAPÍTULO 2	7
2 MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 CONTAMINACIÓN HIDRICA.....	7
2.2 CONTAMINACIÓN DIFUSA POR PLAGUICIDAS	7
2.3 CONTAMINACIÓN DIFUSA POR ATRAZINA	8
2.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LA ATRAZINA	8

2.3.2	PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE LA ATRAZINA.....	9
2.3.3	MIGRACIÓN DE LA ATRAZINA EN EL AGUA Y SUELO	10
2.3.4	EFFECTOS SOBRE LA SALUD Y EL AMBIENTE QUE PROVOCA LA ATRAZINA.....	11
2.3.5	PRODUCTOS COMERCIALES DE LA ATRAZINA.....	12
2.4	PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	13
2.4.1	MÉTODOS CONVENCIONALES DE ELIMINACIÓN DE ATRAZINA	13
2.4.2	PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA ..	14
2.4.2.1	Electro-oxidación avanzada	15
2.4.2.2	Electrodos de diamante dopado con boro (BDD).....	16
2.4.2.3	Proceso de electro-Fenton	17
2.4.2.4	Reacciones secundarias en PEOAs.....	18
2.5	REACTORES ELECTROQUÍMICOS	24
2.5.1	REACTOR TIPO FILTRO PRENSA	25
2.6	LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN PROVOCADA POR ATRAZINA.....	27
2.6.1	EL CONVENIO DE ESTOCOLMO	27
CAPÍTULO 3		31
3 MATERIALES Y MÉTODOS		31
3.1	MATERIALES	31
3.1.1	REACTIVOS QUÍMICOS.....	31
3.1.2	INSTRUMENTACIÓN.....	31
3.2	MODELO EXPERIMENTAL	33
3.2.1	ANÁLISIS PRELIMINARES.....	33
3.2.2	DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE ELECTRO-OXIDACIÓN AVANZADA	34

3.2.3	DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE ELECTRO-FENTON .	34
3.3	PROCEDIMIENTO ANALÍTICO	35
3.4	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	37
3.5	EVALUACIÓN ECONÓMICA	38
CAPÍTULO 4		39
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		39
4.1	DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EOA/BDD	39
4.2	DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EF/BDD	42
4.3	EOA/BDD vs. EF/BDD	46
4.3.1	DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EF/BDD CON DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR	49
4.3.2	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN LOS ENSAYOS	51
4.3.3	CUANTIFICACIÓN DE H ₂ O ₂	52
4.3.4	ESTUDIO CINÉTICO.....	53
4.3.5	RUTA DE DEGRADACIÓN	56
4.4	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	58
4.4.1.	ELECTRODO DE Pt vs. ELECTRODO DE BDD.....	58
4.4.2	EOA/BDD vs. EF/BDD.....	59
4.5	EVALUACIÓN ECONÓMICA	60
4.5.1	CONSUMO ENERGÉTICO	60
4.5.2	COSTO ENERGÉTICO DE LA BOMBA	61
4.5.3	COSTO TOTAL DE OPERACIÓN	61
CAPÍTULO 5		65
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		65
5.1	CONCLUSIONES.....	65
5.2	RECOMENDACIONES	66
BIBLIOGRAFÍA		67

ANEXOS	74
ANEXO N° 1 DETECCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS MEDIANTE HPLC..	75
ANEXO N° 2 VARIACIÓN DEL VOLTAJE DURANTE LOS ENSAYOS.....	80

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1	Propiedades químicas de la Atrazina	9
TABLA 2.2	Potencial estándar de oxidación (E°) de varias especies frente al EEH, a 25 °C	14
TABLA 2.3	Reacciones secundarias involucradas en la presencia de Na_2SO_4	20
TABLA 2.4	Reacciones secundarias involucradas en la presencia de Cl^-	21
TABLA 2.5	Reacciones secundarias que involucran Fe en el método de EF ..	22
TABLA 2.6	Reacciones secundarias que involucran SO_4^{2-} en el proceso de EF.	23
TABLA 2.7	Reacciones secundarias que involucran Cl^- en el método de EF ...	23
TABLA 2.8	Límites permisibles de Contaminantes Orgánicos persistentes en el mundo	28
TABLA 2.9	Restricciones de uso de la Atrazina en diferentes países	29
TABLA 2.10	Límites permisibles de Atrazina en agua para consumo humano .	30
TABLA 2.11	Marco Legal relacionado a la Gestión de Recursos Hídricos	30
TABLA 4.1	Remoción (%) de Atrazina mediante EOA/BDD	41
TABLA 4.2	Remoción (%) de Atrazina mediante EF/BDD	46
TABLA 4.3	Constante cinética, tiempo de vida media y factor de correlación para ensayos de degradación electroquímica de Atrazina	55
TABLA 4.4	Análisis estadístico ANOVA para los ensayos comparativos entre electrodos de Pt vs. electrodos de BDD	59
TABLA 4.5	Análisis estadístico ANOVA para los ensayos comparativos entre EOA/BDD vs. EF/BDD	59
TABLA 4.6	Consumo y costo energético para los distintos ensayos realizados en el reactor tipo Filtro Prensa	60
TABLA 4.7	Resultados del costo de Operación para los diferentes ensayos realizados	62

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Estructura molecular y nombre IUPAC de la Atrazina [2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-s-triazina]	9
FIGURA 2.2 Procesos que afectan la migración de Atrazina	11
FIGURA 2.3 Principales métodos electroquímicos para la mineralización de contaminantes persistentes.....	15
FIGURA 2.4 Esquema de una celda electroquímica.....	25
FIGURA 2.5 Esquema de una celda del reactor tipo Filtro Prensa. 1 ánodo, 2 placa de turbulencia, 3 marco para ánodo, 4 membrana, 5 marco para cátodo, 6 cátodo.....	27
FIGURA 3.1 Reactor tipo Filtro Prensa.....	32
FIGURA 3.2 Celda tipo batch	32
FIGURA 3.3 Reactor tipo Batch.....	33
FIGURA 4.1 EOA/BDD de 100 mg.L ⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	39
FIGURA 4.2 EOA/BDD de 200 mg.L ⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	40
FIGURA 4.3 EOA/BDD de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	41
FIGURA 4.4 Remoción (%) vía EOA/BDD de 100, 200 y 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	42
FIGURA 4.5 Degradación de 100 mg.L ⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	43
FIGURA 4.6 Degradación de 200 mg.L ⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	44
FIGURA 4.7 Degradación de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	45
FIGURA 4.8 Remoción de 100, 200 y 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	46
FIGURA 4.9 Degradación de 100 mg.L ⁻¹ de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm ⁻²	47

FIGURA 4.10	Degradación de 200 mg.L ⁻¹ de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD, con j =15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm ⁻²	48
FIGURA 4.11	Degradación de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD, con j = 15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm ⁻²	49
FIGURA 4.12	Degradación de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina mediante EF/BDD, con 0.5 mM y 0.7 mM de Fe ²⁺ como catalizador.....	50
FIGURA 4.13	Remoción (%) de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina mediante EF/BDD, con 0.5 mM y 0.7 mM de Fe ²⁺ como catalizador.....	51
FIGURA 4.14	Cambio del voltaje con respecto al tiempo, en la degradación de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina, vía EF/BDD	52
FIGURA 4.15	Influencia de la densidad de corriente en la generación de H ₂ O ₂	53
FIGURA 4.16	Cinética de la reacción de 100 mg.L ⁻¹ de Atrazina, degradada a j = 46.87 mA.cm ⁻² , vía EF/BDD	54
FIGURA 4.17	Cinética de reacción de 200 mg.L ⁻¹ de Atrazina degradada a j = 31.25 mA.cm ⁻² , vía EOA/BDD	54
FIGURA 4.18	Secuencia de reacción propuesta para la degradación de Atrazina	56
FIGURA 4.19	Evolución de ácido cianúrico durante la degradación de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD a j = 15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm ⁻² ...	57
FIGURA 4.20	Evolución de desetil desisopropil atrazina durante la degradación de 400 mg.L ⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD a j = 15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm ⁻²	58

SIMBOLOGIA Y ABREVIATURAS

A continuación se muestra una lista de símbolos utilizados a lo largo de este documento.

ACP	American College of Physicians
ANOVA	Análisis de Varianza
BDD	Boron Doped Diamond
C_i	Concentración inicial
CONELC	Consejo Nacional de Electricidad
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
DL ₅₀	Dosis Letal Media
E°	Potencial estándar de oxidación
EF	Electro-Fenton
EEH	Electrodo Estándar de Hidrógeno
EOA	Electro-oxidación Avanzada
FAO	Food and Agriculture Organization
Fe	Hierro
Fw	Peso molecular
FW	Suspensión acuosa
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IPCS	International Programme on Chemical Safety
j	Densidad de corriente aplicada
K	Potasio

K_H	Constante de Ley de Henry
$\log K_{oc}$	Logaritmo del coeficiente de partición en carbono orgánico
M	Material anódico
mp	Punto de fusión
Na	Sodio
$\cdot OH$	radical hidroxilo
OMS	Organización Mundial de la Salud
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
PEOAs	Procesos de Oxidación Avanzada
R	Compuestos orgánicos presentes en el medio
Sw	Solubilidad
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente
USEPA	United States Environment Protection Agency
UV	Radiación ultra violeta
Vp	Presión de vapor

RESUMEN

La Atrazina es un herbicida de uso común y un contaminante tóxico que provoca problemas muy graves para la salud de los seres vivos. Por esta razón, se busca nuevos métodos que sean eficientes para su degradación. En este trabajo de investigación, la degradación de Atrazina fue estudiada mediante electro-oxidación avanzada (EOA) y electro-Fenton (EF), utilizando una planta pre-piloto que contiene una celda de BDD/BDD de 64 cm² de área de electrodo.

Las electrólisis se llevaron a cabo con 100, 200 y 400 mg.L⁻¹ de Atrazina, en 0.05 mM de Na₂SO₄ en un pH de 3.0, densidades de corriente (j) de 15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm⁻².

En EF/BDD, el 90% de Atrazina fue removida después de 180 minutos, aplicando 31.25 y 46.87 mA.cm⁻² al sistema. En este método, se obtuvo una mayor eficiencia de degradación, debido a la gran producción [•]OH provenientes de la oxidación del H₂O que ocurre en la superficie del ánodo de BDD y al proceso Fenton que se produce en el cátodo de BDD ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{•OH} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$). Por otra parte, el método de EOA/BDD eliminó el 80% de Atrazina como máximo, luego de 180 min de electrólisis aplicando 46.87 mA.cm⁻², esto debido a que la cantidad de [•]OH solo proviene de la oxidación del agua en el BDD.

Al incrementar la densidad de corriente aplicada, en los dos casos (EF/BDD y EOA/BDD), el porcentaje de mineralización de la Atrazina aumentó hasta un 20%. La velocidad de degradación en el método de EF/BDD fue un 45% más rápida, con respecto al método de EOA/BDD, de acuerdo a una cinética de degradación de primer orden. Este fenómeno no cambió en el proceso EF/BDD al aumentar la concentración inicial de Atrazina. Sin embargo, mediante EOA/BDD la velocidad de degradación disminuyó al aumentar la cantidad de Atrazina. La degradación de Atrazina y sus intermediarios se siguió mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC). Se identificó desetil desisopropil Atrazina, desetil Atrazina y ácido Cianúrico, como productos intermedios de la degradación de Atrazina.

ABSTRACT

The Atrazine is a widely used herbicide and typical toxic pollutant that causes serious problems for the human beings. Therefore, it is important to find new efficient methods for its degradation. In this research, the degradation of the Atrazine has been studied by advanced electro-oxidation (AEO) and electro-Fenton (EF), using a pre-pilot plant with a BDD/BDD cell of 64 cm² of electrode area.

Electrolysis were performed with 100, 200 and 400 mg.L⁻¹ atrazine in 0.05 mM Na₂SO₄ at pH 3.0, current densities (j) of 15.62, 31.25 and 46.87 mA.cm⁻², and liquid flow rate 160 L.h⁻¹.

In the EF/BDD method 90% of Atrazine was removed after 180 minutes applying 31.25 and 46.87 mA.cm⁻². In this method, a higher degradation efficiency was obtained due to the large production of $\cdot\text{OH}$ from the water oxidation that occurred on the BDD and to the Fenton reaction that occurred at the BDD cathode ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$). On the other hand, In the AEO/BDD 80% removal was yielded after 180 min applying 46.87 mA cm⁻² because the amount of $\cdot\text{OH}$ only came from water oxidation on the BDD.

By increasing the applied current density, in both cases (EF/BDD and AEO/BDD), the Atrazine mineralization increased 20% percent as maximal. The degradation rate in the EF/BDD method was 45% faster than EOA/BDD method, according to a first order kinetics. This phenomenon did not change in the EF/BDD process by increasing the amount of Atrazine. However, the rate of AEO/BDD degradation decreased with increasing amount of atrazine. Atrazine degradation and its intermediates was followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Desethyl Atrazine, Desethyl Desisopropyl Atrazine and Cianuric acid were identified as the Atrazine degradation intermediates.

PRESENTACIÓN

En este trabajo de investigación, se llevó a cabo la degradación electroquímica de la Atrazina (herbicida) mediante los procesos de electro-Fenton utilizando electrodos de diamante dopados con Boro (EF/BDD) y de electro-oxidación avanzada empleando también electrodos de BDD (EOA/BDD), los cuales se presentan como una alternativa viable para la mineralización de compuestos organoclorados.

El método de EF/BDD es un proceso combinado de oxidación química indirecta y oxidación electroquímica directa. En el proceso indirecto los $\cdot\text{OH}$ se generan a partir de la reacción de Fenton con el H_2O_2 electro-generado en el cátodo y el Fe^{2+} adicionado. Además, los $\cdot\text{OH}$ provienen de la electro-oxidación del agua en la superficie del BDD. Los $\cdot\text{OH}$ generados atacan a la materia orgánica provocando la oxidación hasta su total mineralización. La electro-oxidación directa de la Atrazina ocurre en la superficie del BDD, cuando éste alcanza la energía necesaria para oxidarla.

Un aspecto importante en los procesos electroquímicos es el material con el que están conformados los electrodos del reactor. Los ensayos realizados en el presente estudio, se hicieron con BDD, material que ha presentado propiedades únicas y favorables para la degradación de compuestos orgánicos persistentes (COPs).

La estructura del presente estudio es la siguiente:

En el primer capítulo, se presenta el alcance, los objetivos, la justificación e hipótesis del proyecto.

En el segundo capítulo, se detalla los antecedentes, la contaminación que provoca la Atrazina en el medio ambiente y sus posibles efectos en la salud humana. Además, se especifica acerca de los diferentes procesos de tratamiento de aguas contaminadas, tradicionales y electroquímicos que se han probado para mineralizar Atrazina.

En el tercer capítulo, se define el diseño experimental y se detallan los equipos y materiales empleados.

En el cuarto capítulo, se presentan los resultados logrados en el estudio y su respectivo análisis.

Para finalizar, el quinto capítulo se detalla las conclusiones y recomendaciones del presente estudio.

CAPÍTULO 1

1 ASPECTOS GENERALES

1.1 ALCANCE

El agua es un elemento vital para el planeta, por lo que siempre se ha observado una gran preocupación mundial por los temas referidos a su calidad y a su protección. Entre los contaminantes que provocan más efectos adversos a la calidad del agua están los plaguicidas (Carvalho et al., 1998).

Los plaguicidas de uso común como la Atrazina, representan una seria amenaza para la vida acuática y la especie humana. En seres humanos la Atrazina provoca afecciones tóxicas, efectos carcinogénicos y mutagénicos (Graymore et al., 2011).

Este compuesto por su estabilidad es difícil de degradar mediante métodos convencionales y biológicos. Pero, los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOAs), con electrodos de diamante dopado con boro (BDD) vislumbran ser la vía adecuada para mineralización de la Atrazina (Isarian-Chávez et al., 2013).

Los procesos de electro-Fenton con electrodos de BDD (EF/BDD) y de electro-oxidación avanzada con electrodos de BDD (EOA/BDD) son considerados PEOAs y consisten en oxidar la materia orgánica con los $\cdot\text{OH}$ generados *in situ* (Isarian-Chávez et al., 2013).

En este proyecto de investigación se propone un estudio de la degradación de Atrazina mediante EF/BDD y EOA/BDD utilizando un reactor tipo Filtro Prensa. Adicionalmente, el estudio busca dar seguimiento al efecto de la densidad de corriente y a la concentración inicial de Atrazina. El proyecto está dividido de la siguiente manera:

a.- Análisis preliminares de la degradación electroquímica de Atrazina estándar (99.9%), utilizando EOA/BDD en un reactor tipo batch. Con el motivo de evaluar la viabilidad de la degradación de Atrazina mediante un PEOA.

b.- Análisis de la degradación de Gesaprim (nombre comercial del herbicida) mediante EOA, en un reactor tipo batch utilizando electrodos de Platino (Pt) y BDD como ánodos. Con la finalidad de evaluar el comportamiento del electrodo de BDD, frente al electrodo de Pt, tradicionalmente utilizado en la degradación de COPs.

c.- Estudio de la degradación de Atrazina comercial (Gesaprim) mediante EF/BDD y EOA/BDD en un reactor tipo Filtro Prensa. Se siguió el efecto de la densidad de corriente aplicada ($j = 0.18, 0.27$ y 0.37 mA.cm^{-2}) y la concentración inicial de Atrazina ($C_i = 100, 200$ y 300 mg.L^{-1}). Con el objetivo de encontrar la j que alcance mejores resultados de degradación. Para la evaluación de las degradaciones se utilizó HPLC.

d.- Estudio comparativo de la cinética y del tiempo de degradación de la Atrazina.

e.- El estudio termina con el análisis económico de operación.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la degradación de la Atrazina mediante electro-oxidación avanzada (EOA) y electro-Fenton (EF) utilizando un reactor tipo Filtro Prensa dotado con electrodos de diamante dopado con boro (BDD).

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el efecto de diferentes densidades de corriente (j) en la degradación de Atrazina mediante EOA y EF utilizando electrodos de BDD (EOA/BDD y EF/BDD) en un reactor tipo Filtro Prensa.
- Evaluar la diferencia entre el proceso de EOA/BDD y el proceso EF/BDD en la degradación de Atrazina, en un reactor tipo Filtro Prensa, a diferentes densidades de corriente y concentraciones.
- Proponer este sistema como una alternativa en el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos organoclorados, luego de un análisis de consumo energético y costo de degradación.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El agua es un recurso natural no renovable, esencial para todo ser vivo en el planeta (Carbajal y González, 2012), por lo que cuidar la calidad de este recurso es trascendental para la especie humana. Entre las causas más comunes de contaminación del agua se encuentran el uso de herbicidas, insecticidas, y fertilizantes que son utilizados en la agricultura (Enkerlin, 1997). Estos agroquímicos pueden ingresar a los ecosistemas acuáticos mediante arrastre, infiltración, erosión de suelos que fueron rociados con plaguicidas o por el lavado de suelos contaminados que se da en forma natural. Mediante estas rutas moléculas de plaguicidas alcanzan ríos, lagos y ecosistemas costeros (Larsson et al., 1992).

Desde la introducción del DDT como plaguicida en 1930 y el sucesivo desarrollo de otros plaguicidas organoclorados, residuos de estos compuestos han sido encontrados en diferentes partes del planeta (Tan y Vijayaletchumy, 1994). Productos químicos que se aplican en zonas tropicales y sub-tropicales, son trasladados por infiltración y arrastre hasta distancias muy lejanas contaminando sistemas acuáticos a miles de millas de distancia (Dierksmeier, 2001).

La Atrazina, se emplea alrededor del mundo como herbicida para el control de malezas en maíz, piñas caña de azúcar, sorgo y frutales (ATSDR, 2003). En el año de 1998, se convirtió en el herbicida de maíz más usado en los Estados Unidos, donde se aplica al 69% de los cultivos de este cereal. En 1997, en el Reino Unido, este producto se usó en el 53% de los cultivos de maíz tratados con herbicidas (MAFF, 1997).

La Atrazina causa serias preocupaciones debido a su posible efecto sobre la salud humana y organismos acuáticos, su persistencia que puede alcanzar los diez años, es la causa de problemas ambientales y de la muerte de varias especies. La exposición a Atrazina, puede provocar modificaciones en las funciones de varios órganos, problemas de reproducción y defectos de nacimiento en seres humanos (ATSDR, 2003). Además, es un inductor de hermafroditismo en ranas (Hayes et al., 2002) y existe evidencia de carcinogenicidad en ratas (USEPA, 2003).

Para el tratamiento de cuerpos de agua contaminada por compuestos organoclorados, se han desarrollado diferentes métodos, entre los que están: la desorción de aire (arrastre), la adsorción en carbón activado, filtración, ozonificación, métodos foto-catalíticos y métodos biológicos. Pero, entre los más prometedores están los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) (Padilla et al., 2005).

Los PEOAs han demostrado ventajas frente a otros métodos de tratamiento (biológico, físico-químicos), ya que mediante estas técnicas es posible mineralizar sustancias tóxicas recalcitrantes. También, se considera a los PEOAs tecnologías limpias puesto que el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es su principal especie reactiva y se genera *in situ*. La versatilidad es otra ventaja de la electroquímica. Por ejemplo, al utilizar un reactor electroquímico tipo filtro prensa, existe la posibilidad de emplear

este sistema en la degradación de diferentes compuestos químicos, sin efectuar grandes modificaciones en el diseño (Martínez-Huitle y Brillas, 2009).

Entre los PEOAs más comunes en investigación están las reacciones de tipo electro-Fenton. El método de electro-Fenton (EF) combina la generación de H_2O_2 y la reacción Fenton para mejorar la capacidad de oxidación de los dos procesos individuales. En el EF, una pequeña cantidad de ion Fe^{2+} es añadida a la disolución para que reaccione con el H_2O_2 y se produzca el $\cdot\text{OH}$. Esta reacción es catalítica y es propagada desde la generación de Fe^{2+} que principalmente tiene lugar por la reducción del Fe^{3+} en el cátodo. Cuando el proceso de EF, es usado en una celda individual con un ánodo de diamante dopado con boro (BDD), los contaminantes orgánicos pueden ser simultáneamente oxidados por los $\cdot\text{OH}$ provenientes de la oxidación del agua en el ánodo de BDD (BDD ($\cdot\text{OH}$)) y los $\cdot\text{OH}$ formados en la reacción Fenton (García et al., 2013).

Este proyecto de investigación, nace de la necesidad de encontrar nuevas alternativas de tratamiento de aguas contaminadas, nuevos procesos que permitan un mejor uso de los recursos y que al mismo tiempo su demanda energética no sea elevada. Por tanto, en este estudio se analizará la mineralización de Atrazina, mediante la metodología de electro-Fenton, utilizando un reactor tipo Filtro Prensa que cuenta con electrodos de diamante dopados con boro. La metodología de EF, se basó en varios estudios previos (Páramo-Vargas et al., 2015; Martínez-Huitle y Brillas, 2013; García et al., 2013).

1.4 HIPÓTESIS

La degradación electroquímica de Atrazina mediante el método de EF/BDD en un reactor tipo Filtro Prensa es eficiente y permite la degradación de este tipo de herbicidas hasta moléculas menores.

CAPÍTULO 2

2 MARCO TEÓRICO

2.1 CONTAMINACIÓN HIDRICA

La contaminación del agua puede definirse como la acción y el efecto de introducir materia o energía, de modo directo o indirecto, que implique una alteración perjudicial para su función en el ecosistema (Ortega, 2015).

La contaminación hídrica impone una serie de consecuencias negativas en los cuerpos de aguas, que resultan en una menor disponibilidad de agua dulce de calidad adecuada. Entre ellas están: alteración, degradación o muerte de diferentes formas de vida acuática; transmisión de enfermedades entre seres vivos, por ingesta de aguas contaminadas; reducción de usos potenciales del agua (riego, recreación) y aumento del costo de producción de agua potable (Calva y Torres, 1998).

Los procesos contaminantes hídricos pueden ser de dos tipos: los originados por fuentes fijas, cuando existen sitios puntuales de descargas de aguas residuales (aguas residuales industriales) y los originados por fuentes no fijas, cuando existen múltiples fuentes de descargas, que no son localizadas ni continuas, y el acceso a los cursos de agua es mediante derrames o filtraciones. Este último tipo de contaminación se le conoce también como contaminación difusa y está directamente vinculada a las actividades agrícolas (Calva y Torres, 1998).

2.2 CONTAMINACIÓN DIFUSA POR PLAGUICIDAS

La contaminación difusa de las aguas es el proceso de cambio de composición natural de un cuerpo de agua, como consecuencia de la recepción de múltiples descargas de aguas residuales. Este tipo de contaminación se caracteriza porque ocurre en predios agrícolas y están asociadas a actividades de producción (cultivos, ganadería, silvicultura). Además, los puntos de descarga de aguas residuales no

son fijos, sino que éstas tienden a derramar o percolar desde diferentes áreas, actuando de manera discontinua y no periódica (Larsson et al., 1992).

El ingreso de los plaguicidas en los ecosistemas acuáticos es un ejemplo claro de contaminación difusa, ya que la aplicación de estos en el suelo y cultivos, ocurre de manera discontinua y de diferentes puntos de un área destinada a la agricultura. Los plaguicidas ingresan a los cuerpos de agua por: arrastre, infiltración, erosión de suelos y por el lavado de suelos contaminados, que se da en forma natural (Larsson et al., 1992).

En el medio acuático los plaguicidas pueden ser degradados, volatilizarse, depositarse en los sedimentos o bioacumularse en organismos, resultado de medios naturales de atenuación, afinidad con moléculas del suelo (arcillas), o ingesta directa de organismos contaminados (Calva y Torres, 1998). Los daños ecológicos que provocan estos contaminantes pueden ser desde pequeños trastornos hasta grandes afecciones crónicas y agudas, en peces, aves, mamíferos y la población humana (Pimentel y Greiner, 1997).

2.3 CONTAMINACIÓN DIFUSA POR ATRAZINA

2.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LA ATRAZINA

La Atrazina (2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-s-triazina), cuya estructura muestra la Figura 2.1, es un herbicida triazínico organoclorado. Este herbicida es considerado un contaminante orgánico persistente (COP) por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), con una vida media que varía entre 10 a 5824 días (Koskinen y Clay, 1998).

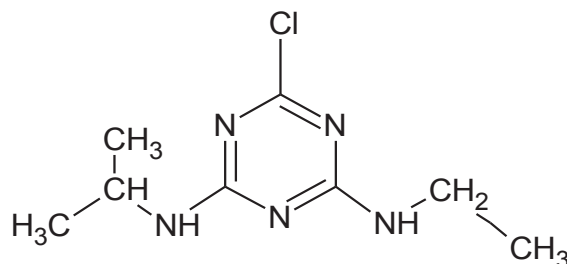


FIGURA 2.1 Estructura molecular y nombre IUPAC de la Atrazina [2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-s-triazina]

2.3.2 PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE LA ATRAZINA

La Atrazina es un herbicida con una baja presión de vapor (3.8×10^{-5} Pa) y un punto de fusión que va de 173 a 177 °C. Su solubilidad en agua ($35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), su baja adsorción y su elevada persistencia en el suelo (seis a doce meses), es la causa frecuente de encontrar este herbicida en cuerpos de agua (Nödler et al., 2013).

Los valores de la constante de la Ley de Henry y de presión de vapor, ver tabla 2.1, reflejan su tendencia a no volatilizarse, lo que puede explicar su alta persistencia (hasta de un año) en el suelo (Nödler et al., 2013).

El valor $2.0 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ en el logaritmo del coeficiente de partición en carbono orgánico ($\log K_{oc}$), indica la tendencia de las sustancias orgánicas para ser adsorbido por las moléculas del suelo, muestra que la Atrazina es moderadamente móvil, y por ende es posible que se lixivie hacia aguas subterráneas.

TABLA 2.1 Propiedades químicas de la Atrazina

Parámetro	Característica	Referencia
Peso Molecular (fw)	215.6 g mol^{-1}	(Kovaios et al., 2006)
Presión de Vapor (vp)	$3.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$	(Rojas et al., 2013)
Punto de fusión (mp)	173 – 177 °C	(Kovaios et al., 2006)
Solubilidad (Sw)	$35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua a 25 °C	(Rojas et al., 2013)
Vida media (biodegradación)	10 a 5824 días	(Abdelhafib et al., 2000)
Constante de la Ley de Henry (K_H)	$3.04 \times 10^{-9} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	(Montgomery, 1997)
Logaritmo del coeficiente de partición en carbono orgánico ($\log K_{oc}$)	$2.0 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$	(Rojas et al., 2013)

2.3.3 MIGRACIÓN DE LA ATRAZINA EN EL AGUA Y SUELO

La Atrazina llega al suelo por la aplicación directa de este herbicida, mediante bombas manuales o de motor, con el objetivo de controlar malezas en los cultivos. En adelante, el transporte de la Atrazina y sus metabolitos, ocurre por infiltración lenta a través del suelo, y por el transporte rápido que se da a través de los macroporos y grietas (Ma y Selim, 1996). En consecuencia, se forman flujos preferenciales, que representan movimientos rápidos e irregulares de agua y solutos que atraviesan el suelo. Hang et al. (2010) demostraron que el transporte de Atrazina a través del suelo es independiente de sus propiedades adsorbentes, ya que los flujos preferenciales logran disminuir el tiempo de interacción entre los componentes del suelo y la Atrazina.

La movilidad de Atrazina en el suelo depende de la textura, del contenido de materia orgánica, del drenaje del suelo y de la cantidad de agua aplicada (riego o lluvia). Suelos arcillosos con alto contenido de materia orgánica tienden a retener a la Atrazina en la superficie del suelo y su presencia en el agua drenada es limitada, mientras que en suelos arenosos, este herbicida tiende a infiltrarse y transportarse con el agua drenada (Hang et al., 2010). Las lluvias abundantes y el riego excesivo, aumentan el riesgo de migración del herbicida hacia cuerpos de agua por procesos de escorrentía, infiltración y lixiviación, como muestra figura 2.2 (Mobaser et al., 2012).

La materia orgánica del suelo puede estar presente tanto en forma sólida como disuelta en el agua en el suelo. La materia orgánica incrementa la capacidad de adsorción del suelo, afectando así la migración de la Atrazina e inhibiendo la movilidad del herbicida (Wang-Ting et al., 2005). Por otro lado, la formación de complejos de Atrazina con materia orgánica disuelta inhibe la adsorción del herbicida al suelo, aumentando así su migración al agua subterránea (Ben-Hur et al., 2003).

El contenido de agua en el suelo, así como los ciclos de secado y rehidratación, influyen en la adsorción de la Atrazina al causar cambios en la estructura de la materia orgánica, manifestados principalmente por el cambio en la estructura de los

compuestos húmicos. Esta modificación de la estructura puede causar incremento en la capacidad de adsorción del suelo (Rutherford y Chiou, 1992).

Los microorganismos en suelos donde se aplica Atrazina (Actinobacterias, Proteobacterias, Firmicutes, Bacteriodes, entre otros) desarrollan la capacidad de utilizar el herbicida como fuente de carbono o de nitrógeno. La aplicación frecuente permite la adaptación de los microorganismos para usar Atrazina como fuente de nutrientes, disminuyendo así la persistencia del compuesto (Mahía y Díaz-Raviña, 2007). Los suelos con baja actividad microbiana pueden ocasionar que la concentración del herbicida se mantenga invariable por un mayor tiempo, aumentando así el riesgo de transporte de este compuesto a los cuerpos de agua (Alvey y Crowley, 1996).

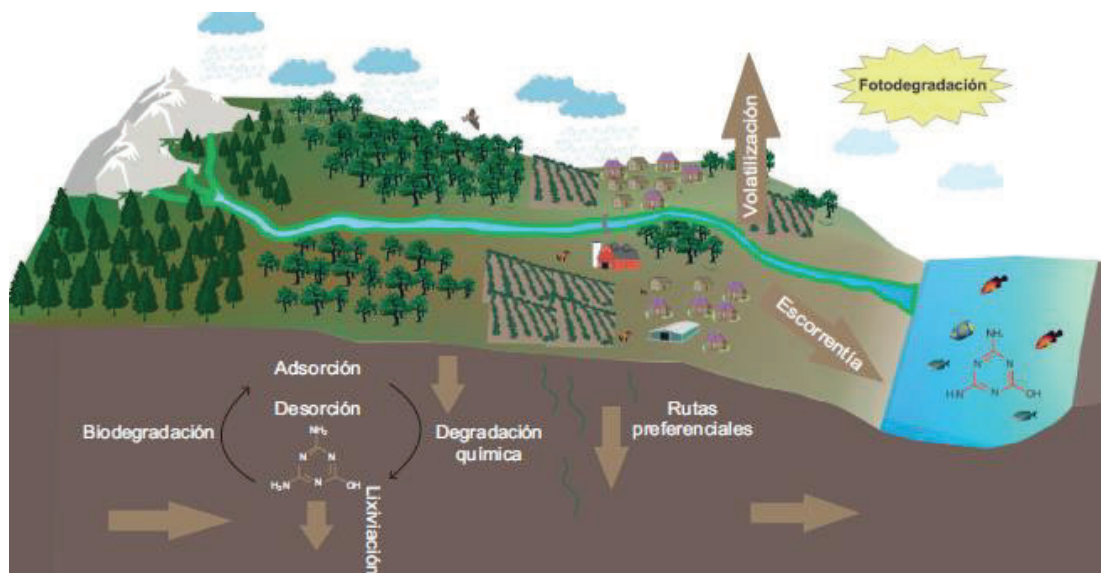


FIGURA 2.2 Procesos que afectan la migración de Atrazina

2.3.4 EFECTOS SOBRE LA SALUD Y EL AMBIENTE QUE PROVOCA LA ATRAZINA

De acuerdo a estudios realizados por la Organización Mundial de la Salud (OMS), desde 1994 se conoce que la Atrazina presenta probabilidades de convertirse en un riesgo agudo (riesgo súbito) para la salud de organismos vivos. La OMS estableció en dichos estudios que la DL_{50} (Dosis Letal media) oral aguda para ratas es de 1.87 a 3.09 $mg.kg^{-1}$ y para ratones esta entre 1.33 y 3.99 $mg.kg^{-1}$ (Tomlin, 1994).

Las personas expuestas a Atrazina y a herbicidas que contienen este compuesto reducen su capacidad reproductiva. En el estudio elaborado por Savitz et al (1997) se encontró que la incidencia de nacimientos prematuros en familias en las que el padre había aplicado este herbicida en cultivos, era el doble en comparación a familias en las que el padre no tuvo contacto con el herbicida.

El American College of Physicians (ACP) concluyó que la Atrazina aumenta la ocurrencia de carcinomas en las glándulas mamarias de ratas (MAFF, 1997). En estudios realizados en seres humanos, se determinó que el riesgo de cáncer de mamas y de ovario se incrementa entre 1.1 y 1.2 veces en los lugares con niveles medios y altos de exposición a la Atrazina (Kettle et al., 1987).

El International Programme on Chemical Safety (IPCS) (1990) encontró que la Atrazina es tóxica para las aves, ya que en estudios realizados se presentó mortalidad con una dieta de 10000 mg.kg⁻¹. Además, este compuesto químico, se ha clasificado por el IPCS como moderadamente tóxico para organismos acuáticos, con una DL₅₀ entre 0.5 y 15 mg.L⁻¹.

En investigaciones efectuadas en Estados Unidos se demostró que la Atrazina tiene efectos sobre el desarrollo sexual de las ranas. Además, existe evidencia de desmasculinización y hermafroditismo en renacuajos (EST, 2002).

La Atrazina es un contaminante ambiental persistente que posee una vida media de 125 días en terrenos arenosos (Savitz et al., 1997). En los Estados Unidos, residuos de este pesticida se han encontrado en las aguas de 36 cuencas fluviales analizadas por el Estudio Geológico Norteamericano (US Geological Survey) y se estima que su persistencia en lagos profundos puede alcanzar los 10 años (Barbash et al., 1999).

2.3.5 PRODUCTOS COMERCIALES DE LA ATRAZINA

En el Ecuador la Atrazina se comercializa bajo el nombre comercial de Gesaprim, y es ofertada al consumidor en varias presentaciones como: Gesaprim Combi 500 FW o Gesaprim 90 SC.

La Atrazina a nivel local está registrada para el control de malezas en piña, caña de azúcar, maíz y sorgo (PLM , 2015). Este herbicida es recomendado para su aplicación en dosis de cuatro a cinco litros por cada hectárea de cultivo, y es distribuido por casas comerciales como: Bayer S.A, Ecuaquímica, Agripac y Crystal Chemical (AGROCALIDAD, 2015).

2.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

2.4.1 MÉTODOS CONVENCIONALES DE ELIMINACIÓN DE ATRAZINA

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas por organoclorados, han sido la desorción con aire (arrastre) y la adsorción con carbón activado. Estos procesos evidencian la necesidad de un tratamiento posterior de los residuos. Estas tecnologías solo permiten separar y concentrar la contaminación fuera del agua, por lo que es necesario continuar con un tratamiento que permita la eliminación del contaminante (Padilla et al., 2005).

En los métodos biológicos para el tratamiento de organoclorados, las bacterias (*Pseudomonas sp.*, entre otras) son las encargadas de transformar o eliminar los contaminantes en bio-reactores, por lo general de membrana. Sin embargo, estos métodos son generalmente poco viables, dado la baja biodegradabilidad de la gran mayoría de organoclorados (Padilla et al., 2005). La biodegradabilidad de estos compuestos requiere tiempos de residencia muy altos (Janssen et al., 2001). Al respecto, se ha reportado un tiempo de 32 días para una eliminación casi total de pentaclorofenol (Schmidt et al., 1999).

En el tratamiento de organoclorados por métodos biológicos hay que considerar también la inhibición producida por el sustrato. El metabolismo complejo de los microorganismos y que éstos trabajan en condiciones controladas. Además, se debe sumar el tiempo que requieren los microorganismos para adaptarse y empezar a transformar los compuestos (Buitrón et al., 1998).

2.4.2 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (PEOAs) con el transcurso de los años, han sido propuestos para la degradación de COPs en aguas residuales. Estos métodos, se presentan como una gran alternativa para la remediación de aguas residuales, debido a su compatibilidad ambiental, versatilidad, alta eficiencia energética y posibilidades de automatización (Borras et al., 2011).

Los PEOAs, se caracterizan por la generación *in situ* de $\cdot\text{OH}$ en cantidad suficiente para degradar los compuestos orgánicos que se encuentran en el medio (Peratitus et al., 2004). El $\cdot\text{OH}$ es un potente oxidante, con un potencial estándar de 2.80 V vs. el Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH), siendo el segundo oxidante más fuerte conocido después del flúor, tal como muestra en la Tabla 2.2.

Los $\cdot\text{OH}$ actúan de manera no selectiva sobre compuestos orgánicos en medio acuoso y pueden alcanzar la mineralización completa de la mayoría de los compuestos orgánicos, transformándolos en CO_2 , H_2O e iones inorgánicos (Flox et al., 2007).

TABLA 2.2 Potencial estándar de oxidación (E°) de varias especies frente al EEH, a 25 °C

Especies	Voltios
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Ácido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Yodo	0.54

Fuente: Borras (2013)

Existen varios PEOAs estudiados para la remediación de contaminantes en fuentes de agua, entre los cuales se destaca el EF y la EOA con excelentes resultados en la mineralización de contaminantes recalcitrantes. Los PEOAs, se clasifican de acuerdo a la forma en que se puede obtener el radical $\cdot\text{OH}$, lo que presenta la Figura 2.3 (Martínez-Huitle y Brillas, 2009).

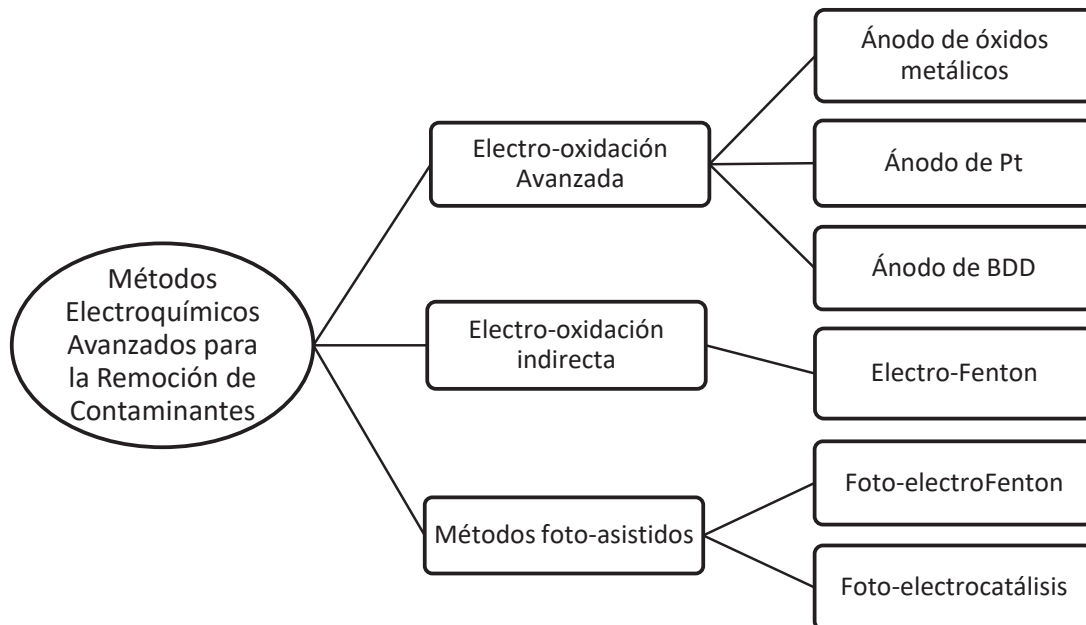
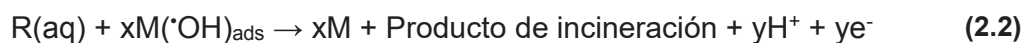
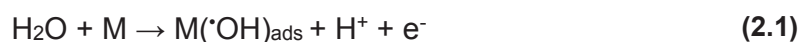


FIGURA 2.3 Principales métodos electroquímicos para la mineralización de contaminantes persistentes

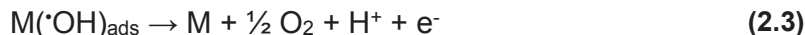
Fuente: Martínez-Huitle y Brillas (2009)

2.4.2.1 Electro-oxidación avanzada

La electro-oxidación avanzada (EOA), es un proceso limpio y de fácil aplicación. En este método, los contaminantes son oxidados por $\cdot\text{OH}$ generados, a partir de la descarga de agua en la superficie del ánodo (M) a una determinada corriente, como muestra la Reacción 2.1. De tal forma que los $\cdot\text{OH}$ electrogenerados, reaccionan directamente con los contaminantes orgánicos presentes (R) en la disolución acuosa, generando moléculas más pequeñas y si es posible su total mineralización. Al mismo tiempo, la Reacción de combustión 2.2 de la materia orgánica entra en competencia con la descomposición del $\cdot\text{OH}$ en la evolución de O_2 , lo que se presenta en la Reacción 2.3 (Bedolla, 2016).



“x” y “y” son coeficientes estequiométricos



Para el correcto funcionamiento de la EOA, es necesario el uso de electrodos fabricados con materiales que soporten altos voltajes ($E^\circ > 3 \text{ V vs. EEH}$), debido al alto potencial de formación del $\cdot\text{OH}$ que se requiere ($E^\circ 1.23 \text{ V vs. EEH}$). Además, se ha demostrado que la efectividad de este proceso depende principalmente de las propiedades de los ánodos utilizados, ya que los fenómenos de adsorción son extremadamente importantes en la cinética de transferencia de carga, por lo que los electrodos de BDD se presentan como una alternativa que presenta varias ventajas (García, 2013).

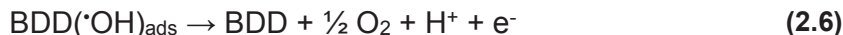
2.4.2.2 Electrodo de diamante dopado con boro (BDD)

En los últimos años, los electrodos de BDD se han convertido en objeto de varios trabajos de investigación y con ellos se han desarrollado una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas y electroquímicas. Características peculiares como: resistencia química y mecánica (50 – 100 GPa), gran conductividad de electrones ($1350 - 1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y estabilidad morfológica a elevados potenciales (hasta 2000 A m^{-2}), demuestran la gran capacidad de este tipo de electrodos (Espinoza-Montero et al., 2013).

Estas propiedades, mejoran notablemente la degradación del contaminante, mediante el BDD($\cdot\text{OH}$) producido a través de las Ecuaciones 2.4 y 2.5. En donde la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos entra en competencia con la reacción de evolución del O_2 , como muestra la Reacción 2.6, haciendo al ánodo de BDD lo suficientemente potente como para mineralizar los contaminantes aromáticos y sus ácidos carboxílicos generados (Borras et al., 2013).



“x” y “y” son coeficientes estequiométricos



2.4.2.3 Proceso de electro-Fenton

Este método surge en el año 1876, cuando Henry Jonh Hortsman Fenton efectuó sus primeros ensayos con H_2O_2 y sales de Fe (II) para destruir ácido tartárico. Estudios más profundos se publicaron en 1984 sobre la oxidación con el H_2O_2 (Borras et al., 2013).

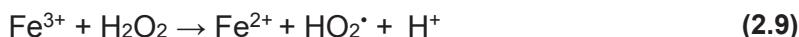
El mecanismo Fenton, empieza de acuerdo a la Reacción 2.7, en donde el $\cdot\text{OH}$ se forma.



En un medio ácido la Reacción 2.7, se expresa tal como indica la Reacción 2.8.



El pH óptimo de la reacción de Fenton, se encuentra entre 2.8 y 3.0 y está sólo requiere una cantidad catalítica de Fe^{2+} , debido a que este ion se regenera de acuerdo a una reacción Fenton-like entre Fe^{3+} y H_2O_2 , como muestra la Reacción 2.9 (Borras et al., 2013).



En el cátodo, se da una continua regeneración del catalizador (Fe^{2+}), dado por la reducción del ion Fe^{3+} a partir de la Reacción 2.10, con lo que se evita su acumulación en el medio. Esta condición permite mejorar la Reacción 2.7 (reacción Fenton) y la oxidación de compuestos orgánicos mediante el exceso de radicales $\cdot\text{OH}$ producidos (Bedolla, 2016).



En EF, el H_2O_2 es continuamente suministrado a la disolución ácida mediante la reducción del O_2 inyectado al sistema, como indica la Reacción 2.11.



El O_2 necesario para la producción de H_2O_2 , es también generado en el sistema mediante la oxidación del agua que se da en el ánodo, tal como presenta la Reacción 2.12 (El-Desoky, 2010).



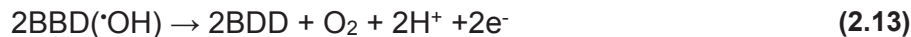
Por lo tanto, en una celda electrolítica que utiliza un ánodo BDD, los contaminantes pueden ser simultáneamente degradados por el BDD($\cdot\text{OH}$) formado a través de la Reacción 2.4 y los $\cdot\text{OH}$ generados en la Reacción 2.7. Sin embargo, en el EF la mineralización no es completa debido a que algunos compuestos intermedios, tales como los ácidos orgánicos de cadena corta forman complejos de Fe(III)-carboxílico, los mismos que no son oxidados por los $\cdot\text{OH}$ (Ruiz et al., 2011).

2.4.2.4 Reacciones secundarias en PEOAs

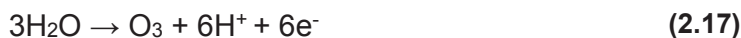
En los PEOAs se producen reacciones secundarias, que presentan una serie de reacciones laterales, debido a la alta reactividad de los $\cdot\text{OH}$. Por lo tanto, es conveniente tomar estas reacciones en consideración, ya que pueden generar compuestos que disminuyen la efectividad del proceso (Bedolla, 2016).

Entre las reacciones secundarias más importantes, se destacan las que generan compuestos orgánicos clorados, persulfatos, ozono, nitratos y perclorato.

Los $\cdot\text{OH}$ son consumidos en reacciones no oxidativas parasitarias. Por ejemplo, la oxidación directa del BDD($\cdot\text{OH}$) a O_2 y su transformación a H_2O_2 , representadas en las Reacciones 2.13 y 2.14. También, se puede dar la destrucción del radical $\cdot\text{OH}$ al reaccionar con el H_2O_2 y el radical hidropéroxido ($\text{HO}_2\cdot$), como lo explican las reacciones 2.15 y 2.16 (Ramírez et al., 2013).



La generación de radicales $\cdot\text{OH}$, compite con la generación de otros oxidantes, como Ozono (O_3), descrito en la Reacción 2.17; el radical hidropéroxido ($\text{HO}_2\cdot$) presentado en las Reacciones 2.18 y el ion superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) como muestra la Reacción 2.19. Estos oxidantes también contribuyen en la eliminación de contaminantes (Ramírez et al., 2013).



Las Reacciones 2.20 a 2.25, representan una serie de reacciones no oxidativas que pueden influir en la velocidad de remoción del contaminante al impedir una continua degradación (Bedolla, 2016).



El medio electrolítico utilizado en el proceso de degradación, también puede influir en el resultado final, ya que se generan iones y reacciones capaces de alterar la velocidad de degradación (Borras, 2013).

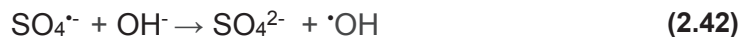
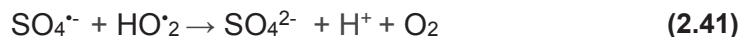
Especies como el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) y el anión persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), son capaces de oxidar la materia orgánica.

Existe la hipótesis que indica que el H_2O_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, tienen atributos sinérgicos. Primero, los $\cdot\text{OH}$ inician la formación de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ desencadenando la formación de $\cdot\text{OH}$. Segundo, el H_2O_2 puede reaccionar con una parte de los compuestos orgánicos más reactivos, lo que permite que los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ destruyan los compuestos recalcitrantes (Bedolla, 2016).

La Tabla 2.3 presenta algunas de las reacciones principales que se presentan en un medio que contiene Na_2SO_4 .

TABLA 2.3 Reacciones secundarias involucradas en la presencia de Na_2SO_4

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(2.26)
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{HSO}_4$	(2.27)
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HSO}_4^-$	(2.28)
$\text{HSO}_4^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	(2.29)
$2\text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	(2.30)
$2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$	(2.31)
$\text{SO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{SO}_4^{\cdot-}$	(2.32)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot-}$	(2.33)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}_2\text{O}_8^-$	(2.34)
$\text{HS}_2\text{O}_8^- \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HSO}_4^-$	(2.35)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2$	(2.36)
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$	(2.37)
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	(2.38)
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	(2.39)
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}\cdot_2$	(2.40)



Fuente: Bedolla (2016)

La influencia de los iones de Cloro (Cl^-), no siempre es positiva en la remoción de contaminantes, debido a que no toman un papel importante en la mineralización, debido a que tienden a formar compuestos orgánicos clorados (Xu et al., 2010).

La Tabla 2.4 muestra las principales reacciones que se presentan en un proceso de oxidación electroquímica en un medio electrolítico que presenta iones de Cl^- .

TABLA 2.4 Reacciones secundarias involucradas en la presencia de Cl^-

$\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^{\cdot} + \text{e}^-$	(2.44)
$2\text{Cl}^{\cdot} \rightarrow \text{Cl}_2$	(2.45)
$\text{Cl}^{\cdot} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	(2.46)
$2\text{Cl}^{\cdot} \rightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-} + 2\text{e}^-$	(2.47)
$\text{Cl}^{\cdot} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-}$	(2.48)
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	(2.49)
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{Cl}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	(2.50)
$\text{Cl}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^{\cdot}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	(2.51)
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^{\cdot}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	(2.52)
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{HO}^{\cdot}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	(2.53)
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$	(2.54)
$\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	(2.55)
$\text{Cl}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$	(2.56)
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	(2.57)

Fuente: Borrás (2013)

El cloruro del contaminante, puede ser lentamente oxidado hasta formar Cl^- y después ácido hipocloroso. Así, el par HClO/ClO^- reacciona con los compuestos orgánicos por adición, sustitución u oxidación (Palma-Goyes et al., 2010).

En las Reacciones 2.52, 2.53 y 2.57 puede notarse que el Cl reacciona de una manera negativa dentro del sistema, destruyendo especies oxidantes fuertes como el H_2O_2 y el radical $\cdot\text{OH}$ (Palma-Goyes et al., 2010).

El mecanismo del proceso de EF incluye muchas reacciones que se forman cuando el Fe está cambiando entre sus dos estados de oxidación (2+ y 3+). Además, el Fe participa en una serie de reacciones que involucran a este con especies oxidantes (Borras, 2013). La Tabla 2.5 muestra diferentes reacciones donde el Fe da paso a la generación y consumo de especies oxidantes.

TABLA 2.5 Reacciones secundarias que involucran Fe en el método de EF

$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	(2.58)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	(2.59)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(2.60)
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2\cdot^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	(2.61)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$	(2.62)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	(2.63)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	(2.64)

Fuente: Bedolla (2016)

En consecuencia, el uso de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presenta la ventaja de su comportamiento catalítico, debido a que el Fe^{2+} no es completamente removido del sistema y es regenerado, como muestra la Reacción 2.10 y en menor medida como indican las Reacciones 2.62, 2.63 y 2.64. En consecuencia, las Reacciones 2.10, 2.62, 2.63 y 2.64 prolongan la Reacción de Fenton 2.7, debido a la continua producción de $\cdot\text{OH}$ para la degradación de contaminantes orgánicos (Sirés et al., 2007).

Dependiendo del medio electrolítico utilizado, el Fe o el Cl desencadenan varias reacciones que pueden formar parte del proceso electroquímico, las Tablas 2.6 y

2.7 muestran las reacciones involucradas en presencia de SO_4^{2-} y Cl^- cuando se realiza un proceso de EF.

TABLA 2.6 Reacciones secundarias que involucran SO_4^{2-} en el proceso de EF

$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	(2.65)
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4$	(2.66)
$\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\cdot-}$	(2.67)
$2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	(2.68)
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4^+$	(2.69)
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	(2.70)

Fuente: Bedolla (2016)

Las reacciones químicas entre el Fe y este tipo de medios, son influyentes en la degradación del contaminante, ya que se ha determinado que el ion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) puede ser activado mediante metales de transición como el Fe^{2+} , para generar el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, tal como muestran las reacciones 2.67 y 2.68 (Xian-Rong y Xiang-Zhong, 2010).

TABLA 2.7 Reacciones secundarias que involucran Cl en el método de EF

$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}^+$	(2.71)
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^{\cdot} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$	(2.72)
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}^{2+}$	(2.73)
$\text{Fe}^{2+} + \text{ClOH}^{\cdot-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	(2.74)
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}^{2+}$	(2.75)
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2^+$	(2.76)

Fuente: Borrás (2013)

Las reacciones que se presentan en la Tabla 2.7 demuestran que el Fe tiene la capacidad de formar complejos iónicos de Cl. Por lo tanto, evita la oxidación del

compuesto orgánico ya que estas reacciones no producen ningún efecto oxidante (Xian-Rong y Xiang-Zhong, 2010).

2.5 REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Este tipo de reactores están basados en la utilización de técnicas electroquímicas, en donde, se pasa corriente a través de un volumen de agua que necesariamente contiene un electrolito. La configuración más sencilla de una celda electrolítica se presenta en la Figura 2.4. La celda consta de electrodos, ánodo y cátodo, sumergidos en una disolución conductora de iones (electrolito), que están conectados externamente a través de un circuito eléctrico mediante una fuente de corriente. En las interfases electrodo/electrolito tienen lugar los procesos de oxidación y reducción. En el cátodo tienen lugar la reducción de las especies por la ganancia de electrones desde el electrodo y el ánodo se da la oxidación de las especies por la pérdida de electrones hacia el electrodo (Walsh, 1999).

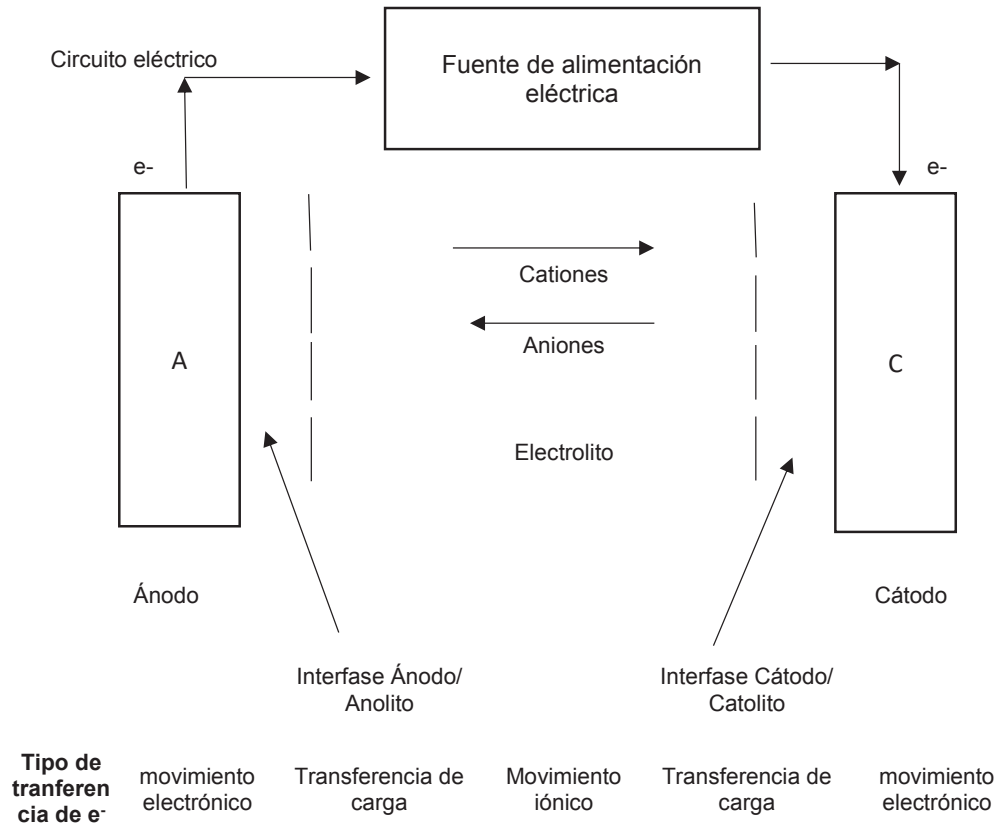


FIGURA 2.4 Esquema de una celda electroquímica

Fuente: Levenspiel (2004)

2.5.1 REACTOR TIPO FILTRO PRENSA

Los reactores electroquímicos del tipo Filtro Prensa, son los más utilizados en PEOAs. La razón de este uso común se debe a la alta disponibilidad de recambios, su alta versatilidad y su fácil escalado. El escalado, resulta sencillo siempre y cuando el reactor se encuentre funcionando en condiciones de flujo hidrodinámico totalmente desarrolladas (Frías-Ferrer et al., 2004).

Aunque existen una gran diversidad de metodologías para la remoción de contaminantes en el agua, la elección del método debe considerar la concentración inicial del contaminante, impurezas y productos intermedios presentes, el costo del equipo, la accesibilidad del material y reactivos, tiempo de procesamiento, mantenimiento del reactor y porcentajes de remoción, entre otros factores (Castruita et al., 2011). En consecuencia, trabajos de investigación optan por utilizar

un reactor tipo Filtro Prensa, ya que además de ser un proceso muy simple, ofrece las siguientes ventajas:

- Promueve la formación de partículas muy pequeñas que se mueven fácilmente dentro del campo eléctrico formado entre los electrodos, facilitando su coagulación (Castruita et al., 2011).
- Produce una cantidad de lodos mínima, debido al alto contenido de sólidos hidrofóbicos generados (Marshall y Walsh, 1995).
- Las eficiencias de corriente en sistemas bien diseñados, podrían ser superiores al 90% (Ziegler, et al., 1991).
- El tiempo de proceso es bajo (10 a 180 minutos) (Bisang, 2004).
- Simplicidad de construcción respecto a características de la célula, conexiones electrónicas y sellado de membrana.
- Amplia disponibilidad de materiales electrónicos y separadores en una forma apropiada (o rápidamente adaptables).
- Las distribuciones de corriente y de potencial son razonablemente uniformes.
- Escalado rápido alcanzado por una combinación apropiada de: tamaño de electrodo incrementado, utilización de más electrodos, duplicado de la agrupación de células.
- Versatilidad, con respecto a la operación monopolar o bipolar y la posibilidad de modificar la célula unitaria fundamental, por ejemplo, incorporar electrodos tridimensionales, para incluir compartimientos de electrolitos adicionales o para añadir corriente de enfriamiento (Walsh, 1999).

Los reactores tipo Filtro Prensa, están generalmente constituidos por un par de marcos, uno de ellos soporta el ánodo y el otro el cátodo en forma de placas, de manera que al acoplarlos formen una cámara, como indica la Figura 2.5. El agua con el contaminante entra por la parte lateral a la cámara y se introduce con un flujo turbulento, para incrementar la transferencia de masa y eficiencia del proceso. Este sistema hace que su operación y mantenimiento sean relativamente simples (Chen, 2004).

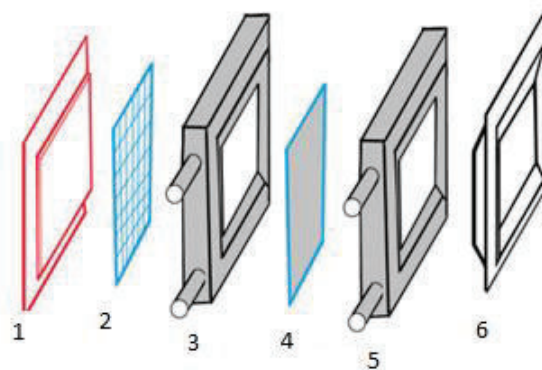


FIGURA 2.5 Esquema de una celda del reactor tipo Filtro Prensa. 1 ánodo, 2 placa de turbulencia, 3 marco para ánodo, 4 membrana, 5 marco para cátodo, 6 cátodo

Fuente: Chen (2004)

2.6 LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN PROVOCADA POR ATRAZINA

2.6.1 EL CONVENIO DE ESTOCOLMO

El Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) creó en 1995 el convenio de Estocolmo, que tiene por objetivo adoptar medidas, a nivel global, que protejan a la salud humana y al medio ambiente de la contaminación que generan los COPs (PNUMA, 2009).

El PNUMA, establece recomendaciones y medidas a una lista de doce COPs, la denominada lista sucia, pero con el transcurso de los años se han incluido más contaminantes a la lista. Es así, que en el año 2008 la Atrazina y otros contaminantes se incluyen en el listado de COPs, debido a sus efectos nocivos al medio ambiente. Para estos nuevos integrantes de la lista se incluyen límites permisibles en el agua, tal como muestra la Tabla 2.8 (PNUMA, 2009).

TABLA 2.8 Límites permisibles de Contaminantes Orgánicos persistentes en el mundo

N° CAS	Sustancias	Concentración máxima permitida ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
(1) 15972-60-8	Alacloro	0.3 – 0.7
(2) 120-12-7	Antraceno	0.1 – 0.4
(3) 1912-24-9	Atrazina	0.2 – 0.6
(4) 71-42-2	Benceno	8-50
(5) varios	Difeniléteres bromados	0.0002-0.0005
(6) 7440-43-9	Cadmio y sus compuestos	0.08 – 1-5
(7) 85535-85-8	C10-13- cloroalcanos	0.4 -1.4
(8) 470-90-6	Clorfenvinfós	0.1 – 0.3
(9) 2921-88-2	Cloropirifós	0.03 – 0.1
(9 bis) 2921-88-2	Plaguicidas tipo ciclodieno	0.005 – 0.01
(9 ter) varios	DDT	0.025
(10) 203-458-1	1,2 Dicloroetano	10
(11) 75-09-2	Diclorometano	20
(12) 117-81-7	Di (2 etilhexil) ftalato	1.3
(13) 330-54-1	Diurón	0.2-1.8
(14) 115-29-7	Endosulfán	0.0005- 0.01
(15) 206-44-0	Fluoranteno	0.1 – 1
(16) 118-74-1	Hexaclorobenceno	0.01 – 0.05
(17) 87-68-3	Hexaclorobutadien	0.1 – 0.6

Fuente: Borrás (2013)

Debido a la toxicidad y a las graves afecciones a la salud que presenta la Atrazina, algunos países han optado por prohibir su uso. La Tabla 2.9, muestra los países en que está prohibido este contaminante y en cuáles se permite su uso.

TABLA 2.9 Restricciones de uso de la Atrazina en diferentes países

Región	País	Referencia
Norteamérica	USA	Restringido
	Canadá	Permitido
	México	Permitido
Europa	Italia, Alemania, Suecia, Austria, Francia, Dinamarca, Finlandia	Prohibido
	Bélgica, Irlanda, Luxemburgo, Reino Unido	Permitido
Asia	Bangladesh, Camboya, China, Indonesia, Malasia, Pakistán, Sri Lanka, Tailandia, Vietnam	Permitido
Oceanía	Austria	Restringido
América Latina y El Caribe	Ecuador, Colombia, Cuba, El Salvador, Honduras, Panamá, Puerto Rico, Venezuela, Belice, Costa Rica, Dominicana, Guatemala, Nicaragua, Jamaica, Haití, Granada	Permitido

Fuente: Hansen et al. (2013)

Como consecuencia de la detección de Atrazina en cuerpos de agua superficial y subterránea, entidades como La Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y la Unión Europea, establecieron límites para este compuesto en agua para consumo humano (Hansen et al., 2013). La Tabla 2.10 muestra los valores límites permitidos establecidos por las entidades antes mencionadas.

TABLA 2.10 Límites permisibles de Atrazina en agua para consumo humano

Plaguicida	Límites permisibles ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Comunidad Europea	Estados Unidos de América	Canadá	OMS
Atrazina	0.10	3	5	2

Fuente: Hansen et al. (2013)

La constitución de la República del Ecuador en el artículo 411, sección sexta se refiere al agua y manifiesta que:

El Estado garantiza su conservación, recuperación y manejo integral de los recursos hídricos, cuencas hidrográficas y de los caudales ecológicos asociados al ciclo hidrológico (Constitución de la República del Ecuador, 2008).

En este contexto el Estado ecuatoriano establece criterios para medir, inspeccionar y controlar la calidad de los recursos hídricos. En consecuencia, se establecieron normas, reglamentos y leyes que proporcionen garantías al momento de la gestión integral del agua. La Tabla 2.11 presenta un resumen del marco legal que involucra la gestión de recursos hídricos.

TABLA 2.11 Marco Legal relacionado a la Gestión de Recursos Hídricos

Nombre del Documento	Contenido
Constitución de la República del Ecuador vigente desde 2008, Título II Derechos, capítulo segundo, Sección II, Ambiente Sano, Art. 14 y 15.	Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir.
Ley para la prevención y control de la contaminación ambiental. Decreto supremo N° 374, RO/97 del 31 de mayo de 1976.	Regula la protección de los recursos aire, agua y suelo; y la conservación, mejoramiento, y restauración del ambiente, actividades que se declaren de interés público.
Ley para la prevención y control de la contaminación ambiental. Cap. VI, de la prevención y control de la contaminación de las aguas. Art. 16.	Queda prohibido descargar, sin sujetarse a las correspondientes normas técnicas y regulaciones, a las FUS de alcantarillado, o en las quebradas, acequias, ríos, lagos naturales o

	artificiales, o en las aguas marítimas, así como infiltrar en terrenos, las aguas residuales que contengan contaminantes que sean nocivos a la salud humana, a la fauna, a la flora y a las propiedades.
Ley de Gestión Ambiental. Ley N° 37. RO/245 de 30 de julio de 1999. Art. 1 y 2.	Señala las obligaciones y responsabilidades de las empresas en la gestión ambiental y de los límites permisibles, controles y sanciones en este ámbito. Señala los principios de solidaridad, cooperación, coordinación, reciclaje y reutilización de desechos.
Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), libro VI de la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental.	Establece los límites máximos permisibles para descarga en cuerpo de agua, disposición de líquidos y sólidos en el suelo.
TULSMA, Anexo I Del Libro VI de La Calidad Ambiental. Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua.	Se refiere a las descargas a un cuerpo de agua dulce, las cuales deben cumplir la norma y valores establecidos.

Fuente: Constitución de la República del Ecuador (2008); Ministerio del Ambiente (2015)

CAPÍTULO 3

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

3.1.1 REACTIVOS QUÍMICOS

En los diferentes ensayos realizados se utilizaron los siguientes reactivos químicos:

- Acetonitrilo (CH_3CN), 99.9%-Sigma-Aldrich
- Ácido Perclórico (HClO_4), 70%-Sigma-Aldrich
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), 98%-Baker
- Agua (H_2O), grado HPLC-Sigma-Aldrich
- Atrazina ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$), 99.9%-Sigma-Aldrich
- Hidróxido de Sodio (NaOH), 99.6%-Sigma-Aldrich
- Metanol (CH_3OH), 99.9%-Fermont
- Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), 3%-Fermont
- Sulfato de Hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 99%-Sigma Aldrich
- Sulfato de Sodio (Na_2SO_4), 99%-Karal
- Sulfato de Titanio (IV) [$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$], 99%-Fermont

3.1.2 INSTRUMENTACIÓN

- Reactor tipo Filtro Prensa, se muestra en la Figura 3.1.
- Celda tipo batch, se presenta en la Figura 3.2
- Equipo de Cromatografía líquida de alta eficiencia, Marca Agilent, modelo 1260 Infinity
- Columna para HPLC, marca Hypersil 5 ODS 250 x 4 mm
- Fuente de poder, marca BK Precision, modelo 1627 A
- Bomba de aire, Marca ECOPET, modelo 1688
- Espectrofotómetro, Marca GBC, modelo Cintral 1010

- Balanza analítica, marca Sartorius
- Parrilla de agitación y calentamiento, Marca Corning
- Cronómetro, marca Casio
- pH-metro, Marca IQ, modelo 150

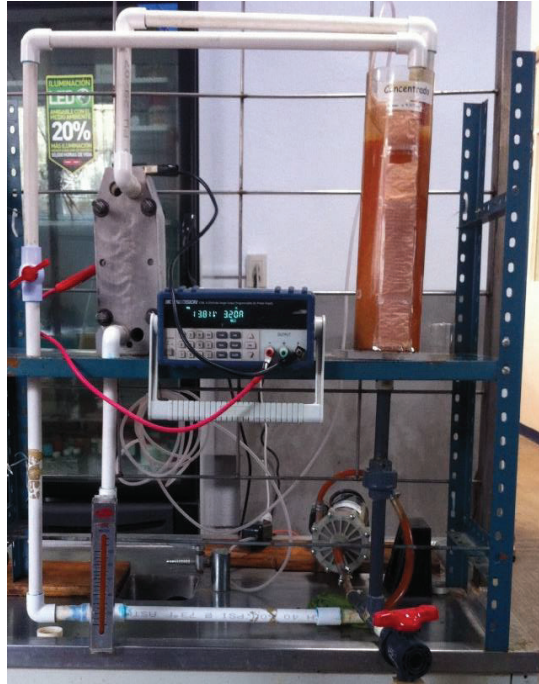


FIGURA 3.1 Reactor tipo Filtro Prensa



FIGURA 3.2 Celda tipo batch

3.2 MODELO EXPERIMENTAL

3.2.1 ANÁLISIS PRELIMINARES

Guelfi (2016) y Pipi et al., (2014) informan que los métodos de oxidación avanzada logran buenos resultados en la degradación de COPs, como la Atrazina, por tal razón antes de empezar con los ensayos en el reactor tipo Filtro Prensa, se realizaron análisis preliminares en un reactor tipo batch, para comprobar la viabilidad de la degradación electroquímica de la Atrazina.

El análisis preliminar de la degradación de 30 mg.L^{-1} de Atrazina (99.9% P/P) se realizó en un reactor tipo batch, que muestra la Figura 3.3, únicamente mediante EOA/BDD (2.7 cm^2 , de área de electrodo). Como electrolito se utilizó Na_2SO_4 0.05 M y el pH fue ajustado hasta 3 adicionando H_2SO_4 al 98% P/P. Se probaron tres densidades de corriente ($j = 0.18, 0.27$ y 0.37 A.cm^{-2}). Para mejorar la transferencia de masa se empleó agitación constante de 200 rpm con un agitador magnético. Se siguió la degradación mediante HPLC tomando muestras cada 10 minutos durante tres horas.

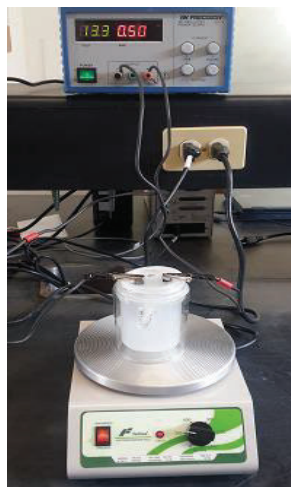


FIGURA 3.3 Reactor tipo Batch

Se realizó un análisis preliminar de la degradación de tres concentraciones de Atrazina ($C_i = 100, 200$ y 400 mg.L^{-1}); utilizando BDD (2.7 cm^2) y Pt (2.7 cm^2) como ánodos y grafito (2.7 cm^2) como cátodo. El electrolito empleado fue Na_2SO_4 0.05 M, el pH se ajustó a 3 adicionando H_2SO_4 al 98% P/P. Para mejorar la transferencia

de masa se empleó agitación constante de 200 rpm con un agitador magnético. Se siguió la degradación mediante HPLC tomando muestras cada 10 minutos durante tres horas. Se probaron tres densidades de corriente, 0.18, 0.27 y 0.37 mA.cm⁻².

3.2.2 MODELO PARA LA DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE ELECTRO-OXIDACIÓN AVANZADA

Este estudio se utilizó en un reactor tipo filtro prensa (Figura 3.1), en donde se analizó la degradación de soluciones con tres diferentes concentraciones de Atrazina (C_i), 100, 200 y 400 mg.L⁻¹; y aplicando tres densidades de corriente (j), 15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm⁻².

Las soluciones se prepararon disolviendo Gesaprim (250 g L⁻¹ de Atrazina) en 3 L de la disolución electrolítica con una concentración de 0.05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, pH inicial de 3.0 y ajustado con H₂SO₄ al 98% P/P. Se estableció un flujo de recirculación de 160 L.h⁻¹ para el funcionamiento del reactor.

Las soluciones con el contaminante son introducidas al reservorio a través de la bomba de diafragma y recirculada a un flujo específico que se puede regular mediante una válvula de paso ubicada a la entrada de la celda electrolítica. Finalmente, la fuente de poder suministra a la celda la corriente deseada.

Las muestras para el análisis en HPLC fueron tomadas cada 10 minutos por el lapso de 180 minutos.

La celda electrolítica está conformada por dos electrodos de BDD. Los electrodos son placas rectangulares de un área geométrica específica de 64 cm² que están en contacto con la disolución y separados por 5 mm. La capa delgada de BDD que recubre a los electrodos es de 2 a 7 μm de espesor.

3.2.3 MODELO PARA LA DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE ELECTRO-FENTON

Para esta parte del estudio, se utilizó al igual que en EOA/BDD, un reactor tipo filtro prensa. También la preparación de las soluciones, las condiciones del medio electrolítico y el flujo de recirculación siguen los mismos parámetros fijados para los ensayos de EOA/BDD.

Pero, el proceso de EF/BDD consta de etapas diferentes a ensayos antes mencionados, ya que primero se satura el medio electrolítico con O₂ mediante una bomba de aire por una hora. Segundo, para la electrogeneración del H₂O₂ se pasa corriente a la celda a través de la fuente de poder externa. Por último, se adiciona el catalizador (FeSO₄·7H₂O, 0.5 mM L⁻¹) a la disolución electrolítica, con lo que a través de la Reacción Fenton 2.7 se mantiene una continua generación del oxidante. El tratamiento electroquímico dura 180 minutos a partir de la adición del contaminante y cada 10 minutos se recolecta una muestra para el posterior análisis.

Al tomar una muestra es necesario agregar en la misma una pequeña cantidad NaOH (1 M), para detener la reacción Fenton. Cuando se adiciona el NaOH, el pH de la muestra cambia a un valor de 7, con lo que el Fe²⁺ cambia a Fe³⁺ y se logra interrumpir la reacción.

Además, con el objetivo de explorar la influencia de la concentración del Fe²⁺ se incrementó la cantidad del catalizador de 0.5 mM L⁻¹ a 0.7 mM L⁻¹.

3.3 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

Para analizar y cuantificar las degradaciones de Atrazina se utilizó un equipo HPLC que operó bajo las siguientes condiciones:

Método isocrático, con una columna de 250 x 4 mm para la fase estacionaria, y una fase móvil compuesta por agua (grado HPLC) y acetonitrilo (55:45) en % v/v. El flujo fue calibrado a 1 ml.min⁻¹, con un tiempo de retención de 6.01 minutos, y la detección espectrofotométrica a una longitud de onda de 223 nm.

Previo al análisis de las muestras se realizó una curva de calibración para poder cuantificar las mismas. El rango de concentración de las diluciones fue de 5 a 100 mg.L⁻¹ y se alcanzó un factor de regresión lineal de 0.99956.

Experimentalmente, la eficiencia de remoción del contaminante en la disolución (porcentaje de remoción) se puede calcular a partir de la ecuación 3.1.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde, C_0 es la concentración del contaminante en el minuto cero en mg.L^{-1} y C_t es la concentración del contaminante en un tiempo determinado en mg.L^{-1} .

Conocer la capacidad de un sistema electrolítico para generar *in situ* H_2O_2 es muy importante, debido a que este oxidante es el precursor de la generación de radicales hidroxilos, como muestra la Reacción 2.7 (Masomboon et al., 2010).

La cuantificación del H_2O_2 se realizó mediante la absorción de luz que se logra al titular las muestras con $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (99% P/P), para lo cual se ocupó un de espectrofotómetro UV-Vis ajustado a una longitud de onda de 408 nm (Masomboon et al., 2010).

Con el fin de determinar el orden de reacción, la constante de reacción y el tiempo de vida media, se realizó un estudio cinético de los ensayos que presentaron mejores resultados en EF/BDD y en EOA/BDD.

Los datos obtenidos se ajustaron matemáticamente con la ecuación de primer orden, ecuación 3.2.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (3.2)$$

Donde, C_t es la concentración de Atrazina en mg.L^{-1} a un tiempo específico, C_0 es la concentración inicial de Atrazina en mg.L^{-1} , k es la constante de velocidad específica en días^{-1} y t es el tiempo en días en el cual se mide C_t y C_0 .

El tiempo necesario para que la concentración de Atrazina alcance el valor igual a la mitad de la concentración inicial se denomina tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y se calculó mediante la ecuación 3.3, que es la forma linealizada de la ecuación 3.2 (Hangs y Nassetta, 2003).

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (3.3)$$

Para proponer una vía por la cual la Atrazina se degrada, se utilizó equipo de HPLC. El Cromatografo empleado se operó bajo un método isocrático, con una columna de 250 x 4 mm para la fase estacionaria y con una fase móvil compuesta por agua (grado HPLC) y acetonitrilo (55:45) en % v/v. Se estableció un flujo de 1 ml min^{-1} , y

tiempos de retención de 2.97 minutos para la detección de Desetil Atrazina, 2.12 minutos para el compuesto desetil desisopropil Atrazina y 1.77 minutos para el ácido cianúrico. Para la detección espectrofotométrica se utilizó una longitud de onda de 223 nm.

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En este estudio se utilizó un diseño factorial de tres factores, donde la variable de respuesta fue la concentración de la Atrazina.

Para el caso de los ensayos realizados en el reactor tipo batch las variables consideradas como factores para el diseño experimental fueron: el tipo de material anódico, la concentración inicial del contaminante y la densidad de corriente; y para los ensayos realizados en el reactor tipo filtro prensa las variables fueron: el método electroquímico, la concentración inicial de Atrazina y la densidad de corriente. Entonces, con la información recolectada, se evaluó el efecto individual y la interacción entre los factores sobre la variable de respuesta al realizar un análisis de varianza (ANOVA).

En los ensayos realizados en el reactor tipo batch (análisis previos) se probó dos tipos de material como ánodo, Pt y BDD; tres concentraciones iniciales del contaminante, 100, 200 y 400 mg.L⁻¹; y tres densidades de corriente, 0.18, 0.27 y 0.37 A.cm⁻².

Para los experimentos en el reactor tipo filtro prensa se probó dos métodos electroquímicos, EOA/BDD y EF/BDD; tres concentraciones iniciales del contaminante, 100, 200 y 400 mg.L⁻¹; y tres densidades de corriente, 15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm⁻².

Los resultados de las degradaciones se analizaron mediante el paquete estadístico Minitab.

3.5 EVALUACIÓN ECONÓMICA

La evaluación económica se realizó mediante el cálculo del consumo de energía por volumen de efluente tratado. Se calculó utilizando la ecuación 3.4 desarrollada por Ramesh (Ramesh, 2007).

$$\text{Consumo de Energía} = \left[\frac{V * A * t}{1000 * V_s} \right] \quad (3.4)$$

Donde, **t** es el tiempo de electrólisis en horas; **V** es el potencial medio en voltios; **A** es la corriente de la celda durante la electrólisis en amperios; **V_s** es el volumen del efluente tratado en m³ y **1000** es el coeficiente de conversión de W a kW.

Al consumo de energía se le aumentó el costo energético de la bomba, que se calcula mediante la fórmula 3.5.

$$E = P * t \quad (3.5)$$

Donde, **E** es la Energía utilizada por la bomba en kW.h, **P** es la potencia de la bomba en kW y **t** es el tiempo de uso en horas.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EOA/BDD

La densidad de corriente aplicada (j) influye en la eficiencia de degradación de Atrazina, mediante EOA/BDD, Se observa que al incrementar el valor de j se provoca la aceleración de la degradación del herbicida, debido al aumento en la velocidad de reacción por la suficiente producción de radicales BDD($\cdot\text{OH}$) (Robinson et al., 2001). Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3, muestran la tendencia en el aumento de la degradación al aumentar j .

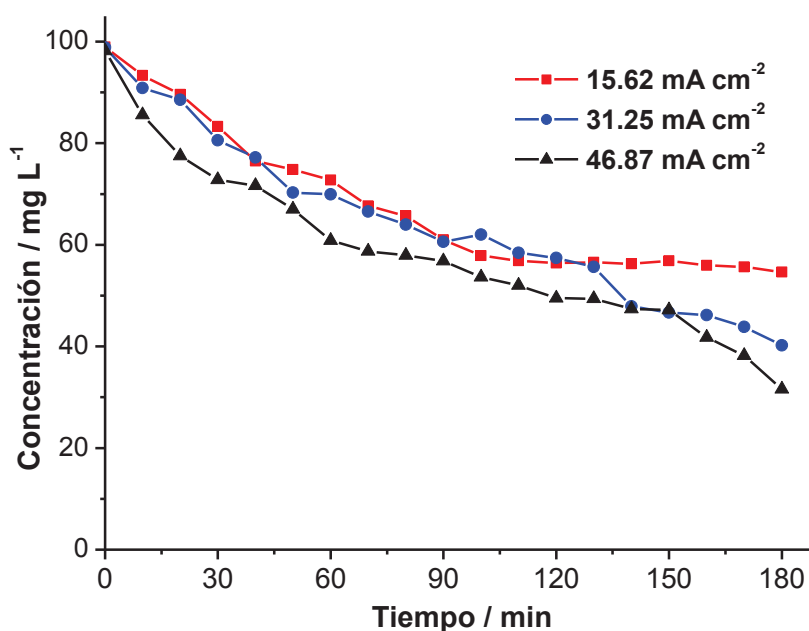


FIGURA 4.1 EOA/BDD de 100 mg.L⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm⁻²

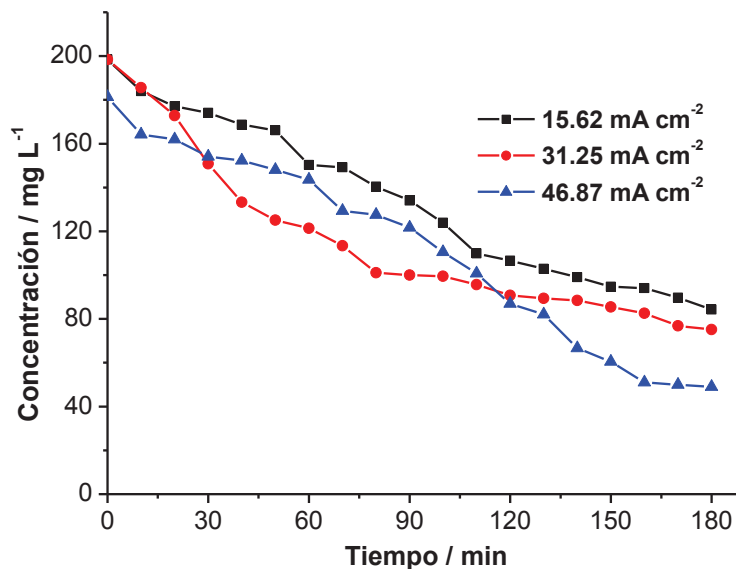


FIGURA 4.2 EOA/BDD de 200 mg.L⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm⁻²

La lenta y menor degradación de Atrazina observada en la degradación de 400 mg.L⁻¹ (Figura 4.3) en comparación a la degradación de 100 mg.L⁻¹ (Figura 4.1), puede ser explicada por la diferencia de concentración del contaminante en los ensayos, ya que posiblemente se está generando iones no deseados en reacciones parasitarias que interrumpen la generación de $\cdot\text{OH}$ encargados de la degradación (Sales, 2016).

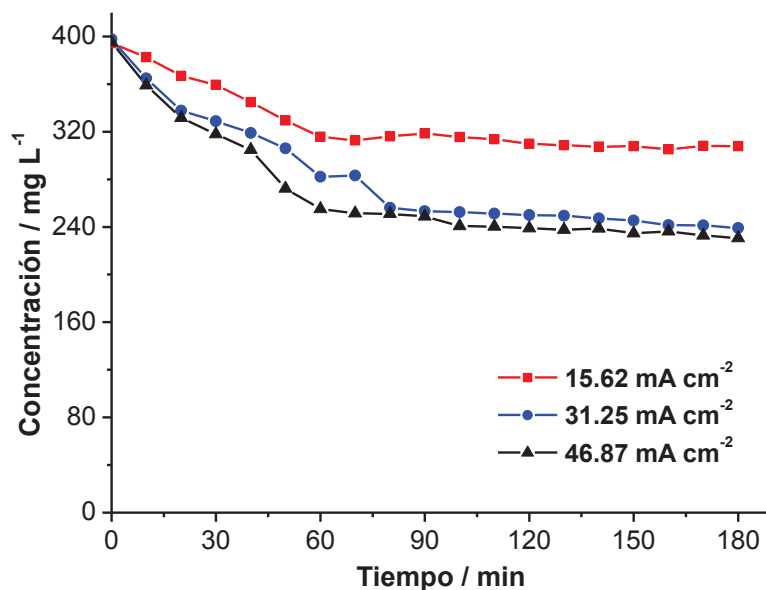


FIGURA 4.3 EOA/BDD de 400 mg.L⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm⁻²

Los porcentajes de remoción de Atrazina, que se presentan en la Tabla 4.1 y Figura 4.4, establecen que se obtuvo el valor más alto de remoción (72.97%) en el ensayo donde se probó la mayor j (46.78 mA.cm⁻²). Esto demuestra, que al incrementar j se consigue una mayor degradación y por ende un mayor % de remoción de Atrazina.

El menor porcentaje de remoción (21.95%) se obtuvo en el ensayo donde la C_i fue de 400 mg.L⁻¹ y $j = 15.62$ mA.cm⁻², lo que corrobora que al disminuir j y elevar la concentración, existió una gradual pérdida del poder oxidativo (Pipi et al., 2014).

TABLA 4.1 Remoción (%) de Atrazina mediante EOA/BDD

Concentración inicial (mg.L ⁻¹)	Densidad de Corriente (mA.cm ⁻²)		
	15.62	31.25	46.87
100	44.78	59.28	67.82
200	57.49	62.15	72.97
400	21.95	39.87	41.62

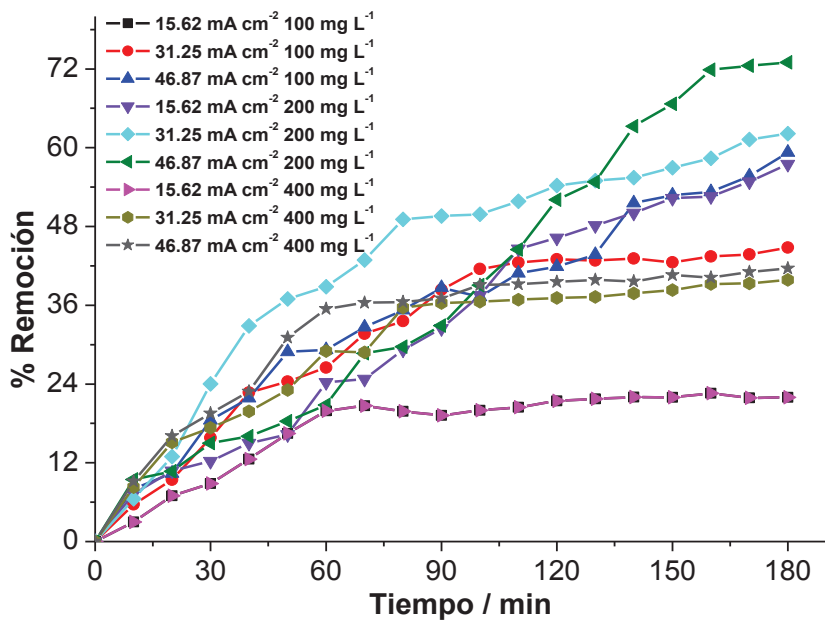


FIGURA 4.4 Remoción (%) vía EOA/BDD de 100, 200 y 400 mg.L⁻¹ de Atrazina, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm⁻²

4.2 DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EF/BDD

En los experimentos de degradación de Atrazina vía EF/BDD, se establece una tendencia en el aumento de la eliminación del contaminante a medida que se aumenta j , tal como muestran las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7. Esta tendencia es atribuida a la suficiente producción de radicales BDD(*OH) encargados de degradar el herbicida en estudio (Guelfi et al., 2016).

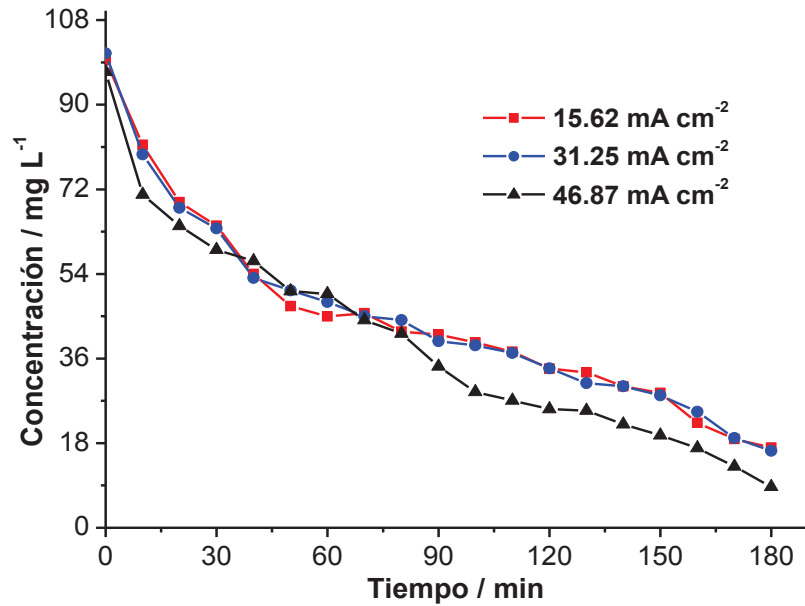


FIGURA 4.5 Degradación de 100 mg.L⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62$, 31.25 y 46.87 mA.cm⁻²

En la Figura 4.6 se presenta la forma en que 200 mg.L⁻¹ de Atrazina se degradan en 180 minutos de electrólisis, mediante el proceso de EF/BDD y probando tres j . El incremento de j resulta en mayores valores de degradación, y en el caso particular de este ensayo se alcanzó un incremento de alrededor del 10%, al aumentar j de 15.62 a 46.87 mA.cm⁻².

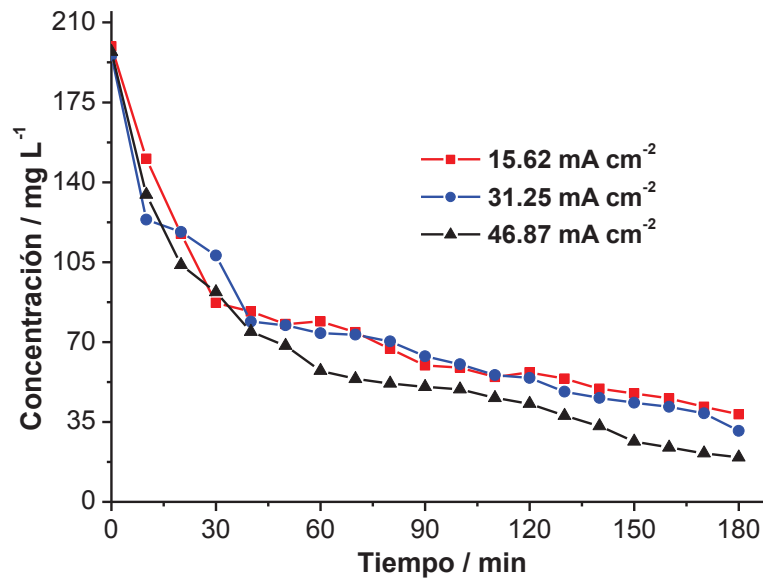


FIGURA 4.6 Degradación de 200 mg.L⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62$, 31.25 y 46.87 mA.cm⁻²

Mediante EF/BDD, cuando se degrada 400 mg.L⁻¹ de Atrazina el aumento en j de resulta en un incremento en el valor de degradación (Figura 4.7). La concentración inicial del compuesto no influye en el rendimiento del proceso. Se muestra una similar degradación y remoción de la Atrazina en todos los ensayos, tal como muestra la Figura 4.8. Este fenómeno se debe a la producción de $\cdot\text{OH}$ en la reacción Fenton que se da en el EF/BDD. Por lo que el contaminante puede ser simultáneamente oxidado por los $\cdot\text{OH}$ provenientes de la oxidación del agua en el ánodo de BDD ((BDD ($\cdot\text{OH}$)) y los $\cdot\text{OH}$ formados en la reacción Fenton que ocurre en el cátodo (Mousset et al., 2016).

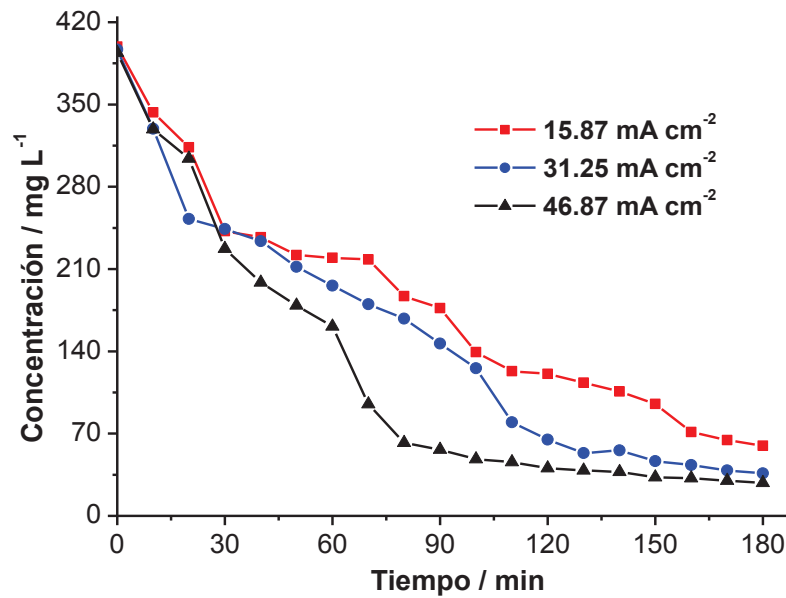


FIGURA 4.7 Degradación de 400 mg.L⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62$, 31.25 y 46.87 mA.cm⁻²

Los porcentajes de remoción logrados por el método de EF/BDD, que se muestran en la Figura 4.8 y Tabla 4.2, establecen que se logran valores de remoción muy cercanos entre sí, sin importar el aumento de la densidad de corriente. Por ejemplo, para una concentración inicial de 400 mg.L⁻¹ y $j = 15.62$ mA.cm⁻², 31.25 mA.cm⁻² y 46.87 mA.cm⁻², se alcanzan 85.06%, 90.87% y 92.88% de remoción. Por tanto, podría decirse que en EF/BDD la destrucción del contaminante estaría más ligado a la cantidad producida de $\cdot\text{OH}$ en la reacción Fenton que a los BDD($\cdot\text{OH}$) anódicos.

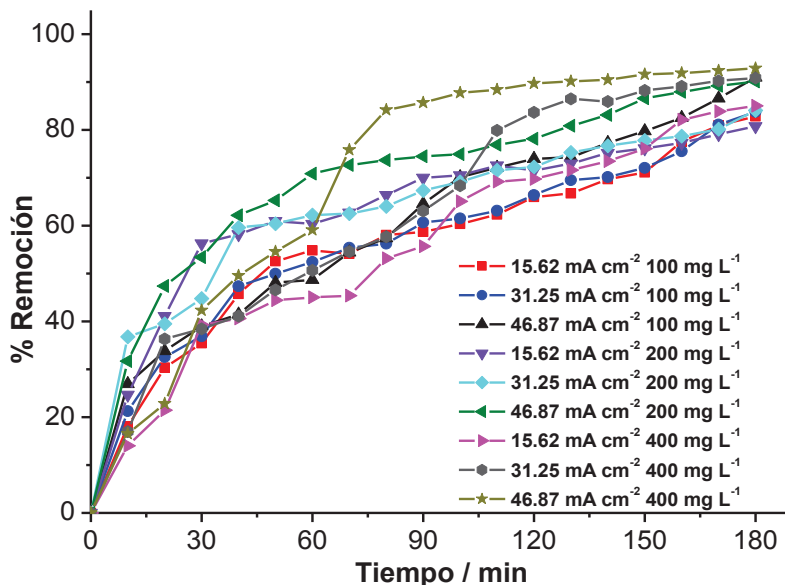


FIGURA 4.8 Remoción de 100, 200 y 400 mg.L⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm⁻²

TABLA 4.2 Remoción (%) de Atrazina mediante EF/BDD

C_i / mg.L ⁻¹	Densidad de Corriente (mA.cm ⁻²)		
	15.62	31.25	46.87
100	82.83	83.79	90.99
200	80.76	84.08	90.11
400	85.06	90.87	92.88

4.3 EOA/BDD vs. EF/BDD

La mayor eficiencia de degradación lograda vía EF/BDD en comparación a la alcanzada con EOA/BDD, tal como se muestra en las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11. Establecen que en EF/BDD el contaminante es degradado más rápido por los $\cdot\text{OH}$ producidos en el cátodo que por los BDD($\cdot\text{OH}$) anódicos. Este comportamiento probablemente se da debido a que los $\cdot\text{OH}$ actúan en toda la masa de la disolución mientras que los BDD($\cdot\text{OH}$) están limitados a la superficie del ánodo (Sales et al., 2016).

En la Figura 4.9 se muestra la degradación de 100 mg.L^{-1} de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD. En esta Figura, se puede notar que los resultados logrados mediante EOA/BDD son menores, obteniendo una degradación del 67.82% en comparación al 90.99% que se consigue al aplicar EF/BDD.

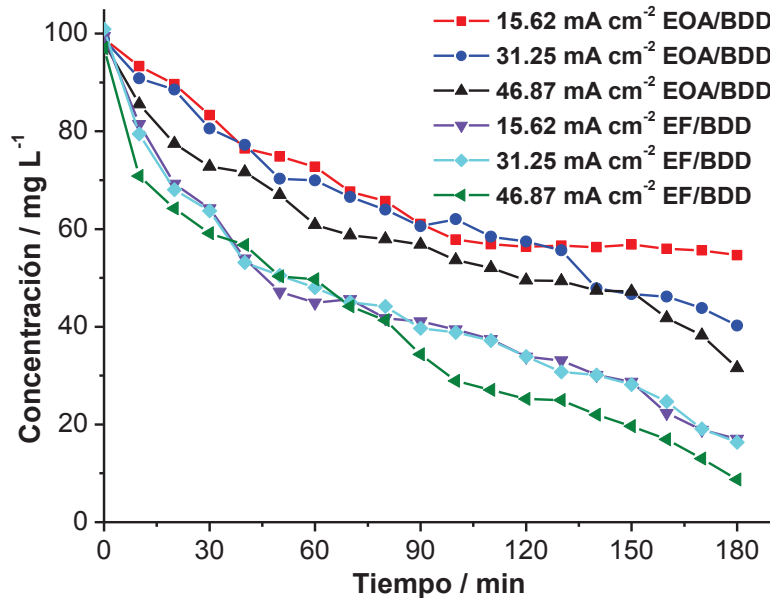


FIGURA 4.9 Degradación de 100 mg.L^{-1} de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm^{-2}

Mediante EOA/BDD, cuando se aplica la j más baja (15.62 mA.cm^{-2}) solo se logra degradar de 100 mg.L^{-1} a 84.32 mg.L^{-1} en 180 minutos, mientras que en el método de EF/BDD se alcanza el valor final de 38.36 mg.L^{-1} , como se presenta la Figura 4.10. Esto demuestra la diferencia en degradación y velocidad de reacción que existe entre estos dos PEOA, en la degradación de Atrazina.

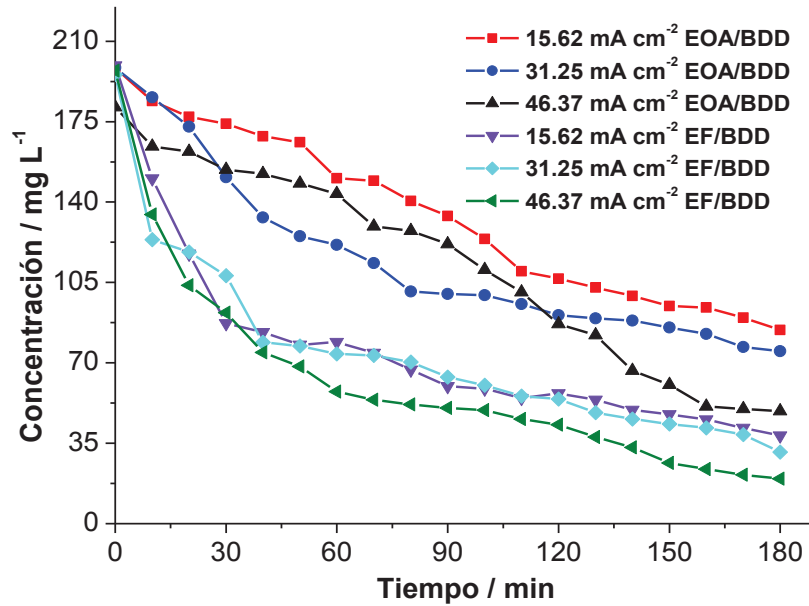


FIGURA 4.10 Degradación de 200 mg.L⁻¹ de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm^{-2}

La Figura 4.11 muestra cómo para degradar 400 mg.L⁻¹ de Atrazina y obtener 230 mg.L⁻¹, en EOA/BDD se esperó un tiempo de 180 minutos, mientras que en EF/BDD la misma cantidad de degradación se alcanzó en 30 minutos de electrólisis, mostrando una mayor velocidad de degradación y eficiencia de remoción lograda por la electro-oxidación directa e indirecta presente en el EF/BDD.

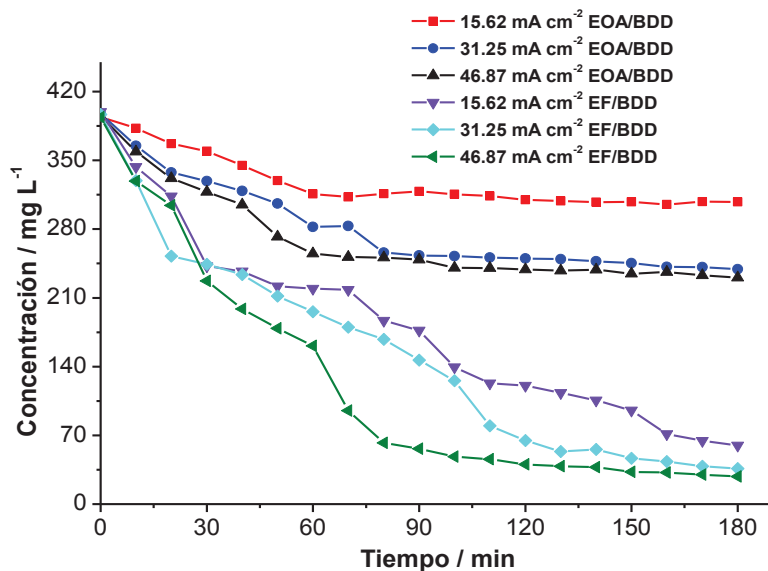


FIGURA 4.11 Degradación de 400 mg.L⁻¹ de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD, con $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm^{-2}

Los resultados encontrados en este trabajo de investigación son similares a los reportados por Borrás (2013), estudio en el que reporta que para la degradación de 30 mg L⁻¹ de Atrazina mediante EF/BDD, con intensidades de corriente de 100 y 300 mA, se alcanzó porcentajes de mineralización de 73.8% y 91% respectivamente, en ensayos con un tiempo de electrólisis de seis horas.

El valor del pH no fue regulado en el transcurso de los ensayos, ya que tan solo decayó entre 2.9 y 2.8 después de 180 minutos de electrólisis, probablemente debido a la producción de ácidos carboxílicos de cadena corta (Sales et al 2016).

4.3.1 DEGRADACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE EF/BDD CON DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

El incremento en la concentración del catalizador de la reacción Fenton (Fe^{2+}), resulta en un ligero aumento en el valor de eliminación del contaminante. Como muestra la Figura 4.12, con una cantidad de 0.5 mM.L⁻¹ de Fe^{2+} se obtuvo una remoción del 92.88%, y para los ensayos realizados con 0.7 mM.L⁻¹ de Fe^{2+} se alcanzó 93.39% de remoción, tal como indica la Figura 4.13. El mejor rendimiento

en el proceso se puede atribuir al aumento en la producción de $\cdot\text{OH}$ ya que el medio posee una mayor cantidad de catalizador.

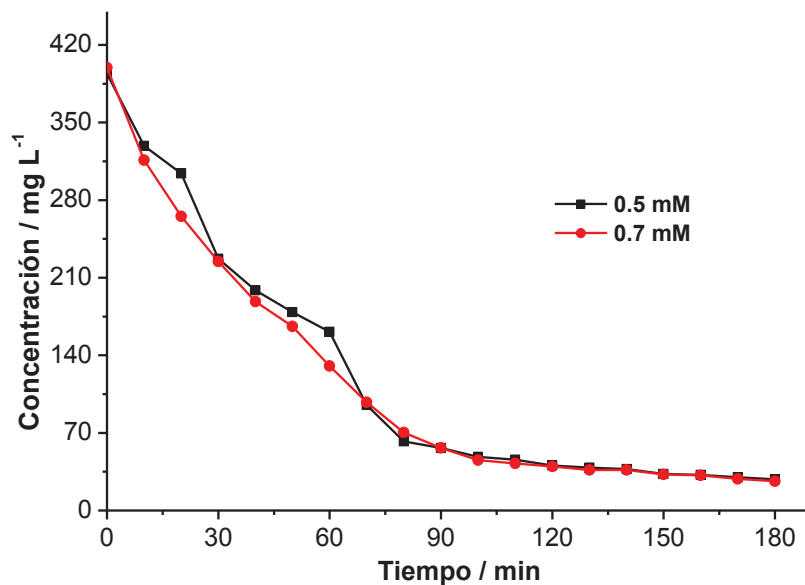


FIGURA 4.12 Degradación de 400 mg.L^{-1} de Atrazina mediante EF/BDD, con 0.5 mM y 0.7 mM de Fe^{2+} como catalizador

El incremento el valor de degradación y porcentaje de remoción es mínimo y estadísticamente no significativo, ya que tal como lo reseñan Jiménez (2011) y Bañuelos (2014), el incremento en la cantidad del catalizador no siempre conlleva a una mejora en los procesos electroquímicos de degradación.

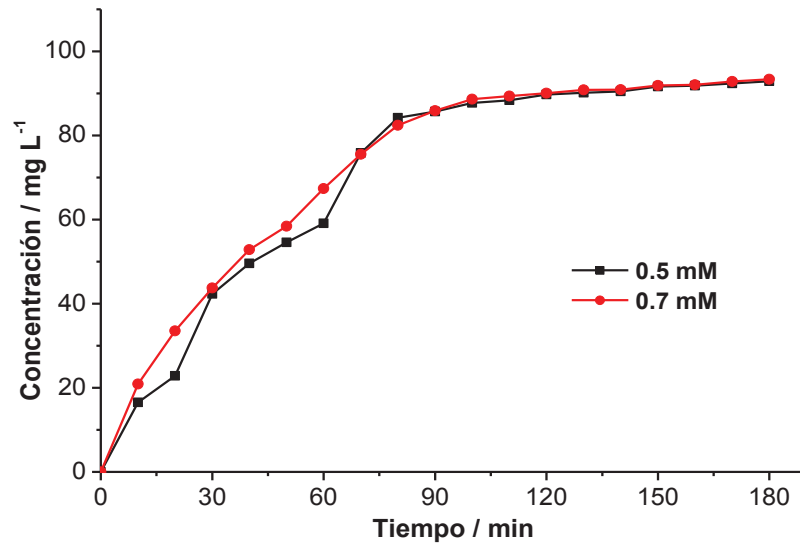


FIGURA 4.13 Remoción (%) de 400 mg.L⁻¹ de Atrazina mediante EF/BDD, con 0.5 mM y 0.7 mM de Fe²⁺ como catalizador

Durante los ensayos la temperatura varió entre 23 °C y 28.3 °C, debido a las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de degradación electroquímica y a la diferencia de densidad de corriente aplicada. El incremento de alrededor 5 °C en la temperatura genera un incremento en la conductividad de la disolución, lo cual se ve reflejado en el consumo de energía, entre mayor sea la conductividad, menor será el consumo de energía (Erdem-Yilmaz et al., 2008).

4.3.2 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN LOS ENSAYOS

La conductividad eléctrica tiene un papel importante en los procesos electrolíticos, ya que al aumentar la conductividad disminuye el consumo de energía. La adición de NaSO₄ aumenta la cantidad de electrolitos en la disolución (Erdem-Yilmaz et al., 2008).

Para los ensayos realizados en este estudio, la conductividad al final de cada prueba se consideró constante, debido a que se alcanzaba un punto en que el voltaje no cambiaba o su cambio era escaso en el transcurso de 180 minutos de electrólisis. El cambio de voltaje en función del tiempo se muestra en la Figura 4.14.

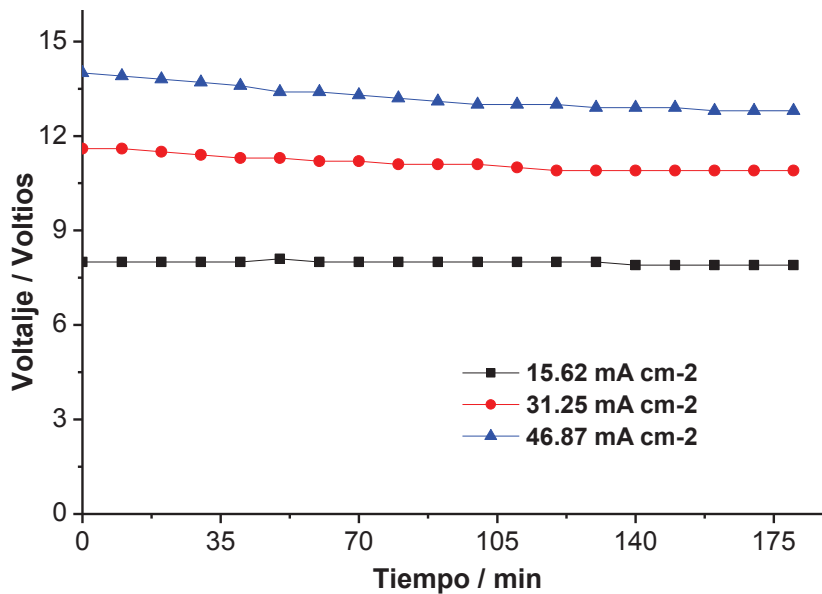


FIGURA 4.14 Cambio del voltaje con respecto al tiempo, en la degradación de 400 mg.L⁻¹ de Atrazina, vía EF/BDD

4.3.3 CUANTIFICACIÓN DE H₂O₂

Conocer la capacidad del sistema en la generación *in situ* del H₂O₂ es muy importante, ya que este oxidante es el precursor del [•]OH. En la Figura 4.15 se observa la influencia de la densidad de corriente en la generación de H₂O₂. En este estudio se estableció que el aumento en el valor de *j* resulta en el incremento de la cantidad de H₂O₂.

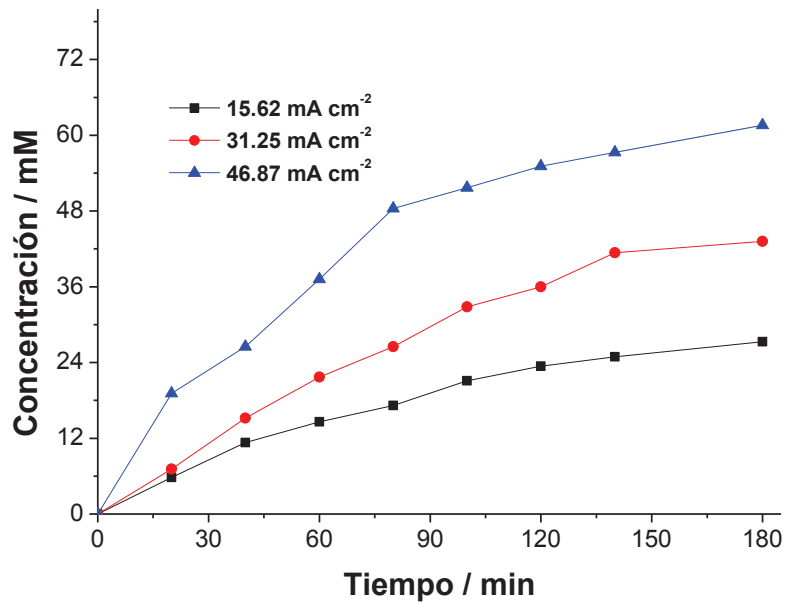


FIGURA 4.15 Influencia de la densidad de corriente en la generación de H₂O₂

4.3.4 ESTUDIO CINÉTICO

Ejemplos de las ecuaciones cinéticas y los índices k obtenidos, se presentan en las Figuras 4.16 y 4.17.

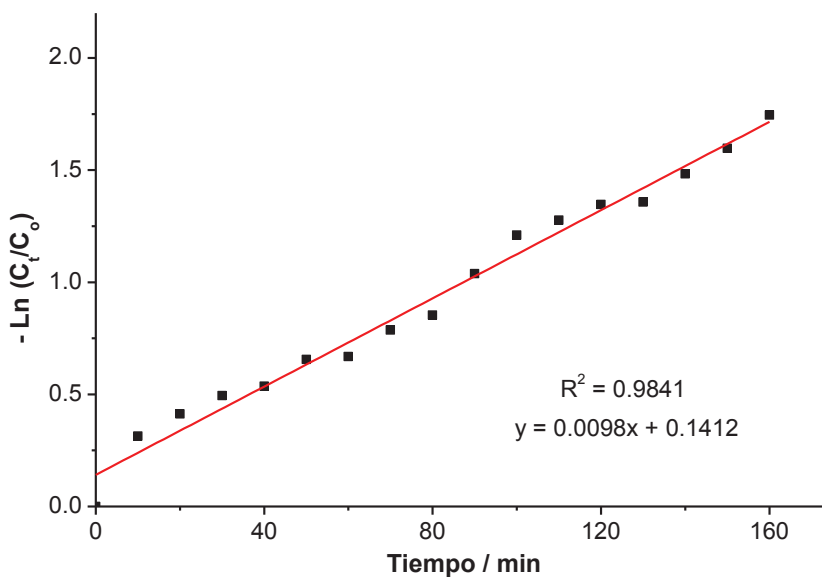


FIGURA 4.16 Cinética de la reacción de 100 mg.L⁻¹ de Atrazina, degradada a $j = 46.87 \text{ mA.cm}^{-2}$, vía EF/BDD

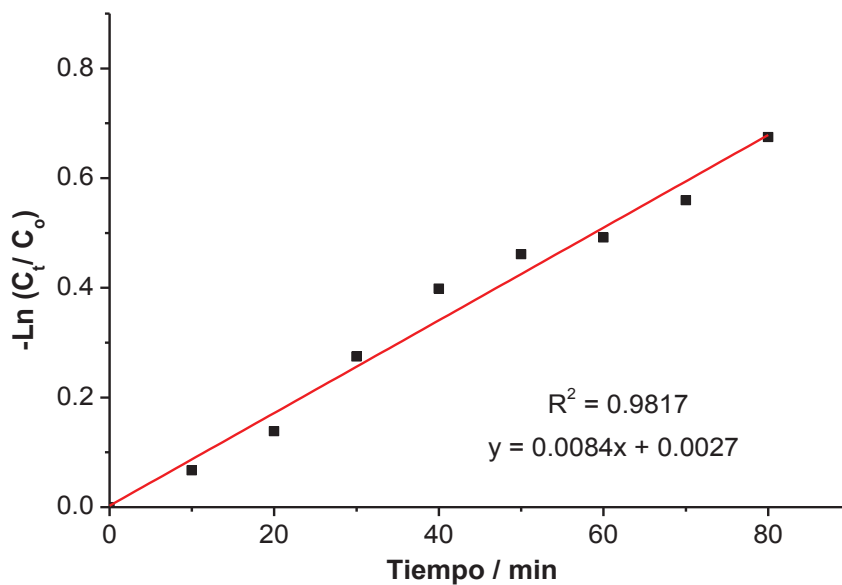


FIGURA 4.17 Cinética de reacción de 200 mg.L⁻¹ de Atrazina degradada a $j = 31.25 \text{ mA.cm}^{-2}$, vía EOA/BDD

Las constantes cinéticas (k), tiempos de vida media ($t_{1/2}$) y el factor de correlación correspondiente a cada ensayo electroquímico se muestran en la Tabla 4.3. En esta tabla, se puede observar que el método de EF/BDD presenta una tasa de

degradación elevada ($0.01 \text{ minutos}^{-1}$) y un tiempo de vida media menor, en comparación a la EOA/BDD. Estos índices apoyan la hipótesis de que el EF/BDD es un proceso que genera mejores resultados en la degradación electroquímica de Atrazina.

En EF/BDD, se observó que el aumento en la densidad de corriente aplicada recae en un aumento en la velocidad de degradación, en consecuencia disminuye el $t_{1/2}$ del contaminante, debido a la mayor producción de $\cdot\text{OH}$ electrogenerados en el ánodo de BDD.

La concentración inicial del contaminante en el EF/BDD, no tiene una mayor influencia en la tasa de degradación del herbicida, contrario a lo que ocurre en EOA/BDD, donde se puede observar como el incremento en la concentración del contaminante provoca una disminución de la velocidad de degradación. Este fenómeno puede atribuirse, a que en el proceso de EF/BDD la Atrazina es degradada por dos vías, la primera es a través de los BDD($\cdot\text{OH}$) producidos en el ánodo y la segunda mediante los $\cdot\text{OH}$ que se generan en el cátodo, derivados de la reacción Fenton.

TABLA 4.3 Constante cinética, tiempo de vida media y factor de correlación para ensayos de degradación electroquímica de Atrazina

Método	Ensayos		k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	Factor de correlación	Remoción (%)
	C_i de Atrazina (mg.L^{-1})	j (mA.cm^{-2})				
EF/BDD	100	46.87	0.0980	68.16	98.4	90.99
	400	31.25	0.0100	70.61	96.22	90.87
	400	46.87	0.0154	44.45	97.84	92.88
EOA/BDD	100	46.87	0.0046	149.38	96.01	67.82
	200	31.25	0.0084	86.93	98.17	62.19
	200	46.87	0.0041	179.40	96.46	72.97

4.3.5 RUTA DE DEGRADACIÓN

La presencia de derivados de Atrazina en este estudio se analizó mediante HPLC, en donde se detectaron Desetil Atrazina, desetil desisopropil Atrazina y ácido cianúrico. La Figura 4.18 muestra un esquema de la forma en que se pudo haber establecido la secuencia de degradación.

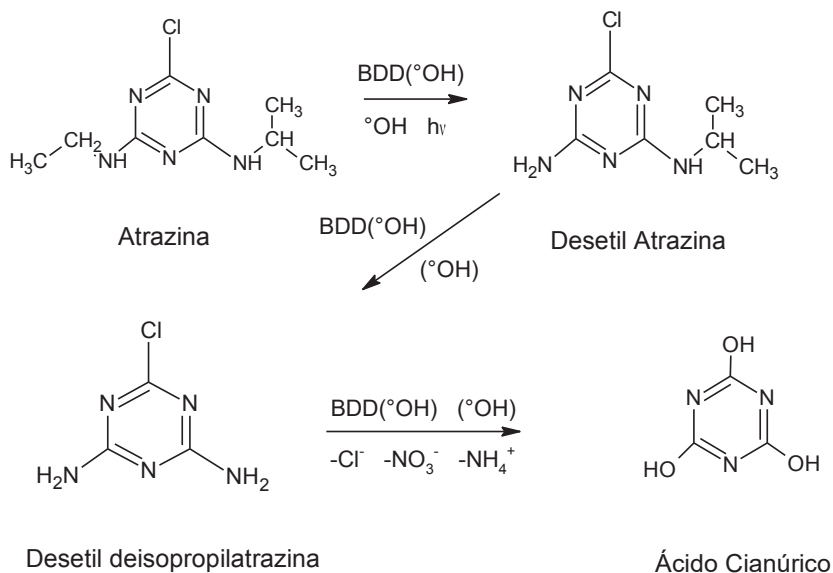


FIGURA 4.18 Secuencia de reacción propuesta para la degradación de Atrazina

Fuente: Borrás (2013)

Los compuestos heteroaromáticos derivados de la Atrazina pueden proceder de la reacción del $^{\circ}OH$ con la molécula de herbicida mediante reacciones de desalquilación, desaminación e hidroxilación, dando derivados como la desetil Atrazina, desisopropil Atrazina, desetil desisopropil Atrazina y ácido cianúrico (Polcaro, 2005).

En la Figura 4.19 se muestra la evolución del ácido cianúrico para la degradación de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Atrazina mediante EF/BDD a $j = 15.62, 31.25$ y $46.87 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. El ácido cianúrico alcanza su valor máximo a los 120 minutos, punto desde el cual su concentración disminuye con el transcurso del tiempo. Cuando se aumenta el valor de j en los ensayos se observa una mayor acumulación del ácido cianúrico, debido

a una destrucción más rápida de la Atrazina como de otros compuestos precursores del compuesto, consecuencia de la mayor producción de BDD($\cdot\text{OH}$) por la ecuación 2.4 y $\cdot\text{OH}$ provenientes de la reacción Fenton (Borras, 2013).

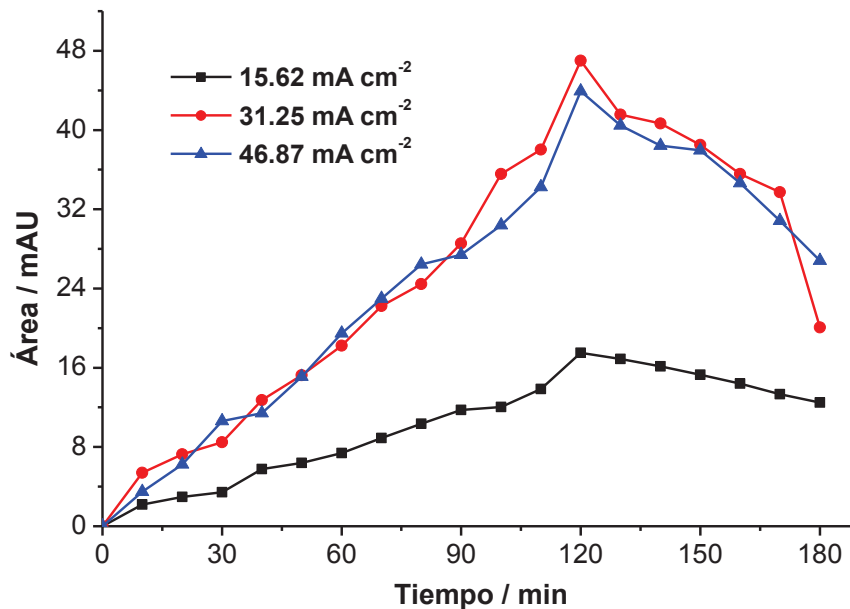


FIGURA 4.19 Evolución de ácido cianúrico durante la degradación de 400 mg.L⁻¹ de Atrazina vía EF/BDD a $j = 15.62, 31.25$ y $46.87 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

La Figura 4.20 muestra como el compuesto intermedio desetil desisopropil atrazina, se presenta en una cantidad inferior al ácido cianúrico, mostrado en la Figura 4.19, lo que es de esperar si se forma a la misma velocidad que se destruye al reaccionar con las especies oxidantes.

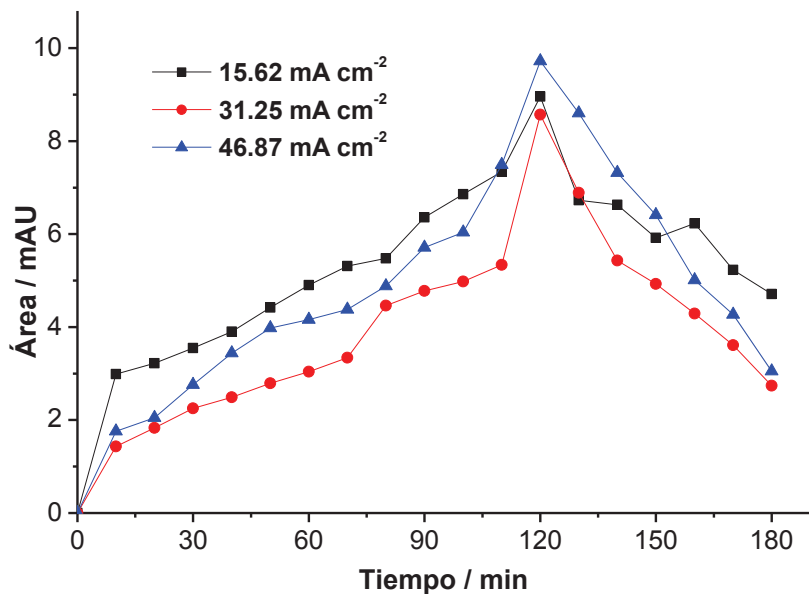


FIGURA 4.20 Evolución de desetil desisopropil atrazina durante la degradación de 400 mg.L^{-1} de Atrazina vía EF/BDD a $j = 15.62, 31.25$ y 46.87 mA.cm^{-2}

4.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

4.4.1. ELECTRODO DE Pt vs. ELECTRODO DE BDD

La Tabla 4.4 muestra el nivel de significancia de los factores, material de electrodo, densidad de corriente y concentración inicial de contaminante. Por tanto, al presentar el factor de respuesta material de electrodo un valor $p < 0.05$, se puede establecer que existe una diferencia estadísticamente significativa en los resultados obtenidos al degradar Atrazina mediante ánodos de BDD vs. ánodos de Pt. Además, al incrementar la densidad de corriente aplicada y la concentración inicial del herbicida el valor $p < 0.05$ obtenido muestra que existe la evidencia para concluir que los tratamientos son estadísticamente diferentes unos de otros.

TABLA 4.4 Análisis estadístico ANOVA para los ensayos comparativos entre electrodos de Pt vs. electrodos de BDD

Factor	Grados libertad	Sc Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor P
Material del electrodo BDD; Pt	1	230195	230195	67.15	0.000
Concentración inicial de Atrazina 100; 200; 400 Mg.L ⁻¹	2	1490523	745262	217.40	0.000
Densidad de corriente 0.18; 0.27; 0.37 A.cm ⁻²	2	133121	66561	3.50	0.000

4.4.2 EOA/BDD vs. EF/BDD

La Tabla 4.5 muestra el análisis ANOVA para los factores, método electroquímico, concentración inicial y densidad de corriente aplicada. El valor $p < 0.05$ que se presenta en esta tabla para cada factor de respuesta indica que existe una diferencia estadística entre los métodos de EF/BDD y EOA/BDD en la degradación de Atrazina. El mejor tratamiento para la degradación de Atrazina fue en el que se utiliza el método de EF/BDD con una densidad de corriente de 46.87 A cm^{-2} .

TABLA 4.5 Análisis estadístico ANOVA para los ensayos comparativos entre EOA/BDD vs. EF/BDD

Factor	Grados libertad	Sc Ajust.	Mc Ajust	Valor F	Valor P
Método electroquímico EF/BDD; EOA/BDD	1	66263	66263.3	161.57	0.000
Concentración inicial de Atrazina 100, 200, 400 mg.L ⁻¹	2	2955	1477.4	3.60	0.028
Densidad de corriente 15.62; 31.25; 46.87 mA.cm ⁻²	2	4670	66561	5.69	0.004

4.5 EVALUACIÓN ECONÓMICA

4.5.1 CONSUMO ENERGÉTICO

El costo de operación para un proceso electroquímico viene dado por el consumo energético. Por tal razón se recopiló información para su cálculo y así poder obtener el costo generado por los diferentes ensayos realizados. El valor del kW.h para los cálculos efectuados se estableció en once centavos de dólar, dato obtenido del Consejo Nacional de Electricidad (CONELEC).

La Tabla 4.6 describe los datos obtenidos de consumo y costo energético calculados mediante la Ecuación 3.4 de consumo energético.

TABLA 4.6 Consumo y costo energético para los distintos ensayos realizados en el reactor tipo Filtro Prensa

Método	Ensayos			Consumo Energético (kW.h.m ⁻³)	Costo (\$)
	Concentración inicial de Atrazina (mg.L ⁻¹)	Densidad de Corriente (mA.cm ⁻²)	Remoción (%)		
EOA/BDD	100	15.62	44.78	8.3	0.91
		31.25	59.28	22.06	2.43
		46.87	67.82	42	4.73
	200	15.62	57.49	7.02	0.77
		31.25	62.19	19.56	2.14
		46.87	72.97	42.21	4.64
	400	15.62	21.95	7.5	0.82
		31.25	39.87	21.96	2.41
		46.87	41.62	40.98	4.50
EF/BDD	100	15.62	82.83	6.7	0.73
		31.25	83.79	20.54	2.25
		46.87	90.99	39.93	4.39
	200	15.62	80.76	7.4	0.81
		31.25	84.08	20.54	2.25
		46.87	90.11	39.66	4.36

	15.62	85.05	7.6	0.83
400	31.25	90.87	21.34	2.34
	46.87	92.88	38.16	4.19

4.5.2 COSTO ENERGÉTICO DE LA BOMBA

Para calcular el costo energético de la bomba se aplicó la fórmula 3.5.

Entonces:

$$E = 1.491 \text{ (kW)} * 1 \text{ (hora)}$$

$$E = 1.491 \text{ kW.h}$$

$$\text{Costo} = 1.491 \text{ (kW.h)} * 0.11 \text{ (\$/kW.h)}$$

$$\text{Costo} = \$ 0.16$$

4.5.3 COSTO TOTAL DE OPERACIÓN

En la Tabla 4.7 se puede observar como el aumento en j resulta en un incremento en el costo de operación, pero al mismo tiempo con valores de j más altos se han obtenido mayores porcentajes de remoción. Lo evidente sería concluir que dichas densidades de corriente, con mejores resultados, son las más convenientes para degradar Atrazina, pero económicamente no podría tratarse de la mejor opción, ya que con valores menores de j se han obtenido resultados muy parecidos. Por ejemplo, para una concentración inicial de contaminante de 400 mg.L⁻¹, a 31.25 mA.cm⁻² se ha logrado una remoción de 90.87% y para $j = 46.87$ mA.cm⁻² la remoción fue de 92.88%.

TABLA 4.7 Resultados del costo de Operación para los diferentes ensayos realizados

Método	Ensayo			Costo Total de Operación (\$)
	Concentración inicial de Atrazina (mg.L ⁻¹)	Densidad de Corriente (mA.cm ⁻²)	Remoción (%)	
EOA/BDD	100	15.62	44.78	1.07
		31.25	59.28	2.59
		46.87	67.82	4.89
	200	15.62	57.49	0.93
		31.25	62.19	2.30
		46.87	72.97	4.80
	400	15.62	21.95	0.98
		31.25	39.87	2.57
		46.87	41.62	4.66
EF/BDD	100	15.62	82.83	0.89
		31.25	83.79	2.41
		46.87	90.99	4.55
	200	15.62	80.76	0.97
		31.25	84.08	2.41
		46.87	90.11	4.52
	400	15.62	85.05	0.99
		31.25	90.87	2.50
		46.87	92.88	4.35

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

En el estudio de la degradación de Atrazina mediante EOA y EF, utilizando un reactor filtro prensa dotado con electrodos de BDD, se demostró la eficiencia de degradación de ambos procesos. Los métodos electroquímicos utilizados, se ven beneficiado por la producción de especies que oxidantes que se generan en los electrodos de BDD, logrando destruir, en el caso del EF, hasta 92% del contaminante.

Al evaluar el efecto de tres densidades de corriente aplicada (j) (15.62, 31.25 y 46.87 mA.cm⁻²) en la degradación de 400 mg.L⁻¹ (C_i) de Atrazina mediante EF/BDD, se encontró que se obtiene la máxima eficiencia de remoción, 92.8%, al aplicar la mayor j (46.87 mA.cm⁻²). Mientras que utilizando el proceso de EOA/BDD y en las mismas condiciones de j y C_i se alcanzó una eficiencia de degradación menor (41.6%). El 100% de remoción no se alcanzó debido a la presencia compuestos intermedios y compuestos orgánicos como ácidos carboxílicos.

Al analizar los mejores resultados obtenidos en la degradación de Atrazina mediante EOA/BDD y EF/BDD se establece una diferencia de alrededor del 20% en la eficiencia de remoción entre los dos PEOA, demostrando que el poder oxidativo del EF/BDD es mayor al de la EOA/BDD.

En el método de EOA/BDD, al aumentar la concentración del compuesto el efecto oxidativo de incrementar j va decayendo, esto debido a que la cantidad de especies oxidantes no es suficiente cuando se introduce altas concentraciones de Atrazina. Por el contrario, en el método de EF/BDD el aumento de la concentración de Atrazina no influyó en la eficiencia de remoción.

En el proceso de EF/BDD se logra obtener un alto porcentaje de remoción de Atrazina, se supera el 90% de remoción a una $j = 31.25$ y a un costo de operación de \$ 2.50 dólares americanos por cada metro cúbico tratado. Por lo que se puede

proponer este sistema como una alternativa para el tratamiento de aguas con un alto contenido de compuestos organoclorados, ya que es un proceso amigable con el ambiente y económicamente viable que puede convertirse en una alternativa a escala industrial.

5.2 RECOMENDACIONES

Acoplar al sistema EF/BDD luz UV para establecer un método de foto-EF/BDD, con el fin de sumar la foto-degradación al sistema.

Explorar el comportamiento del sistema al trabajar con diferentes flujos del contaminante dentro de la celda electrolítica.

Desarrollar sistemas en paralelo, donde se pueda trabajar con más de una celda electrolítica, lo que puede reducir el tiempo de electrólisis de contaminantes.

Examinar la posibilidad de trabajar con electrodos de una mayor área de reacción y generación de especies oxidantes.

Extender el tiempo de electrólisis para establecer el tiempo al que se degrada el total de los compuestos intermedios.

Efectuar análisis de DQO, COT y cuantificación de ácidos carboxílicos, con el fin de recolectar una mayor información acerca de la degradación del compuesto organoclorado estudiado.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdelhafid, A., Houot, S., & Barriuso, E. (2000). How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behaviour in soils. *Biology and Fertility Soils*, 30(4), 333-340.
- AGROCALIDAD. (2015). *Registro de Plaguicidas*. Quito, Ecuador: Editorial estatal.
- Alvey, S., & Crowley, D. (1996). Survival and activity of an atrazine-mineralizing bacterial consortium in rhizosphere soil. *Environmental Science and Technology*, 30(5), 1596-1603.
- ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2003). *Resumen de Salud Pública: Atrazina*. Atlanta, Estados Unidos: Editorial ATSDR.
- Bañuelos, J., Rodríguez, F., Manríquez, J., Bustos, E., Rodríguez, A., & Godínez, L. (2014). A review on arrangement and reactors for fenton-based water treatment processes. *Research Signpost*, 37(2), 95-135.
- Barbash, J., Thelin, G., Kolpin, D., & Gilliom, R. (1999). *Distribution of major herbicides in ground water of the United States*. Iowa, Estados Unidos: U.S Geological Survey.
- Bedolla, A. (2016). *Degradación del colorante Amarillo HF aplicando el proceso electroquímico de oxidación avanzada/BDD en planta piloto (Tesis de pregrado, Ingeniería Química)*. Universidad de Guanajuato: México.
- Bedolla-Guzman, A., Sirés, I., Thiam, A., Peralta-Hernández, J., Granados-Gutiérrez, S., & Brillas, E. (2016). Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow. *Electrochimica Acta*, 206, 307-316.
- Ben-Hur, M., Letey, J., Farmer, W., Williams, C., & Nelson, S. (2003). Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 67(4), 1140-1146.
- Borras, N. (2013). *Degradación de herbicidas triazinicos mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada (Tesis Doctoral)*. Universidad de Barcelona: España.
- Borras, N., Arias, C., Oliver, R., & Brillas, E. (2011). Mineralization of desmetryne by electrochemical advance oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxigen-diffusion cathode. *Chemosphere*. 85(7), 1167-1175.
- Borras, N., Arias, C., Oliver, R., & Brillas, E. (2013). Anodic oxidation, electro Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped

- diamon anode and oxygen-diffusion cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557, 158-167.
- Buitrón, G., González, A., & López-Martín, L. (1998). Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria. *Water Science and Technology*, 37(4), 371-378.
- Calva, L., & Torres, M. (1998). Plaguicidas Organoclorados. *Laboratorio de Ecosistemas Costeros*, 30, 35-38.
- Carbajal, A., & Gonzáles, M. (2012). *Propiedades y funciones biológicas del agua*. Madrid: CSIC Editores.
- Carvalho, F., Nhan, D., Zhong, C., Tarares, T., & Klaine, S. (1998). Tracking Pesticides in the Tropics. *Bulletin IAEA*, 40(3), 24-30.
- Castruita, L., Ávila, A., García-Lara, J., Camporredondo-Saucedo, C., Sifuentes-Barrera, M., & Garza-García. (2011). Kinetics study of arsenic removal in a filter press type electrochemical reactor. *Prospect*, 35(10), 7-11.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.
- Cheng, G., Shapir, N., Sadowsky, M., & Wackett, L. (2005). Allophanate hydrolase, not urease, functions in bacterial cyanuric acid metabolism. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(8), 4437-4445.
- Constitución de la República del Ecuador. (2008). *Constitución de La República del Ecuador*. Quito: Editorial Estatal.
- Dierksmeier, G. (2001). *Plaguicidas, residuos, efectos y presencia en el medio*. La Habana, Cuba: Científico Técnica.
- El-Desoky, H., Ghoneim, M., & Zidan, N. (2010). Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation. *Desalination*, 264(2), 143-150.
- Enkerlin, E., Cano, G., & Garz, R. (1997). *Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible*. Ciudad de México, México: International Thomson Editores.
- Erdem-Yilmaz, A., Muthar-Kocakerym, M., & Erdem, K. (2008). An empirical model for kinetics of boron removal from boroncontaining wastewaters by electrocoagulation method in a batch reactor. *Desalination*, 160(2), 288-297.
- ES&T. Environmental Science and Technology. (2002). Atrazine linked to endocrine disruptios in frogs. *Environmental Science and Technology*, 26(3), 55-56.
- Espinoza-Montero, P., Vásquez-Medrano, R., Ibañez, J., & Frontana-Uribe, B. (2013). Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to improved Cathodic production of H₂O₂ at BDD electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(11), 3171-3177.

- FAO. (1992). *Evaluación de la contaminación del agua por la agricultura y actividades a fin*. Santiago, Chile: Editorial FAO.
- Flox, C., Garrido, J., Rodríguez, R., Cabot, P., Centellas, F., Arias, C., & Brillas, E. (2007). Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. *Catalysis Today*, 129(2), 29-36.
- Frías-Ferrer, A., González-García, J., Sáez, V., Expósito, E., Sánchez, C., Juárez, J., . . . Aldaz, A. (2004). *Reactores electroquímicos filtro prensa a escala de laboratorio*. Alicante, España: Editorial Universitaria.
- García, M. (2013). *Aplicación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para degradar compuestos de la industria farmacéutica disueltos en agua (Tesis de maestría)*. Universidad de Guanajuato: México.
- García, O., Isarian-Chávez, E., García Segura, S., Brillas, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2013). Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Electro-oxidation and Electro-Fenton/BDD Process Using a Pre-pilot Plant. *Electrocalysis*, 4(4), 1 -11.
- Graymore, M., Stagnitti, F., & Allison, G. (2011). Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(7), 483-495.
- Guelfi, D., Gozzi, F., Sirés, I., Brillas, E., Machulek, A., & Oliveira, S. (2016). Degradation of the insecticide propoxur by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond/air-diffusion cell. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 1-13.
- Guinea, E., Arias, C., Cabot, P., Garrido, J., Rodríguez, R., Centellas, F., & Brillas, E. (2008). Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*, 42(1), 499-511.
- Hang, S., Andriulo, A., Sasal, C., Nassetta, M., & Portela, S. (2010). Integral study of atrazine behavior in field lysimeters in Argentinean humid pampas soils. *Chilean Journal of Agriculture Research*, 70(1), 104-112.
- Hangs, S., & Nassetta, M. (2003). Evolución de la degradación de Atrazina de dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 32(1), 57-69.
- Hansen, A., Treviño-Quintanilla, L., Márquez-Pacheco, H., Villada-Canela, M., González-Marquez, L., Guillen-Gárce, R., & Hernández, A. (2013). Atrazina: Herbicida Polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 65-84.
- Hayes, T., Collins, A., Lee, M., Mendoza, M., Noriega, N., Stuart, A., & Vonk, A. (2002). Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *PNAS*, 99(8), 5476-5480.

- Isarian-Chávez, E., De La Rosa, C., Martínez-Huitle, C. A., & Peralta-Hernández, J. M. (2013). On-site Hydrogen Peroxide Production at Pilot Flow Plant: Application to Electro-Fenton Process. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(3), 3084-3094.
- Janssen, D., Oppentocht, J., & Poelarends, G. (2001). Microbial dehalogenation. *Environmental Biotechnology*, 254-258.
- Kettle, W., Heacock, D., & Kadoum, M. (1987). Diet and reproductive succes of bluegill recovered from experimental ponds treated with atrazine. *Environmental Contamination Toxicology*, 38(1), 47-52.
- Koskinen, W., & Clay, S. (1998). Factors affecting atrazine rate in North Central U.S. Soils. *Environment Contaminatio Toxicology*, 151, 117-165.
- Kovaios, I., Paraskeva, C., & Payatakes, A. (2006). Adsorption of atrazine on soils model study. *Environmental Analisis Chemistry*, 299(1), 223-230.
- Larsson, P., Jornmark, C., & Anders, A. (1992). PCBs and Chlorinate 4d Pesticides in the Atmosphere and the Aquatic Organisms of Ross Island, Antarctica. *Marine Pollution bulletin*, 216, 281-287.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas*. México: Limusa Wiley.
- Ma, L., & Selim, H. (1996). Atrazine retention and transport in soils. *Environmental Contamination Toxicology*, 145, 129-173.
- MAFF. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food . (1997). *Pesticides Usage Survey Report*. London: MAFF.
- Mahía, J., & Díaz-Raviña, M. (2007). Atrazine degradation and residues distribution in two acid soils from temperate humid zone. *Journal of Environmental Quality*, 36(3), 826-831.
- Marshall, R., & Walsh, F. (1995). A review of some recent electrolytic cell designs. *Surface Technology*, 24(1), 45-77.
- Martínez-Huitle, C., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3), 105-145.
- Masomboon, N., Ratanatamskul, C., & Lu, M. (2010). Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemical generated Fentons reagent. *Journal of Hazard Materials*. 176(1), 92-98.
- Ministerio del Ambiente . (2015). *Reforma del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente*. Quito: Editorial Nacional.
- Mobaser, J., Moazed, H., Behfar, A., Nasab, S., & Khorasgani, Z. (2012). Atrazine transport and distribution in field soils and comparison of the predictions

made by leaching estimation and chemistry model-pesticide. *Scientific Research and Essays*, 7(40), 3348-3356.

- Montgomery, J. (1997). *Agrochemicals*. Boca Ratón: Lewis Publishers.
- Mousset, E., Frunzo, L., Esposito, G., Van-Hullebusch, E., Oturan, N., & Oturan, M. (2016). A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 189-198.
- Nödler, K., Licha, T., & Voutsas, D. (2013). Twenty years later - atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 70(1), 112-118.
- Ortega, L. (2015). *Contaminación de las aguas*. Alicante, España: Editorial Santiago Grisolia.
- Padilla, B., Diez-Sanz, F., & Ordoñez, S. (2005). Tratamiento de efluentes acuosos contaminados por organoclorados. *Ingeniería del Agua*, 12(4), 362-375.
- Palma-Goyes, R., Guzmán-Duque, F., Peñuela, G., González, I., Nava, J., & Torres-Palma, R. (2010). Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes. *Chemosphere*, 81(1), 26-32.
- Páramo-Vargas, J., Estrada, M., Gutiérrez-Granados, S., Godínez, L., & Peralta Hernández, J. (2015). Applying electro-Fenton process as an alternative to a slaughterhouse effluent treatment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 80-86.
- Pera-Titus, M., García, V., Baños, M., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4), 219-256.
- Pimentel, D., & Greiner, A. (1997). Environmental and Socio-Economic Cost of Pesticides Used. *Environment, Development and Sustainability*, 7, 51-78.
- Pipi, A., De Andrade, A., & Brillas, E. S. (2014). Total Removal of alachlor from water by electrochemical processes. *Separation and Purification Technology*, 132, 674-683.
- PLM . (2015). *Diccionario de Especialidades Agroquímicas PLM*. Quito: Ediciones PLM.
- PNUMA. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2009). *Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs)*. Ginebra, Suiza: editorial PNUMA.
- Polcaro, A., Vacca, A., Mascia, M., & Palmas, S. (2005). Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimica acta*, 50(9), 1841-1847.

- Ramesh, R., Bhadrinarayana, N., Sheriffa, K., & Anantharaman, N. (2007). Treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42(2), 201-206.
- Ramírez, C., Saldaña, A., Hernández, B., Acero, R., Guerra, R., García-Segura, S., . . . Peralta-Hernández, J. (2013). Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *Industrial & Engineering Chemistry*, 19(2), 571-579.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, R. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresourse Technology*, 77(3), 247-255.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., & Gan, L. (2013). Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science Total Environment*, 458-460, 614-623.
- Ruiz, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J., Arias, C., & Brillas, E. (2011). Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization. *Chemical Engineering*, 171(2), 385-392.
- Rutherford, D., & Chiou, C. (1992). Effect of water saturation in soil organic-matter on the partition of organic-compounds. *Environmental Science and Technology*, 26(5), 965-970.
- Sales, A., Martínez-Huitle, C., García-Segura, S., El-Ghenymy, A., & Brillas, E. (2016). Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 dye. *Electrochimica Acta*, 197, 210-220.
- Savitz, D., Arbuckle, T., Kaczor, D., & Curtis, K. (1997). Male pesticide exposure and pregnancy outcome. *American Journal of Epidemiology*, 146(12), 1025-1036.
- Schmidt, I., Delfino, J., Preston, J., & Laurent, G. (1999). Biodegradation of low aqueous concentration pentachlorophenol contaminated groundwater. *Chemosphere*. 38(12), 2897-2912.
- Sirés, I., & Brillas, E. (2014). Evaluation of Electrochemical Reactors as a new Way to Environmental Protection. *Research Signpost*, 57-76.
- Sirés, I., Garrido, J., Rodríguez, R., Brillas, E., Otura, E., & Oturan, M. (2007). Catalytic behavior of the Fe(III)/Fe(II) system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis*, 72(3), 382-393.
- Tan, G., & Vijayaletchumy, K. (1994). Organochlorine Pesticides Residues Levels in Peninsular Malaysian Rivers. *Environment Contamination Toxicology*, 53(3), 351-353.

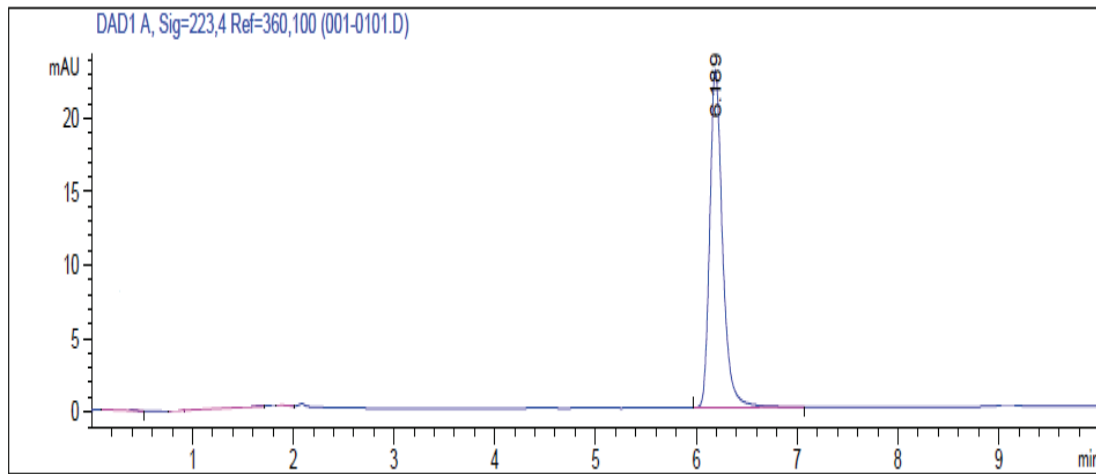
- Tomlin, C. (1994). The Pesticide Manual. *The Royal Society of Chemistry*, 20(6), 51-52.
- USEPA. (2003). *Interim Reregistration Eligibility Decision for Atrazine*. Washington, Estados Unidos: EPA.
- Walsh, F. (1999). *Un primer curso de Ingeniería Electroquímica*. Alicante, España: Editorial Club Universitario.
- Wang-Ting, L., Hai-Zhen, W., Jian-Mmg, X., & Yan-Zheng, G. (2005). Sorption of dissolved solids organic matter and its effects on the atrazine sorption on soil. *Environmental Science*, 17(3), 478-488.
- Xian-Rong, X., & Xiang-Zhong, L. (2010). Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and Purification Technology*, 72(1), 105-111.
- Xu, L., Guo, Z., Du, L., & He, J. (2010). Decolorization and degradation of Ponceau S azo dye aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation. *Desalination*, 264(1), 143-150.
- Ziegler, D., Dubrovsky, M., & Evans, J. (1991). A preliminary investigation of some anodes for use in fluidized-bed electrodeposition of metals. *Journal of Applied Electrochemistry*, 11(5), 625-637.

ANEXOS

**ANEXO N° 1 DETECCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS
MEDIANTE HPLC**

Signal 1: DAD1 A, Sig=223,4 Ref=360,100

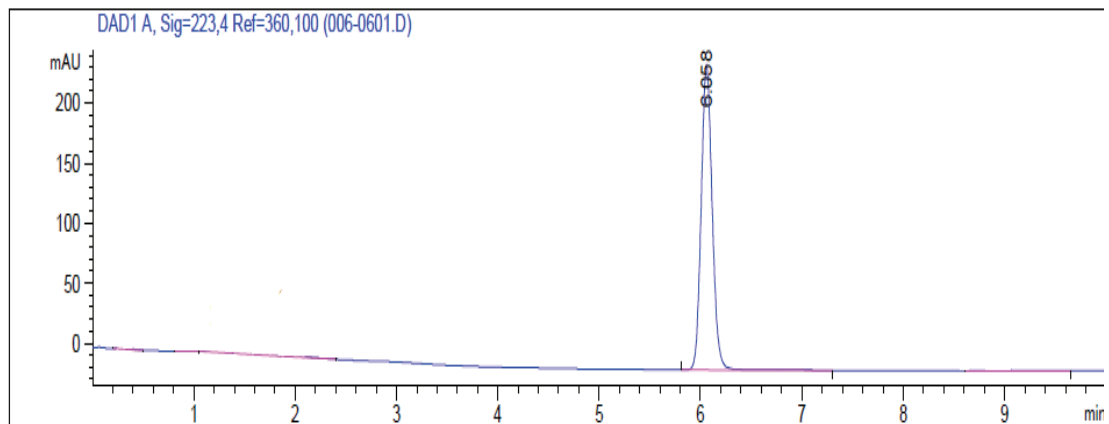
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	6.189	BB	0.1334	203.73289	22.97919	72.3247



Pico registrado por 5 mg.L^{-1} de Atrazina, en un tiempo de retención de 6.1 minutos

Signal 1: DAD1 A, Sig=223,4 Ref=360,100

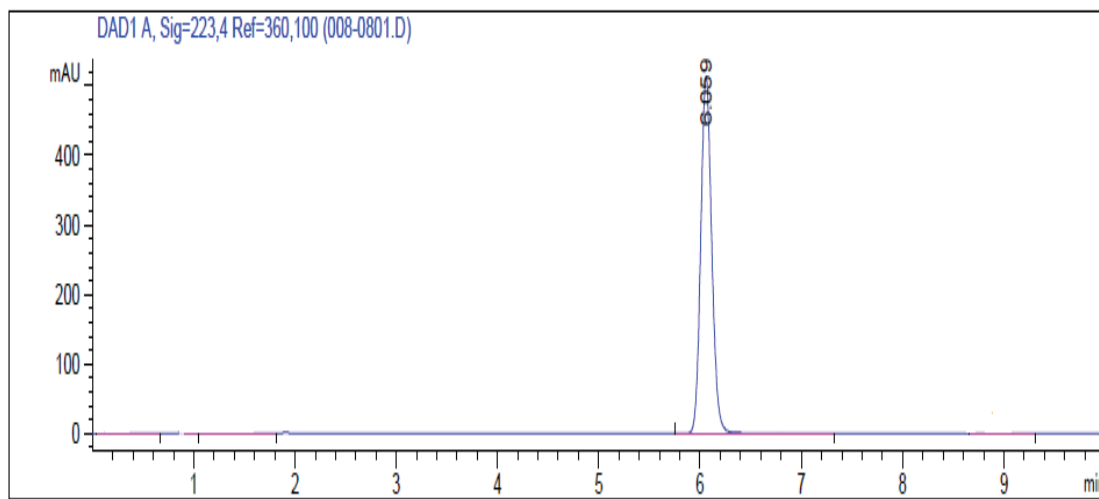
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	6.058	BB	0.1157	1906.91174	253.71431	89.5421



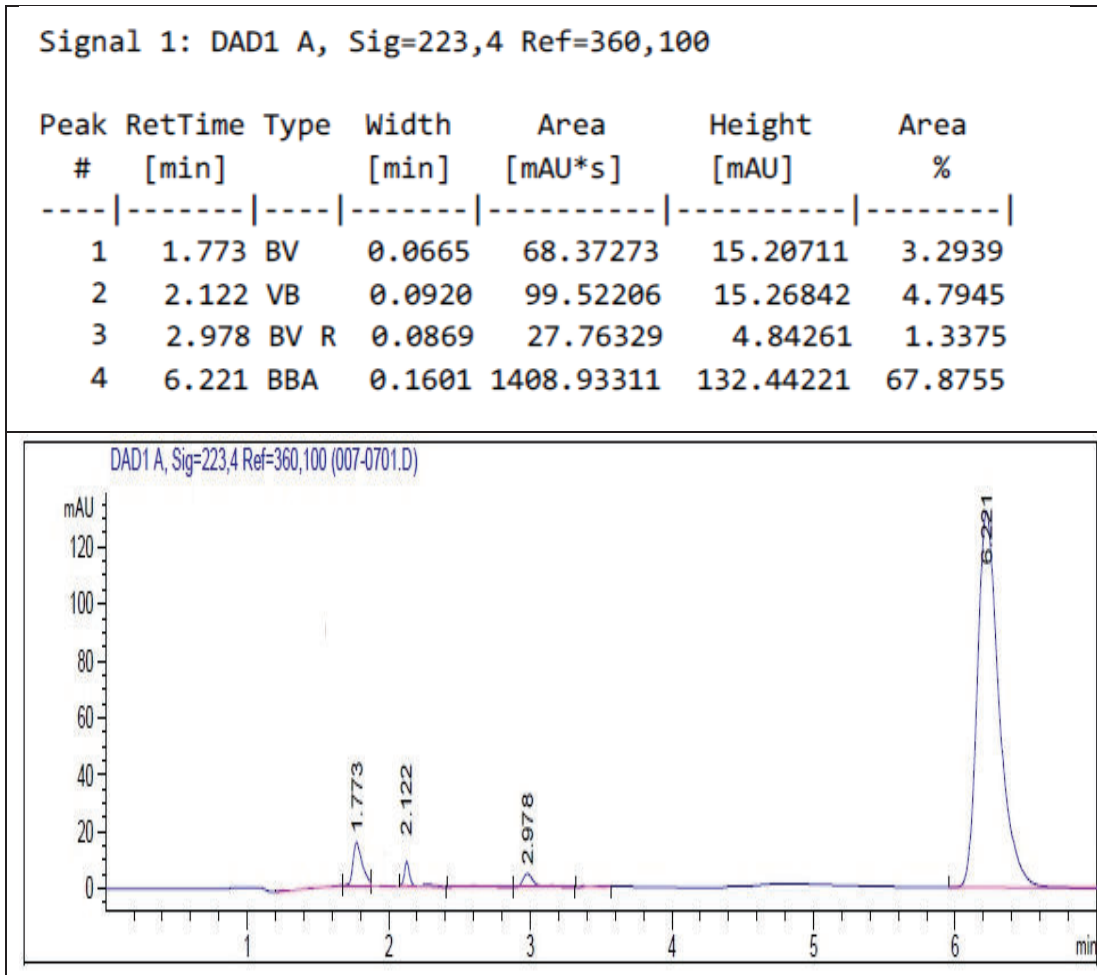
Pico registrado por 50 mg.L⁻¹ de Atrazina, en un tiempo de retención de 6.05 minutos

Signal 1: DAD1 A, Sig=223,4 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	6.059	BB	0.1157	3870.97559	514.73157	95.0158



Pico registrado por $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Atrazina, en un tiempo de retención de 6.05 minutos.



Picos registrados por ácido cianúrico, desetil desisopropil Atrazina, Desetil Atrazina, y Atrazina, en tiempos de retención de 1.77, 2.12, 2.97 y 6.2 minutos respectivamente.

**ANEXO N° 2 VARIACIÓN DEL VOLTAJE DURANTE LOS
ENSAYOS**

tiempo (min)	Concentración inicial de Atrazina (mg.L ⁻¹)								
	100			200			400		
	Densidad de corriente aplicada (mA.cm ⁻²)								
	15.6	31.3	46.9	15.6	31.25	46.9	15.6	31.3	46.9
0	7.2	11.9	15.1	7.7	11.08	14.7	8	11.6	14
10	7.2	11.8	14.9	7.8	11.08	14.6	8	11.6	13.9
20	7.2	11.8	14.7	7.8	11.08	14.5	8	11.5	13.8
30	7.2	11.7	14.6	7.9	11.08	14.3	8	11.4	13.7
40	7.2	11.7	14.4	7.9	11	14.2	8	11.3	13.6
50	7.1	11.7	14.3	7.9	10.8	14	8.1	11.3	13.4
60	7.1	11.6	14.3	7.9	10.8	14	8	11.2	13.4
70	7.1	11.6	14.2	7.9	10.7	13.9	8	11.2	13.3
80	7.1	11.5	14.2	7.9	10.7	13.8	8	11.1	13.2
90	7.1	11.5	14.1	7.8	10.7	13.8	8	11.1	13.1
100	7.1	11.5	14.1	7.8	10.6	13.7	8	11.1	13
110	7	11.4	14	7.8	10.6	13.7	8	11	13
120	7	11.4	14	7.8	10.6	13.6	8	10.9	13
130	7	11.4	14	7.8	10.6	13.5	8	10.9	12.9
140	7	11.3	14	7.8	10.5	13.5	7.9	10.9	12.9
150	7	11.3	13.9	7.8	10.5	13.5	7.9	10.9	12.9
160	7	11.3	13.9	7.8	10.4	13.4	7.9	10.9	12.8
170	7	11.3	13.9	7.8	10.4	13.4	7.9	10.9	12.8
180	7	11.3	13.9	7.8	10.4	13.4	7.9	10.9	12.8

Variación del voltaje (Voltios) durante la degradación de Atrazina mediante el método EF/BDD, en un reactor tipo Filtro Prensa.

tiempo (min)	Concentración inicial de Atrazina (mg.L ⁻¹)								
	100			200			400		
	Densidad de corriente aplicada (mA.cm ⁻²)								
	15.6	31.3	46.9	15.6	31.25	46.9	15.6	31.3	46.9
0	8.1	12.4	16.5	7.5	11.1	16.5	8.1	12.3	15.7
10	8.0	12.2	16.4	7.6	11.1	16.3	8.2	12.2	15.6
20	8.0	12.1	16.0	7.6	11.0	16.0	8.2	12.1	15.3
30	7.9	12.0	15.4	7.5	10.9	15.7	8.1	12.0	15.1
40	8.6	11.8	15.2	7.5	10.8	15.4	8.1	11.9	14.9
50	8.6	11.7	15.1	7.5	10.7	15.2	8.1	11.8	14.6
60	7.8	11.6	14.9	7.4	10.6	15.0	8.0	11.7	14.4
70	7.8	11.6	14.8	7.4	10.5	14.7	8.0	11.6	14.2
80	7.8	11.5	14.7	7.3	10.5	14.6	8.0	11.5	14.2
90	7.8	11.4	14.6	7.3	10.5	14.5	7.9	11.4	14.1
100	7.7	11.4	14.5	7.3	10.4	14.5	7.9	11.3	14.1
110	7.7	11.4	14.4	7.3	10.3	14.4	7.9	11.3	14.0
120	7.7	11.4	14.3	7.3	10.3	14.3	7.8	11.2	13.9
130	7.7	11.4	14.3	7.3	10.3	14.1	7.8	11.2	13.8
140	7.6	11.3	14.2	7.3	10.3	14.1	7.8	11.1	13.8
150	7.6	11.3	14.2	7.3	10.3	14.1	7.8	11.1	13.7
160	7.6	11.2	14.2	7.3	10.2	14.0	7.8	11.1	13.7
170	7.6	11.2	14.2	7.3	10.1	14.0	7.7	11.1	13.6
180	7.6	11.2	14.2	7.2	10.1	14.0	7.7	11.1	13.6

Variación del voltaje (Voltios) durante la degradación de Atrazina mediante el método de EOA/BDD, en un reactor tipo Filtro Prensa.