

## ***Modelado Cinético de la Degradación Fenton y Foto-Fenton de un Herbicida en Agua***

Tamara Benzaquén<sup>1</sup>, Miguel Isla<sup>1,2</sup>, Griselda Eimer<sup>3</sup> y Orlando Alfano<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina. tbenzaquen@intec.unl.edu.ar

<sup>2</sup> FICH, UNL, (3000) Santa Fe, Argentina.

<sup>3</sup> CITEQ, (UTN-FRC), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, C. Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina.

**Resumen** - En este trabajo se estudió el modelado cinético de la degradación de un herbicida comercial (atrazina) en agua mediante los procesos Fenton y foto-Fenton. Los efectos de peróxido de hidrógeno, ion férrico y el nivel de radiación en los procesos de degradación fueron investigados.

El dispositivo experimental en el que se realizó la fotodegradación fue un reactor isotérmico bien agitado y con reciclo. Este reactor de placas planas y sección circular fue irradiado a ambos lados con dos lámparas UV. Este modelo cinético se basó en un mecanismo de reacción derivado de información bibliográfica. Posteriormente fueron estimados los parámetros cinéticos del modelo propuesto a partir de datos experimentales.

Los resultados experimentales y los valores predichos por el modelo cinético fueron comparados y se obtuvo un buen ajuste del modelo a los datos experimentales de degradación de atrazina como de consumo de peróxido de hidrógeno. Para todas las condiciones de operación estudiadas el mayor valor obtenido del error cuadrático medio (RMSE) ha sido < 2%.

De esta forma se ha demostrado que tanto el proceso Fenton como foto-Fenton resultan eficientes para la degradación de este contaminante en agua.

**Palabras Claves:** Atrazina, Fenton, foto-Fenton, modelado cinético

### ***Kinetic Model of the Fenton and photo-Fenton Degradation of a Herbicide in Water***

**Abstract** - This study is focused on the kinetic modelling of the Fenton and photo-Fenton degradation of a model pollutant (atrazine) in aqueous solution. The effects of hydrogen peroxide, ferric ion and radiation level on the degradation processes have been investigated.

The experimental work was performed in a well stirred tank laboratory reactor irradiated from both sides with two tubular UV-lamps. The reaction rate expressions are derived from an accepted reaction mechanism and explicitly taking into account the local volumetric rate of photon absorption existing in the photoreactor. Afterward, the proposed kinetic model and the experimental data were used to estimate the kinetic parameters.

Model predictions were compared with experimental data, and a good agreement was obtained. The maximum root mean square error (RMSE) for all the estimations was < 2%.

The obtained results indicate that Fenton and photo-Fenton processes are a possible way to improve the biodegradability of a wastewater containing commercial atrazine.

**Keywords:** Atrazine, Fenton, photo-Fenton, kinetic study

## INTRODUCCIÓN

Actualmente el creciente desarrollo económico mundial ha provocado excesivos efectos nocivos sobre el medio ambiente. Dentro de esta problemática la contaminación de las aguas dulces adquiere una especial relevancia por ser un recurso biológicamente indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas. Desde hace varias décadas la utilización de plaguicidas se ha convertido en una de las principales amenazas para la calidad del agua. Sin embargo, favorablemente, durante los últimos años se ha aumentado considerablemente la concientización acerca de la optimización, el saneamiento y la reutilización de este recurso.

Si bien los procesos biológicos son económicamente muy atractivos para la resolución de muchos de los problemas de contaminación, hoy en día existe una gran cantidad de compuestos orgánicos bio-recalcitrantes, resistentes a un tratamiento biológico (Bacardit et al., 2007; Chen et al., 2009 y Benzaquén et al., 2013). Ante esto uno de los progresos de mayor importancia que actualmente se está registrando en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos biorecalcitrantes se basa en la utilización de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) que se caracterizan por la generación de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), especies químicas altamente reactivas con un elevado potencial de oxidación. Estos radicales son capaces de reaccionar de manera no selectiva con una gran diversidad de moléculas orgánicas, aún las más complejas, para convertirlas en compuestos más simples y biodegradables. Dentro de estos procesos la reacción Fenton consiste en una solución de agua oxigenada y sales ferrosas, lo que genera "in situ" los radicales hidroxilos que destruyen los compuestos tóxicos. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con la forma reducida,  $\text{Fe}^{2+}$ . Si además a esta mezcla de reactivos se la irradia con radiación UV-Visible solar o artificial se puede incrementar la velocidad de oxidación obteniéndose la conocida como reacción foto-Fenton (Pignatello, 1992). Numerosos trabajos publicados han demostrado la capacidad de los sistemas Fenton y foto-Fenton para descomponer sustancias orgánicas (Bacardit et al., 2007; Katsumata et al., 2006 y Benzaquén et al., 2012).

En este trabajo se estudia la mineralización de un herbicida modelo (atrazina) en solución acuosa empleando un PAO haciendo especial énfasis en el modelado de la cinética de reacción y la verificación experimental del reactor.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Estrategia experimental*

Inicialmente, con el objetivo de determinar condiciones experimentales tales como duración total de las corridas, intervalos de toma de muestra, temperatura, pH, etc., se desarrollaron corridas exploratorias. De esta forma se definieron las condiciones que se presentan en la Tabla 1.

Posteriormente se propuso un diseño experimental en el que se consideraron como factores a las siguientes variables estudiadas: la concentración inicial de la sal férrica ( $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$ ), la relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno/atrazina ( $R$ ) y el nivel de radiación. A cada una de estas variables se le asignó un rango de estudio con el objetivo de conformar la región experimental (región de valores para los niveles de los factores) a ser analizada. Los rangos de aplicación de cada una de las variables estudiadas en el diseño de experimento también se muestran en la Tabla 1.

### *Dispositivo experimental*

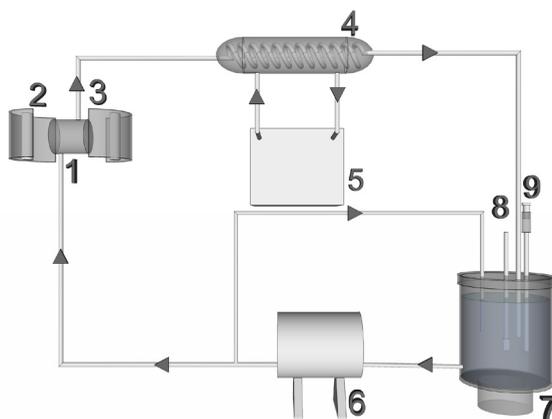
El dispositivo experimental en el que se realizó la fotodegradación del contaminante fue un reactor isotérmico, bien agitado y con reciclo. Un esquema de este dispositivo se presenta en la Fig. 1. El reactor de vidrio borosilicato, de caras planas y sección circular, fue irradiado a ambos lados con dos lámparas tubulares colo-

Parámetros de reacción	
$C_{\text{ATZ}}^0$	15 mg l <sup>-1</sup>
Duración total	480 min
Toma de muestra	30 min
Temperatura	25°C
pH	2,8 - 3
$C_{\text{Fe}^{3+}}^0$	5 - 25 mg l <sup>-1</sup>
$R = C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 / C_{\text{ATZ}}^0$	35 - 350
Radiación	0– 1*

\*1 corresponde a condiciones de irradiación (reacción foto-Fenton) y 0 a condiciones oscuras (reacción Fenton)

**Tabla 1** - Principales parámetros de reacción

cadras en el eje focal de dos reflectores cilíndricos de sección transversal parabólica. La energía radiante fue suministrada por lámparas fluorescentes de luz negra Philips TL K 40W/09 N. El sistema experimental incluye un tanque de almacenamiento de vidrio Pyrex equipado con una válvula de toma de muestra de líquidos, un termómetro y un dispositivo para medición de pH. Completan el sistema un intercambiador de calor de vidrio conectado a un baño termostático y una bomba centrífuga para lograr un alto caudal de recirculación de la solución acuosa.



**Figura 1** - Diagrama del dispositivo experimental: 1) Fotorreactor; 2) Lámpara UV, 3) Reflector parabólico, 4) Intercambiador de calor; 5) Baño termostático, 6) Bomba, 7) Tanque de almacenamiento, 8) Termómetro, 9) Toma de muestra de líquido

### Reactivos

Como contaminante modelo se utilizó al herbicida atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>) en calidad cromatográfica (≥98%, Sigma-Aldrich) como patrón para calibración y en su formulación comercial (90%, SYNGENTA) para las corridas. Además se utilizó sulfato férrico (Fe(-SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8,87H<sub>2</sub>O); peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico para ajustar el pH (o en su defecto hidróxido de sodio).

### Técnicas Analíticas

Las muestras fueron filtradas con filtros de nylon de 0,22 μm para eliminar los posibles sólidos en suspensión presentes en las mismas y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (1) atrazina mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (flujo de 1 ml/min) en un cromatógrafo Waters equipado con detector UV y con columna de fase reversa C18 (X-Terra® RP); la composición de la fase móvil empleada fue Acetonitrilo/Agua (50:50), con detección a una longitud de onda de 221 nm; (2) de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS CARY 100 BIO a 350 nm (Allen et al., 1952) y (3) de Fe<sup>2+</sup> y hierro total empleando el método colorimétrico de la 1,10-fenantrolina a 510 nm (APHA, 1995).

### Modelo Cinético

Para la degradación Fenton y foto-Fenton de la atrazina en agua se ha propuesto un modelo cinético basado en un esquema de reacción reportado en bibliografía (Walling y Goosen, 1973; De Laat y Gallard, 1999 y Gallard y De Laat, 2000). Las expresiones matemáticas de las velocidades de reacción resultan al aplicar las siguientes hipótesis: (1) aproximación de estado pseudo estacionario (EE) aplicada a los radicales •OH y HO•2; (2) las reacciones de terminación radical-radical son despreciadas respecto a las reacciones de propagación; (3) el oxígeno se encuentra en exceso; (4) la reacción de interacción entre el peróxido de hidrógeno y el radical hidroperóxido es despreciada (Pignatello et al., 2006). Así se obtuvieron las siguientes expresiones de las velocidades de reacción, expresadas en forma matricial,

$$\begin{bmatrix} R_{ATZ}(x,t) \\ R_{H_2O_2}(x,t) \\ R_{Fe^{2+}}(x,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{ATZ}^T(t) \\ R_{H_2O_2}^T(t) \\ R_{Fe^{2+}}^T(t) \end{bmatrix} + \sum_{\lambda} e_{\lambda}(x,t) \begin{bmatrix} - \\ \left(\frac{1}{\alpha\beta}\right) \\ \left(\frac{1}{\alpha}\right)\left(\frac{2}{\beta}\right) \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} R_{ATZ}^T(t) \\ R_{H_2O_2}^T(t) \\ R_{Fe^{2+}}^T(t) \end{bmatrix} = C_{H_2O_2} \left\{ k_1 C_{Fe^{3+}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{1}{\beta} \\ \frac{2}{\beta} \end{bmatrix} + k_2 C_{Fe^{2+}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{\alpha} \\ -\left(1 + \frac{\alpha}{\alpha\beta}\right) \\ \left(\frac{1}{\alpha}\right)\left(\frac{2\alpha}{\beta} - 2\alpha + 1\right) \end{bmatrix} \right\} \quad (2)$$

donde

$$\alpha' = \frac{k_3 C_{H_2O_2}}{k_{11} C_{ATZ}}, \quad (3)$$

$$\alpha'' = \frac{k_4 C_{Fe^{2+}}}{k_{11} C_{ATZ}}, \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha' + \alpha'' + 1 \quad (5)$$

$$\beta = 1 + \frac{k_{10} C_{Fe^{2+}}}{k_9 C_{Fe^{3+}}} \quad (6)$$

Aquí  $\phi_{Fe^{2+}, \lambda}$  es el rendimiento cuántico primario promediado en las longitudes de onda ( $\lambda$ ),  $e_{\lambda}^a(x, t)$  es la velocidad volumétrica local espectral de absorción de fotones (LVRPA),  $k_i$  son los parámetros cinéticos y  $C_{ATZ}$ ,  $C_{H_2O_2}$ ,  $C_{Fe^{2+}}$  y  $C_{Fe^{3+}}$  son las concentraciones de la atrazina, del peróxido de hidrógeno y del catión ferroso y férrico, respectivamente.

### Modelo del Reactor

#### Balance de Materia

El balance de materia para la atrazina (ATZ), el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y el hierro ( $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ ) en el fotorreactor se expresa a través de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden y las correspondientes condiciones iniciales que se muestran a continuación:

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} R^T(t) \quad (7)$$

siendo la condición inicial

$$C(t_0) = C^0 \quad (8)$$

donde  $C(t)$  representa las concentraciones de los compuestos que reaccionan,  $V_R$  es el volumen de líquido en el reactor y  $V$  es el volumen de líquido en todo el sistema.

Las condiciones de operación se pueden resumir en, (1) un reactor de volumen mucho menor al tanque ( $V_R \ll V$ ), (2) alta velocidad del flujo de recirculación y (3) condición de mezclado perfecto en todo el sistema.

#### Velocidad Volumétrica de Absorción de Fotones (LVRPA):

Alfano y colaboradores (1985) propusieron y validaron experimentalmente un modelo tridimensional para el campo de radiación para resolver la distribución espacial de los fotones absorbidos en un fotorreactor de emisión similar al utilizado en este trabajo. Sobre la base de estos resultados se utilizó un modelo unidimensional para calcular la LVRPA espectral en función de la coordenada longitudinal ( $x$ ) y del tiempo de reacción ( $t$ ) (Rossetti et al., 2002). De esta manera:

$$e_{\lambda}^a(x, t) = \kappa_{\lambda}(t) q_w f_{\lambda} \exp[-\kappa_{T, \lambda}(t) x] \quad (9)$$

donde  $q_w$  representa el flujo de radiación neto en las paredes del reactor,  $f_{\lambda}$  es la distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara (que es provista por el fabricante),  $\kappa_{\lambda}$  es el coeficiente monocro-

mático de absorción de las especies reactivas, y  $\kappa_{T,\lambda}$  es el coeficiente monocromático de absorción total de la solución.

Sabiendo que el complejo de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  es la especie predominante en las soluciones acuosas de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{pH} = 3$  [16], y conociendo que la absorción de la radiación a longitudes de onda mayores a los 300 nm de las otras especies presentes en solución son despreciables, el coeficiente monocromático de absorción total se puede definir como

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum \alpha_{i,\lambda} C_i(t) = \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda} C_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}(t) \tag{10}$$

Como la radiación incidente es policromática se integra la LVRPA sobre el intervalo de longitudes de onda de interés. Este intervalo  $\tilde{\sim}$ corresponde a la región espectral donde coinciden la emisión de la fuente de radiación y la absorción del complejo de hierro.

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum \alpha_{i,\lambda} C_i(t) = \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda} C_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}(t) \tag{11}$$

Considerando que la emisión de las lámparas son iguales, la expresión de la LVRPA es la suma de ambos campos de radiación, y promediando en el volumen del reactor, finalmente la LVRPA queda expresada como

$$\langle \sum_{\lambda} \tilde{\sim} e_{\lambda}^a(x,t) \rangle = \sum_{\lambda} \frac{2qWf_{\lambda}}{L_R} \left[ 1 - e^{-\alpha_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda} C_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}(t)L_R} \right] \tag{12}$$

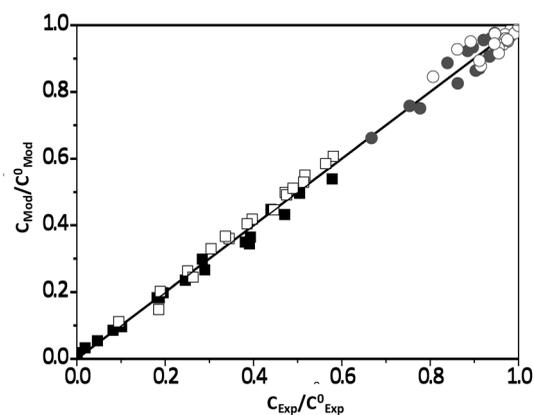
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estimación de los Parámetros Cinéticos

Utilizando los resultados experimentales se aplicó un método de estimación de parámetros de regresión para obtener las constantes cinéticas del modelo desarrollado. Esta estimación se realizó empleando un método de optimización no lineal, basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt, asociado con un Método de Runge-Kutta de cuarto orden partiendo de valores propuestos de los parámetros cinéticos.

Para la resolución de estas expresiones cinéticas se necesitó previamente conocer: (1) el campo de radiación en el reactor, el cual se determinó mediante la obtención del flujo neto de radiación que alcanza las paredes del reactor; el mismo arrojó un valor de  $8,63 \times 10^{-9}$  Einstein  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . (2) las absortividades espectrales del complejo de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , las que se obtuvieron de Faust y Hoigné (1990) (Faus y Hoigne, 1990), (3) el rendimiento cuántico primario promedio ( $\phi_{\text{Fe}^{2+},\lambda}$ ), el cual fue de 0,21 mol Einstein<sup>-1</sup> (Farias et al., 2010), (4) la distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara que es provista por el fabricante.

En la Fig. 2 se presenta el ajuste entre los valores relativos de concentración experimental ( $C_{Exp}$ ) y los valores predichos por el modelo cinético ( $C_{Mod}$ ) tanto para la atrazina como para el peróxido de hidrógeno. Como se puede ver se obtuvo un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. Esto se verificó además al desarrollar un análisis estadístico del error cuadrático medio (RMSE) de las simulaciones, adoptando distintos factores de peso para los datos experimentales correspondientes a la concentración de atrazina y de peróxido de hidrógeno. Para todas las condiciones de operación estudiadas el mayor valor obtenido del RMSE ha sido de 1,38%.

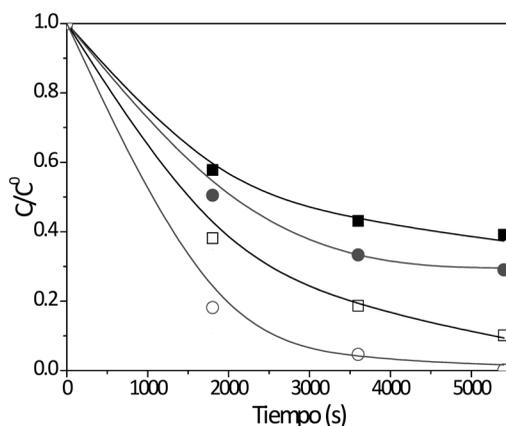


**Figura 2** - Ajuste entre los valores relativos de concentración experimental y los predichos por el Modelo para atrazina (□, ■) y peróxido de hidrógeno (○, ●), para experimentos Fenton (□, ○) y foto-Fenton (■, ●)

### Degradación de atrazina

Las predicciones del modelo y los resultados experimentales de las concentraciones de la atrazina y del peróxido de hidrógeno en función del tiempo para las reacciones Fenton y foto-Fenton se analizan y comparan para distintas concentraciones iniciales de hierro y para distintas relaciones molares iniciales de peróxido de hidrógeno/atrazina.

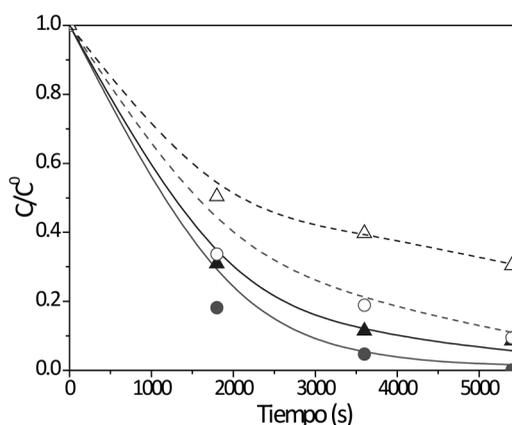
En la Fig. 3 se presentan las predicciones del modelo y los datos experimentales de la evolución de la concentración relativa de atrazina en función del tiempo para corridas realizadas a distintas concentraciones iniciales de  $Fe^{3+}$  (5 y 25 ppm) y  $R=35$  y  $R=350$ , para condiciones con radiación (reacción foto-Fenton).



**Figura 3** - Evolución de las concentraciones relativas, experimentales y teóricas de atrazina en función del tiempo para  $R=350$  (□, ○) y  $R=35$  (■, ●), con  $C_{Fe^{3+}}^0 = 5$  ppm (■, □) y 25 ppm (●, ○), Reacción foto-Fenton

Bajo las condiciones de operación adoptadas se puede observar que para la reacción foto-Fenton tanto el aumento de la concentración de hierro (III) como el aumento en la concentración inicial de peróxido de hidrógeno predicen una conversión del herbicida mayor. Un comportamiento análogo se obtuvo para las corridas realizadas sin radiación (reacción Fenton).

En la Fig. 4 se muestran las mejores conversiones obtenidas de atrazina tanto para las corridas Fenton como para las foto-Fenton ( $R=350$  y  $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$  ppm). En la misma se incluyen además los resultados obtenidos para las corridas Fenton como foto-Fenton para  $R = 175$  y  $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$  ppm. Esta comparación de distintas condiciones de operación permite percibir que, para el caso de las corridas foto-Fenton, estos resultados obtenidos a  $R=350$  y  $C_{Fe^{3+}}^0 = 25$  ppm no difieren de forma significativa de los obtenidos en la corrida con  $R = 175$  y  $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$  ppm a diferencia de lo que ocurre en las corridas Fenton.



**Figura 4** - Concentraciones relativas experimentales y teóricas de atrazina en función del tiempo para  $C_{Fe^{3+}}^0 = 15$  ppm ( $\blacktriangle$ ,  $\Delta$ ) y 25 ppm ( $\bullet$ ,  $\circ$ ).  $R=175$  ( $\circ$ ,  $\Delta$ ) y 350 ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ). Fenton (---) y foto-Fenton (—)

## CONCLUSIONES

Los parámetros cinéticos obtenidos permitieron obtener un buen acuerdo entre las predicciones del modelo propuesto y los resultados experimentales de las concentraciones de atrazina y peróxido de hidrógeno y explicar el comportamiento de la degradación del herbicida atrazina en agua mediante las reacciones de Fenton y foto-Fenton.

Se obtuvo un buen ajuste del modelo tanto con los datos experimentales de degradación de atrazina como de consumo de peróxido de hidrógeno.

De esta forma, según los resultados obtenidos, se ha demostrado que tanto el proceso Fenton como foto-Fenton resultan eficientes para la degradación de este contaminante en agua.

Los datos experimentales y los valores teóricos demostraron que la radiación UV incrementa la efectividad del proceso Fenton cuando se trabaja con concentraciones de peróxido de hidrógeno bajas. Sin embargo, para condiciones de una concentración de peróxido de hidrógeno más alta ( $R = 350$ ), este efecto es menos importante (aproximadamente 10%).

## REFERENCIAS

Bacardit, García-Molina, Bayarri, Giménez, Chamarro, Sans and Esplugas, "Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater". *Water Sci and Technol*, 55: 95-100, (2007).

Chen, Wu, Chung, "Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water". *Bioresource Technol*, 100: 4531-4534, (2009).

Benzaquén, Benzzo, Isla and Alfano, "Impact of some Herbicides on the Biomass Activity in Biological Treatment Plants and Biodegradability Enhancement by a Photo-Fenton Process". *Wat. Sci. and Technol*, 67: 210 – 216, (2013).

Pignatello, "Dark and photoassisted  $Fe^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide". *Environmental Science and Technology*, 26, 944, (1992).

Katsumata, Kaneco, Suzuki, Ohta, Yobico, "Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*", 180, 38, (2006).

Benzaquén, Isla and Alfano, "Quantum Efficiencies of the Photo-Fenton Degradation of Atrazine in Water". *Wat Sc. and Technol.* 66(10): 2209 – 2216, (2012).

Allen, Hochanadel, Ghormley & Davis, "Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation". *J. of Physical Chemistry*, 56: 587–594, (1952).

APHA, AWWA, WEF (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition. APHA, Washington, pp 3–68, (1995).

Walling y Goosen, "Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates". *J. of the American Chemical Society*; 95: 2987-2991, (1973).

De Laat and Gallard, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by  $Fe(III)$  in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling". *Environmental Sci. Technol.*, 33: 2726-2732, (1999).

Gallard y De Laat, "Kinetic modelling of  $Fe(III)/H_2O_2$  oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound". *Water Research* 34: 3107, (2000).

Pignatello, Oliveros, MacKay, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry". *Crit. Rev. Environ. Sci. Techn.*, 36: 1, (2006).

Alfano, Romero, Cassano, "A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom—I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector". *Chemical Engineering Science*, 40 (11), 2119 – 2127, (1985).

Rossetti, Albizzati and Alfano, "Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41(6): 1436-1444, (2002).

Faust and Hoigne, "Photolysis of  $Fe(III)$ -hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain". *Atmospheric Environment*, 24 A (1): 79-89, (1990).

Fariás, Albizzati, Alfano, "New pilot-plant photo-Fenton solar reactor for water decontamination". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49: 1265, (2010).