



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO POR EL PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA
TIPO FENTON CON EL SISTEMA ESCORIA-H₂O₂-LUZ SOLAR

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
SANDRA YAZMIN ARZATE SALGADO

TUTORES PRINCIPALES
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DRA. MARÍA NEFTALÍ ROJAS VALENCIA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DRA. GELOVER SANTIAGO SILVIA LUCILA, PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA
DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ, PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. ENERO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Gelover Santiago Silvia Lucila
Secretario: Dr. Monje Ramírez Ignacio
Vocal: Dr. Bandala González Erick Roberto
1 er. Suplente: Dra. Ramírez Zamora Rosa María
2 do. Suplente: Dra. Rojas Valencia María Neftalí

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INGENIERÍA

TUTORAS DE TESIS:

Dra. Ramírez Zamora
Rosa María



FIRMA

Dra. Rojas Valencia María
Neftalí



FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por admitirme nuevamente en sus instalaciones para continuar con mi desarrollo como individuo y profesional.

Al Instituto de Ingeniería UNAM por brindarme la infraestructura necesaria para la realización de esta tesis.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental, cuyo programa está inscrito en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC).

Al ICyT DF por el financiamiento al Proyecto No. PICS09-323, con No. de convenio ICyTDF/70/2010, y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica UNAM, por el financiamiento al Proyecto PAPIIT- 4321, Tratamiento de fenol por fotocátalisis heterogéneos asistido con producción de combustibles renovables; bajo los cuales se realizó este trabajo.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora que me permitió integrarme a su equipo de trabajo y puso todos los recursos humanos y materiales para la realización de esta tesis; A la Dra. María Neftalí Rojas Valencia quién en cotutoría con la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, defendió con ahínco los puntos exitosos del trabajo y motivó para la culminación de ésta.

A mi comité tutor y jurado integrado por la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, la Dra. María Neftalí Rojas Valencia, la Dra. Silvia Lucia Gelover Santiago, el Dr. Ignacio Monge Ramírez y el Dr. Erick Roberto Bandalla González que con sus oportunas opiniones han fortalecido el contenido de este documento.

A la Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez por su invaluable apoyo durante la realización de la tesis, principalmente en la caracterización de los catalizadores utilizados en este proyecto; y su ayuda en la planeación y ejecución de la metodología experimental.

A la Dra. Myriam Solís López por sus oportunas recomendaciones durante la planeación de la metodología experimental, y su apoyo en el análisis de COT.

A la M. en C. Leticia García Montes de Oca por su apoyo en la ejecución de los análisis de HPLC necesarios en este trabajo.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer (Instituto de Materiales, UNAM), por las pruebas de Difracción de Rayos.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre (Facultad de Química, UNAM) por su apoyo en las pruebas de espectroscopía de UV-VIS.

Al Dr. Omar Novelo Peralta (Instituto de Materiales, UNAM) por su ayuda en la observación de las escorias con el microscopio electrónico de barrido.

Dedicatorias

Con cariño y respeto a toda la gente que me acompañó durante esta etapa.

Dedico y ofrendo mis logros a mis familias... por su educación y ejemplo, por estar siempre allí... en las noches de trabajo y en los días de prisas, por entender, y soportar, mis cambios de humor por quererme y por cuidarme. Gracias

¡Mamá, papá!, otra tesis al librero... otra etapa cerrada donde sus enseñanzas me acompañaron y dieron la fortaleza para iniciar y terminar... Nan, ahora sí puedo hablarte de "tu" y decirte que tu ejemplo ha marcado mi vida... ¡lván!, ¡Flaco de mi alma!, gracias por estar en mi vida, ¿qué sería de mi cordura sin tus pláticas, sin tu ejemplo... sin tu compañía?...

Ángeles, Sr Amaro, Leo... gracias por adoptarme ¡a mis 24!, por sumarse el reto de re-educarme, por cada palabra de aliento, por cada consejo... por las madrugadas de cuidados cuando yo he estado enferma, por las noches de 31... por hacerme sentir "en casa"...

Los amo familias.

A mis amigos, que se encargaron de llenar mi vida de alegrías y buenos recuerdos.

A Manuel, por todas las tardes de cine y "tacos del chupas", por las charlas y los consejos, por ese ejemplo de superación constante.... ¡¡¡Gracias Baduel!!!

A Sand, por su puntual consejo y su hombro siempre firme y disponible... por las noches de tragos, y por las expos, por ser feliz y compartirlo.

Ari, ¡Te quiero!, gracias por acompañarme hombro a hombro en este proyecto... ¡nuestro proyecto!... por tu paciencia y enseñanzas, por los ratos de locura y de mucho trabajo, por estar con el mismo buen ánimo en el laboratorio y en el gym, por las tardes de yoga... por las charlas, por secarme el llanto y por dibujar sonrisas... Con toda mi admiración Dra. Morales.

Mario, por cada momento del que formaste parte, por compartir tu sueño del otro lado del mundo... por ser tú y dejarme ser yo... Gab, por ser la primera persona que conocí en el posgrado y acompañarme hasta hoy, por compartir tu esencia y ser maravillosa. Moni, por tus ocurrencias, y todo tu apoyo, por buscarme y no dejar que me perdiera... Chicas, esas pláticas facebookeras que me hacen el día... les diré que... yo no voy a la tan mencionada playa, pero espero que sigan siendo parte de mi vida pese a las diferencias geográficas, las quiero hartas... Jav, por distraer mi mente en tiempos difíciles... por ir por mí al iingen a las 10 de la noche de domingo, gracias... tenías razón, el camino es menos oscuro cuando alguien camina a tu lado... Arnold, tu célebre frase me acompaña cada vez que me veo al espejo, y no... no puedo dejar de sonreír, thank you!... Grisi, por las pláticas interminables, por esas promesas no cumplidas de noches de autodestrucción, por compartir tu sabiduría... y el Li Puma time...

¡¡¡Los quiero chicos!!!

A los miembros del grupo de investigación con los integrantes más lindos y agradables... Por cada momento de complicidad, por tener un buen consejo, por darle el toque humano a la investigación...

A las personas que compartieron su tiempo durante las estancias en el IMTA y en la PSA, por convertir esos periodos de trabajo en las mejores vacaciones; a mis alumnos, que me obligaron a madurar y crecer como profesional...

Y a todas las personas que por descuido no menciono, porque este no es un trabajo de una sola persona...

Al amor... por sus visitas largas y emotivas, también por las cortas e intensas, por llenarme y vaciarme de ilusiones, por ser un sueño, por ser un proyecto. A la vida, por tenerme en paz.

Contenido

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVO GENERAL.....	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
1. MARCO TEÓRICO.....	8
1.1. Diclofenaco.....	8
1.1.1. Características físicoquímicas.....	8
1.1.2. Concentraciones de diclofenaco en el ambiente.....	10
1.1.3. Ecotoxicidad del diclofenaco.....	11
1.1.4. Legislación para la concentración límite de diclofenaco en agua.....	13
1.1.5. Procesos de remoción y degradación del diclofenaco.....	13
1.2. Reacción Fenton.....	17
1.2.1. Escorias metalúrgicas como catalizadores tipo foto-Fenton.....	21
2. METODOLOGÍA.....	24
2.1. Caracterización físicoquímica y óptica.....	24
2.2. Determinación de la actividad fotocatalítica de las escorias: producción de radicales •OH por dosimetría con ácido salicílico.....	25
2.2.1. Diseño de experimentos: Tamizado de variables.....	26
2.2.2. Sistema experimental.....	28
2.2.3. Métodos experimentales y analíticos de compuestos orgánicos.....	28
2.2.3.1. <i>Determinación de la actividad fotocatalítica de las escorias: producción de radicales •OH por dosimetría con ácido salicílico (AS)</i>	29
2.3. Pruebas de degradación de DNA.....	30
2.3.1. Cinéticas de degradación de DNA.....	30
2.3.2. Determinación de la eficiencia real del sistema de oxidación de DNA.....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1. Caracterización físicoquímica y óptica de las escorias.....	34
3.2. Determinación de la actividad fotocatalítica.....	36
3.3. Pruebas de degradación de DNA.....	42
3.3.1. Cinéticas de degradación de DNA.....	42
3.3.2. Determinación de la eficiencia real del sistema de oxidación de DNA.....	45

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	48
REFERENCIAS	49
ANEXO A MÉTODO IODOMÉTRICO	60
ANEXO B PROTOCOLO PARA DETERMINAR LA TOXICIDAD DE UNA MUESTRA EVALUADA CON LA BACTERIA <i>Vibrio fischeri</i> CON EL EQUIPO LUMISTox DE HACH, SEGÚN LA NORMA ISO 11348	62
Reactivos	62
Material	62
Procedimiento	63
Vinculación de la computadora y el equipo	67
ANEXO C ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS	69
C.1 PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	69
C.2 ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN	69

Lista de Tablas

Tabla 1.1	Concentración de diclofenaco en aguas superficiales	10
Tabla 1.2	Concentraciones de diclofenaco tóxicas en bioensayos con distintos organismos	12
Tabla 1.3	Concentraciones de diclofenaco en los influentes y efluentes de PTAR	14
Tabla 1.4	Remoción de diclofenaco por procesos fisicoquímicos	14
Tabla 1.5	Degradación de diclofenaco por Procesos de Oxidación Avanzada	15
Tabla 1.6	Datos de las escorias metalúrgicas caracterizadas	22
Tabla 1.7	Contenido de óxidos de las escorias determinado por fluorescencia de rayos X	23
Tabla 2.1	Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y óptica de las escorias metalúrgicas evaluadas	25
Tabla 2.2	Valores codificados y reales de las variables evaluadas en el sistema Escoria-H ₂ O ₂ -luz solar (proceso foto-Fenton heterogéneo)	27
Tabla 2.3	Matriz del diseño de experimentos con los valores codificados y reales	27
Tabla 2.4	Procesos evaluados en la degradación de DNA	31
Tabla 3.1	Características texturales de las escorias M _{IT} y C _{OB}	35
Tabla 3.2	Energías de activación de las fases mineralógicas presentes en las escorias M _{IT} y C _{OB}	36
Tabla 3.3	Condiciones experimentales y valores de las variables de respuestas	36
Tabla 3.4	Constantes aparentes de velocidad de degradación de DNA calculadas para distintos procesos fotoasistidos	44
Tabla 3.6	Características de los efluentes obtenidos después de tratamiento con diferentes componentes individuales y combinaciones del sistema Luz-M _{IT} -H ₂ O ₂	46

Lista de Figuras

Figura 1.1	Estructura molecular de DNA	9
Figura 1.2	Perfil de solubilidad del DNA respecto al pH del medio a 25°C	9
Figura 2.1	Reacción del ácido salicílico con el radical $\bullet\text{OH}$	26
Figura 2.2	Sistema de reacción	28
Figura 3.1	Micrográficas capturadas con detector LABE (Low-Angle Backscattered Electron Detector, detector de electrones retrodispersados de ángulo bajo) por SEM (Scanning Electron Microscope, microscopía electrónica de barrido) con electrones retrodispersados. a) y c) partículas de escoria capturadas a una magnificación de 5000X, y b) y d) capturadas a una magnificación de 2500X	34
Figura 3.2	a) Producción de $\bullet\text{OH}$ Y b) Concentración residual de AS, según el diseño experimental con las escorias C_{OB} y M_{IT}	37
Figura 3.3	Cromatogramas del experimento 15, a) y b) escoria M_{IT} , y b) y c) escorias C_{OB}	38
Figura 3.4	Mecanismo de degradación del ácido salicílico	39
Figura 3.5	Diagrama de Pareto para la producción de $\bullet\text{OH}$ con la escoria a) M_{IT} y b) C_{OB} , y la degradación de AS con la escoria c) M_{IT} y d) C_{OB}	40
Figura 3.6	Diagrama de efectos principales para la producción de $\bullet\text{OH}$ y la degradación de AS con las escorias M_{IT} y C_{OB}	41
Figura 3.7	Cinéticas de degradación de DNA con los diferentes procesos evaluados: a) y b) concentración inicial de DNA= 30 mg/L, c) y d) concentración inicial de DNA= 120 mg/L	42
Figura 3.8	Porcentajes de inhibición de la luminiscencia de la bacteria <i>Vibrio fischeri</i>	46

RESUMEN

En este trabajo se presenta la degradación de diclofenaco por el proceso foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad y utilizando escorias metalúrgicas como fotocatalizador heterogéneo. En la primera etapa se determinaron las características fisicoquímicas y ópticas de dos escorias metalúrgicas; así como la actividad fotocatalítica de esos materiales, medida como la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, utilizando el ácido salicílico como dosímetro, en pruebas realizadas con base en un diseño de experimentos; con base en los resultados obtenidos en las dos pruebas anteriores se seleccionó una de las dos escorias caracterizadas para utilizarla como fotocatalizador tipo Fenton. Posteriormente, se realizaron pruebas cinéticas de degradación de diclofenaco de sodio (DNA) con el sistema escoria- H_2O_2 -luz solar, los componentes individuales del sistema y sus combinaciones binarias ($\text{Co}=30$ y 120 mg DNA/L, dosis de $\text{H}_2\text{O}_2 = 180$ mg/L, relación másica $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.055$, intensidad de la luz = 500 W/m^2), en las que se monitoreó a diferentes tiempos de reacción la de DNA, medida por cromatografía líquida de alta resolución (del inglés High Performance liquid chromatography, HPLC). De acuerdo a los resultados anteriores, se seleccionó el tiempo de reacción en el cual la concentración medida de DNA por HPLC fuera inferior al límite de detección (<0.1 mg/L), el cual fue de 90 minutos. A este tiempo se midió la concentración de carbono orgánico total (COT), y el nivel de toxicidad, evaluada con la bacteria *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*) mediante el procedimiento ISO 11348-3:1998, esto porque la nula detección de DNA implica su transformación a otras moléculas y/o CO_2 , con lo cual la toxicidad del efluente tratado se modifica. Los resultados de la caracterización fisicoquímica y óptica, y de la actividad fotocatalítica mostraron que la escoria de la industria del cobre (C_{OB}), tiene un mejor desempeño como fotocatalizador que la escoria de la industria del acero (M_{IT}). Los valores de la energía de activación de las escorias son 2.50 y 2.85 eV respectivamente para las escorias C_{OB} y M_{IT} , por lo que la primera tendrá un mejor desempeño bajo luz solar, adicionalmente, la escoria M_{IT} tiene un área superficial 57% menor a la escoria C_{OB} ; en consecuencia, esta última produjo radicales $\cdot\text{OH}$ en 18 de los 21 experimentos de diseño, mientras que la escoria M_{IT} , solo los produjo

en 3 experimentos, además, en 10 experimentos la escoria C_{OB} degradó en su totalidad al dosímetro, en cambio la escoria M_{IT} , en su mejor escenario, sólo alcanzó a degradar 33.11%. Los resultados cinéticos de la oxidación de DNa ($C_0=30$ mg DNa/L), indican que el sistema Luz- C_{OB} - H_2O_2 presentó una constante aparente de velocidad de degradación 12% superior al valor reportado para un nanocatalizador de Fe soportado en zeolita, que fue probado bajo las mismas condiciones de este trabajo, por otra parte, tomando como referencia la constante aparente de velocidad del sistema Luz- C_{OB} - H_2O_2 , la constante se mejora en 54, 59 y 63 por ciento respecto a los sistemas Luz- H_2O_2 , Luz y Luz- C_{OB} ; obteniendo a los 90 min una degradación completa en los cuatro casos mencionados, y una mineralización de 57.23, 16.54, 4.21 y 0.75 por ciento para los sistemas en el orden previamente indicado. La toxicidad de los efluentes tratados con el sistema luz y escoria-luz disminuyó en 1% respecto a la toxicidad del DNa ($C_0=30$ mg/L), en cambio los sistemas Luz- C_{OB} - H_2O_2 , y Luz- H_2O_2 , incrementaron la toxicidad en 65 y 80% respectivamente, posiblemente causado por la generación de especies recalcitrantes.

INTRODUCCIÓN

El diclofenaco, es un fármaco ampliamente utilizado en varios países; McGettigan y Henry (2013) mencionan que 74 de 100 países evaluados, lo utilizan como antiinflamatorio de primera elección; y en países como Alemania y Suiza el consumo por habitante por año es superior a 900 mg (Ortíz de García *et al.*, 2013), en México el diclofenaco se encuentra en el cuadro básico de medicamentos de insumos del Sector Salud, como tratamiento para afectaciones de los grupos #16 oftalmología y #21 reumatología y traumatología (CSG, 2013); y su alto consumo coloca a este antiinflamatorio en el 4° lugar en el consumo total de medicamentos en una Unidad de Medicina Familiar del Estado de México (Gómez-Olivian *et al.*, 2010). La consecuencia de este panorama mundial, es la detección de concentraciones de este fármaco que oscilan entre 300 y 900 µg/L en aguas superficiales (Rigobello *et al.* 2013; Siemens *et al.*, 2008), mientras que en el distrito de riego del Valle de Tula (Hidalgo, México) las concentraciones reportadas por Chavez *et al.*, (2011) y Gibson *et al.*, (2010) oscilan entre 1.218-4.824 µg/L.

La presencia del diclofenaco en el ambiente se debe a que después de su administración, su sustancia activa es metabolizada parcialmente, y las sustancias activas no metabolizadas son excretadas, principalmente en la orina, incorporándose a las aguas residuales (Murray *et al.*, 2010; Stuart *et al.*, 2012). Aunque las concentraciones del fármaco se encuentran en el orden de microgramos por litro, su presencia en el ambiente se ha relacionado con la disminución de la población de buitres en Pakistán, y los peces Medaka japonesa (Hong *et al.*, 2007) y la trucha arcoíris (Triebkorn *et al.*, 2004)). En el caso de los peces Medaka, se encontró que la exposición al diclofenaco (1 µg/L) produce una inducción significativa de tres genes de biomarcadores y tiene una posibilidad de causar un poco de toxicidad celular aguda y efectos apoptóticos o carcinogénicos en el tejido del medaka (Hong *et al.*, 2007).

La creciente preocupación en el tema, ha desembocado en esfuerzos para regular la presencia de este tipo de compuestos en el ambiente, principalmente en la Comunidad Europea; en enero de 2012 se entregó la revisión del Anexo X de la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, incluyendo al diclofenaco, como sustancia prioritaria, que en caso de ser aprobada por el Parlamento Europeo, a partir de 2021 esta sustancia estará incluida en las normas de calidad ambiental, que son de carácter obligatorio para los estados miembros (CE, 2012). Por otra parte, la FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos de Norteamérica, 1998), recomienda que la concentración máxima de microcontaminantes no supere 1 µg/L.

Debido a lo anterior, se ha evaluado su remoción y degradación en diversas plantas de tratamiento de aguas residuales (Heberer, 2002; Clara *et al.*, 2005; Gómez *et al.*, 2007), y potabilizadoras (Ziylan e Ince, 2011). Con los tratamientos biológicos, específicamente por el proceso de lodos activados, se pueden obtener concentraciones residuales desde 0.205 µg/L hasta 5.45 µg/L en los efluentes de las PTARs en Francia e Italia respectivamente; aunque este proceso es económico, la eliminación de fármacos por procesos biológicos implica el desarrollo de microorganismos especializados y el incremento de los tiempos de retención los cuales llegan a ser poco viables para una operación a gran escala (Vieno y Sillanpää, 2014). En cuanto los procesos físicos, de los tres procesos reportados, la clarificación química con cloruro férrico presentó la mayor remoción (66%); sin embargo, con este proceso sólo se transporta al contaminante de una matriz acuosa a una matriz sólida (lodos); respecto a los procesos químicos, la ozonación presenta eficiencias de degradación de hasta 99%, con costos relativamente altos (Ziylan e Ince, 2011). En consecuencia en los últimos años, ha crecido el interés en desarrollar procesos de oxidación avanzada (POA) eficientes y económicos, dentro de los que destaca el proceso de Fenton, en sus diversas variantes.

La reacción de Fenton tiene una relativa facilidad para ser aplicado a escala piloto e industrial (Ravina *et al.*, 2002), por lo que diversas investigaciones han utilizado

esta reacción para degradar al diclofenaco, sin embargo dicha reacción opera a pH cercano a 2, y a pH 4 este compuesto no es soluble; por lo cual el reporte de hasta 100% de mineralización, es cuestionable. En cambio, el proceso en fase heterogénea con catalizadores soportados permite efectuar la reacción a pH entre 3 y 11, con lo cual se garantiza la solubilidad del diclofenaco y, por tanto, la certeza de la remoción de este contaminante por un proceso de degradación catalítica, y no por precipitación del mismo.

En este sentido, debe mencionarse que un proceso de degradación de un compuesto es realmente eficiente en la medida de que permita producir efluentes con subproductos inocuos, es decir, con menor toxicidad que la inicial. A este respecto, aunque existen diversos estudios de degradación de diclofenaco por la reacción de Fenton, en ninguno de esos trabajos se evaluó la eficiencia del proceso en términos de la disminución de la toxicidad, lo cual es muy importante para determinar la eficiencia real del mismo (Domènech *et al.*, 2001).

Por otra parte, la mayoría de los catalizadores utilizados para la degradación de diclofenaco a pH neutro son producidos a base de TiO_2 , la cual no presenta actividad catalítica en la región de la luz visible y son difíciles de recuperar para su reutilización y cumplimiento de la calidad del efluente (Rottman *et al.*, 2013). Esto incrementaría los costos de tratamiento por el uso de lámparas UV y los procesos de post tratamiento, para la separación del catalizador (Şan, 2006). Por lo tanto, es necesario la evaluación de catalizadores alternativos, como sería el caso de subproductos, en particular las escorias metalúrgicas de las industrias del hierro y del cobre. Dichos materiales han mostrado gran actividad catalítica en el proceso tipo foto Fenton en fase heterogénea (Huanosta *et al.*, 2012; Solís *et al.*, 2014), con la ventaja adicional de generar una respuesta ambiental ante los problemas de manejo y disposición de estos materiales, ocasionados por su producción en grandes volúmenes (Solís *et al.*, 2014). En este sentido, se evaluará el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton (POA TF) con el sistema escoria

metalúrgica-H₂O₂-luz solar, en términos de la constante de velocidad de degradación del diclofenaco y de la toxicidad del efluente.

OBJETIVO GENERAL

Determinar la eficiencia del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton (POA TF) con el sistema escoria-H₂O₂-luz solar, en términos de la constante de velocidad de degradación del diclofenaco y de la toxicidad del efluente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la mejor escoria metalúrgica de dos evaluadas, para la degradación de diclofenaco por el sistema escoria-H₂O₂-luz solar, con base en la determinación de sus principales características fisicoquímicas, de sus propiedades ópticas y actividad fotocatalítica (pruebas de dosimetría).
- Identificar las variables de influencia significativa de la actividad fotocatalítica del sistema escoria-H₂O₂-luz solar, con base en un análisis estadístico de los resultados de las pruebas de dosimetría.
- Estimar la eficiencia de cada componente del sistema escoria-H₂O₂-luz solar, en forma individual y las combinaciones de estos, con base en una comparación de la constante de la velocidad de degradación de diclofenaco.
- Evaluar la toxicidad de los efluentes producidos por cada componente del sistema escoria-H₂O₂-luz solar, en forma individual y las combinaciones de estos, que presentaron los mejores resultados de degradación de diclofenaco con base la constante de la velocidad de degradación de diclofenaco.

1. MARCO TEÓRICO

El diclofenaco tiene una amplia disponibilidad en el mercado, aproximadamente un ciento de toneladas de este compuesto son prescritas y vendidas anualmente (Yu *et al.*, 2013), en consecuencia, en los reportes de detección de fármacos está presente en concentraciones elevadas. Se encuentra a menudo como un residuo tóxico y persistente, es poco biodegradable, y es una molécula con alta polaridad lo que favorece su transporte en agua y suelo (Rigobello *et al.*, 2013, Scheytt *et al.*, 2005).

1.1. Diclofenaco

1.1.1. Características físicoquímicas

El diclofenaco (*ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]bencenoacético*) es un compuesto ácido, miembro de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE) miorrelajante, que se utiliza desde la década de los 70 (Fent *et al.*, 2006) en la atención médica humana como compuesto analgésico, antiartrítico y antirreumático (Calza *et al.*, 2006). La Figura 1.1 muestra la estructura química de una de las formas comerciales de este fármaco es el diclofenaco de sodio (DNa). Este compuesto químico es la sal de un ácido débil con un pKa de 4 y un coeficiente de partición (n-octanol/buffer acuoso, pH 7.4) de 13.4. La presencia de heteroátomos de N, O, Cl y Na causa una alta polaridad en la molécula, por lo tanto, es propicio a ser soluble en disolventes polares como el agua. Debido a la presencia del grupo NH que puede actuar ya sea como donador o aceptor de protones hacia los disolventes y a la presencia del grupo carboxílico, el fármaco posee un carácter ácido-base de acuerdo a la teoría de Lewis (Žilnik *et al.*, 2007).

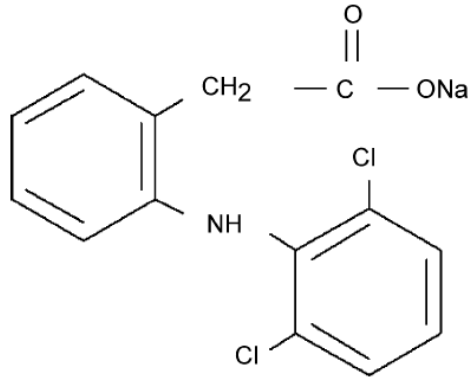


Figura 1.1. Estructura molecular de DNa (Žilnik et al., 2007)

La solubilidad en agua está relacionada con el pH, en la Fig 1.2 se observa un perfil de solubilidad respecto al pH de disoluciones de DNa a 25°C utilizando el ácido libre (círculos) y la sal de sodio (cuadrados) como materiales de partida. Los puntos a y b representan los estados de saturación de la sal de sodio tetrahidratada y el ácido libre respectivamente (Ledwidge y Corrigan, 1998).

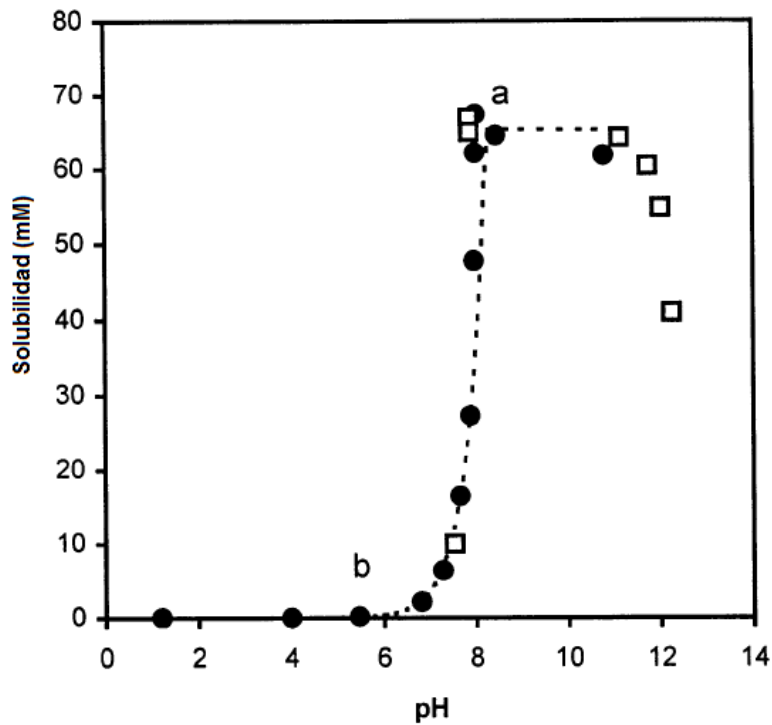


Figura 1.2. Perfil de solubilidad del DNa respecto al pH del medio a 25°C (Ledwidge y Corrigan, 1998)

1.1.2. Concentraciones de diclofenaco en el ambiente

La presencia del diclofenaco en el ambiente se debe a que las aguas residuales tratadas (o no tratadas), que son vertidas a cuerpos de agua superficiales contienen al fármaco, el cual fue incorporado al agua residual principalmente por excreción por medio de la orina (Stülten *et al.*, 2008). Los trabajos desarrollados por Gibson *et al.* (2010) y Vazquez-Roig *et al.* (2012) coinciden que preferentemente se encontrará en disolución acuosa, ya que su coeficiente de adsorción en el suelo/sedimentos es bajo ($K_{oc}=4.3$, Scheytt *et al.*, 2005), por lo cual, las concentraciones en esta matriz son tan bajas que no son mesurables.

Zhang *et al.*, (2008) citan el trabajo de Ternes (1998) en el cual se detectó al diclofenaco en 49 efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) estudiadas, con un percentil 90 de 1.6 $\mu\text{g/L}$ y en 43 muestras de 22 ríos con un percentil 90 de 0.8 $\mu\text{g/L}$. Rigobello *et al.*, (2013) determinaron las concentraciones en algunos cuerpos de agua superficial en países europeos y sus resultados se indican en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Concentración de diclofenaco en aguas superficiales

País	Concentración ($\mu\text{g/L}$)
Suiza	0.02-0.15
Suiza	0.001-0.37
Alemania	n.d.-1.03
Alemania	0.01-0.49
Alemania	0.27
Alemania	0.15
Austria	0.02
Suiza	0.02-0.02
Alemania, Italia	0.001-0.07

En el estudio realizado por Siemens *et al.*, (2008) se concluye que las concentraciones medidas en el agua residual de la ciudad de México fueron similares a las cuantificadas en las aguas residuales de Europa, Japón y Estados

Unidos de Norteamérica; cuyos valores oscilan entre 1.22-4.82 µg/L según lo reportado por Chavez *et al.*, (2011) y Gibson *et al.*, (2010); sin embargo, debe puntualizarse que esta agua se utiliza para alimentar canales de riego en el Valle del Mezquital (Tula Hidalgo), por lo que si bien la concentración es equiparable con el agua residual de otros países, no es deseable de acuerdo al uso que se le da al agua en México.

1.1.3. Ecotoxicidad del diclofenaco

Para establecer los niveles de toxicidad de contaminantes específicos en organismos particulares se utilizan los bioensayos. Dichos estudios se basan en la medición de la respuesta de los organismos expuestos a contaminantes en relación con un control. Los organismos de prueba utilizados en estos bioensayos se pueden agrupar en: microorganismos, plantas y algas, invertebrados y peces (Rizzo, 2011). En la Tabla 1.2 se indican los organismos más utilizados para determinar las dosis letales de contaminantes en agua para disminuir o inhibir en un 50% la población (EC₅₀) de cada tipo de organismo, y los valores de ese parámetro de toxicidad reportados.

Como puede observarse, los peces son los organismos más sensibles de los bioensayos enlistados; profundizando esta idea, el trabajo de Saravanan y Ramesh (2013) con el pez *Cirrhinus mrigala*, indica que la presencia de diclofenaco en el medio influye significativamente en los parámetros bioquímicos (glucosa y proteína en plasma) y en las respuestas regulatorias de los iones (K⁺, Na⁺ y Cl⁻) de los peces expuestos.

Sin embargo, pese a que los peces son los organismos más sensibles a la presencia del diclofenaco, el ensayo con la bacteria *V. fischeri* es el más utilizado debido a que este bioensayo provee una vía fácil para la evaluación cuantitativa de la toxicidad en cortos periodos de tiempo (4 horas), y está soportada por la norma ISO 11348. En cambio, el resto de los ensayos previamente indicados requieren para su

ejecución de mayor tiempo (hasta 90 días) e instalaciones especializadas donde pueda albergarse una amplia cantidad de especímenes en condiciones experimentales específicas, haciendo necesarios grandes volúmenes del agua tratada. Estas características no sólo incrementan los costos del bioensayo, sino que en muchos casos hace poco factible evaluar la toxicidad por ese método (Marugán *et al.*, 2012).

Tabla 1.2 Concentraciones de diclofenaco tóxicas en bioensayos con distintos organismos

Grupo	Organismo	Método ¹	Parámetro toxicológico	Concentración (µg/L)
Bacterias	<i>Vibrio fischeri</i>	ISO, 1998	EC ₅₀ (% inhibición)	970 ²
Invertebrados	<i>Daphnia magna</i>	USEPA, 2002; ISO, 1996	EC ₅₀ (24 h) (inmovilización)	68,000 ³
			EC ₅₀ (24 h) (% mortalidad)	94,100 ²
Algas	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	ISO, 1989	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	72,000 ³
Peces	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	OECD, 1992	LOEC (alteraciones histopatológicas)	5 ⁴
	<i>Oryzias latipes</i>	-	Alteración genética	1 ⁵

¹Citado por Rizzo, 2011; ²Ra *et al.*, 2008; ³Cleuvers, 2003; ⁴Triebkorn *et al.*, 2004, ⁵Hong *et al.*, 2007.

EC₅₀ (*median effective concentration*) Dosis Letal Media.

LOEC (*Lowest observed effect concentration*) es la concentración más baja de la sustancia que se evalúa en el bioensayo que causa efecto (mortalidad, alteraciones de la reproducción, cambios comportamentales, etc.) en la población estudiada para una exposición determinada (tiempo) al ser comparado su efecto con el control.

1.1.4. Legislación para la concentración límite de diclofenaco en agua

Actualmente no existe una reglamentación que indique una concentración límite de diclofenaco en las descargas de agua residual a cuerpos receptores, ni como parámetro de calidad en agua potable; sin embargo, la FDA (Food and Drugs Administration) recomienda que en el caso de microcontaminantes, éstos se encuentren por debajo de 1 µg/L en las descargas de agua residual (Siemens *et al.*, 2008).

1.1.5. Procesos de remoción y degradación del diclofenaco

En diversos estudios se ha estudiado la efectividad para la remoción y degradación del diclofenaco de tres grupos de procesos de tratamiento de agua: a) biológicos, b) fisicoquímicos y c) procesos de oxidación avanzada (POA).

Los procesos biológicos, han mostrado bajas eficiencias, principalmente debido a que el diclofenaco es poco biodegradable, en la Tabla 1.3 se aprecia que la concentración del fármaco en el efluente generalmente está por encima de 1 µg/L, en plantas municipales. Vieno y Sillanpää, (2014) comentan al respecto que para una mejor degradación de fármacos, es necesaria la adaptación de microorganismos especializados y el incremento de los tiempos de retención los cuales llegan a ser poco viables para una operación a gran escala (Tiempo de Retención Celular mayor a 150 días y Tiempo de Retención Hidráulico mayor a 2 días).

Respecto a los procesos fisicoquímicos, Ziylan e Ince (2011) realizaron un estudio comparativo de procesos que se utilizan en la potabilización de agua, cuyos resultados se indican en la Tabla 1.4.

Tabla 1.3 Concentraciones de diclofenaco en los influentes y efluentes de PTAR

País	Proceso	Influente (µg/l)			Efluente (µg/l)			Referencia
		Min	Max	Media	Min	Max	Media	
Alemania	*	-	7.10	3.02	-	4.7	2.51	Heberer, 2002
Austria	Lodos activados	-	-	3.25	-	-	1.54	Clara <i>et al.</i> , 2005
Austria	MBR**	-	-	3.25	-	-	3.46	Clara <i>et al.</i> , 2005
España	Lodos activados	0.20	3.60	-	0.14	2.2	-	Gómez <i>et al.</i> , 2007

*Es un promedio de las plantas instaladas en Berlín, no especifica la tecnología
 ** MBR (*Membrane Bioreactor*) Biorreactor de membrana

Tabla 1.4 Remoción de diclofenaco por procesos fisicoquímicos

Proceso	Agente	% remoción
Clarificación química	Fe ₂ (SO ₄) ₃	66
Filtración	Arena	10
Adsorción	Carbón Activado Granular	39
Desinfección	Cl ₂ (3-3.8 mg/L)	80-95
	O ₃ (1.2-1.5 mg/L)	>99

Es conveniente mencionar que estos procesos, salvo la desinfección, además de tener remociones bajas, tienen la desventaja de que sólo transportan el contaminante de una fase a otra; mientras que las mayores remociones ocurren en los procesos en los cuales existe una modificación química del compuesto.

En este orden de ideas, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son tecnologías que se basan en la generación *in situ* de especies transitorias altamente reactivas (H₂O₂[•], •OH), para la mineralización de compuestos orgánicos refractarios y eliminación de agentes patógenos (Chong *et al.*, 2010). Los POA han sido ampliamente estudiados, siendo la fotocatalisis heterogénea con semiconductores como el TiO₂ y la reacción de Fenton (metal de transición más peróxido de

hidrógeno) las dos técnicas de mayor aplicación ambiental reportada en las últimas dos décadas (Herney-Ramírez *et al.*, 2010).

Para el caso de la degradación de diclofenaco, pueden citarse los trabajos indicados en la Tabla 1.5, donde se observa que la mineralización completa sólo se alcanza aplicando la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y variantes del proceso Fenton.

Tabla 1.5 Degradación de diclofenaco por Procesos de Oxidación Avanzada

Agente Oxidante	Condiciones experimentales	Resultados	Referencia
Fotólisis	Solar 254 nm (0.4 kJ/m ²)	97-100% de degradación	Ziylan e Ince, (2011)
UV/H ₂ O ₂	[DNa] = 1mM (31.70 mg/L) 90 min λ = 254 nm (17 W)	32% Mineralización	Vogna <i>et al.</i> , (2004)
O ₃	[DNa] = 1mM (31.70 mg/L) 90 min	39% Mineralización	Vogna <i>et al.</i> , (2004)
TiO ₂	[DNa] = 9.24 mg/L [TiO ₂] = 500 mg/L 120 min	100% Mineralización 1% Disminución de la inhibición de luminiscencia (<i>V. fischeri</i>)	Calza <i>et al.</i> , (2006)
TiO ₂	[DNa] = 20 mg/L [TiO ₂] = 1000 mg/L [H ₂ O ₂] = 1.4 mM (47.6 mg/L) pH = 6 lámpara (350–400 nm) 9W 120 min	<100% degradación en 120 min	Achilleos <i>et al.</i> , 2010
TiO ₂	[P25]=1.0 g/L [DNa] = 8 mg/L [H ₂ O ₂] = 5 mM (170 mg/L) pH = 6 lámpara Hg	Tiempo de vida media de 1.45 min	Martínez <i>et al.</i> , 2011
FeCl ₃ /H ₂ O ₂ /UV	[DNa] = 0.12 mM (38.04 mg/L) [Fe ³⁺] = 14 mg/L [H ₂ O ₂] = 0.01 mM (0.34 mg/L) pH = 2.8; 120 s < 60 min; λ = 254 nm (400 W); T = 50°C	100% Mineralización	Ravina <i>et al.</i> , (2002)

Agente Oxidante	Condiciones experimentales	Resultados	Referencia
Pirita/H ₂ O ₂	[DNa] = 0.017 mM (5.38 mg/L) Pirita (0.5 mM) (60.00 mg/L) [FeSO ₄] = 0.5 mM (75.95 mg/L) [H ₂ O ₂] = 1.0 mM (34.012 mg/L) pH = 4; tiempo de reacción = 120 s; T= 25°C	100% Mineralización	Bae <i>et al.</i> , (2013)
Fe ²⁺	[DNa] = 31.43x10 ⁻³ mM mg/L y 120 mg/L [H ₂ O ₂] = 180 mg/L Tiempo de reacción = 240 min pH = 3.5 [DNa] ₀ /[H ₂ O ₂] ₀ = 1: 32.75 (molar) [H ₂ O ₂] ₀ /[Fe ²⁺] ₀ = 57.49: 1 (molar)	74.25% degradación de DNa 72.80% remoción de COD	Manu y Mahamood, 2012
Fe-ZSM5	[DNa] = 30 mg/L y 120 mg/L [H ₂ O ₂] = 180 mg/L Fe/H ₂ O ₂ (w/w) = 1:18 $\lambda = 500W/m^2$ pH=7	[DNa] ₀ = 30 mg/L 100% degradación a 120 min [DNa] ₀ = 120 mg/L 98% degradación a 150 min 60% de incremento en la inhibición del crecimiento de la semilla de <i>Lactuca sativa</i>	Venegas, 2013

Pese al buen desempeño de la fotocatalisis con TiO₂, el uso de esta tecnología implica la posterior separación del catalizador; Şan (2006) menciona que aplicar la filtración como proceso de separación es complicado, incluso cuando se ha centrifugado la muestra debido al tamaño de partícula tan pequeño del TiO₂, mientras que Rottman *et al.*, (2013) después de probar medios filtrantes y adsorbentes para la separación de nanopartículas (incluidas las de la TiO₂) de corrientes acuosas, concluye que actualmente no hay una tecnología adecuada para dicho fin.

Para los sistemas propuestos por Ravina *et al.*, (2002) y Manu y Mahamood, (2012), la reacción ocurre en fase homogénea, lo que facilita su operación; sin embargo,

por el pH=4 y 3.5 respectivamente al cual se desarrolla el experimento, la concentración inicial del contaminante está limitada por su solubilidad, por lo que la reacción sólo degrada al DNA que está disuelto, sin generar ningún cambio en la fracción no disuelta; adicionalmente, el catalizador se encuentra como catión con carga 2+, lo que facilita la formación de $\cdot\text{OH}$. En el caso del sistema Pirita/ H_2O_2 propuesto por Bae *et al.*, (2013), el pH es más alto que el anterior, sin incrementar la solubilidad del diclofenaco, pero es suficiente ácido para lixiviar el Fe de la pirita, teniendo también un sistema Fenton homogéneo.

En los dos últimos estudios se observa que dentro de las ventajas del proceso de Fenton se encuentra la operación del sistema es más eficiente que si se opera con luz (UV o solar) denominado proceso foto-Fenton, además de que el hierro es abundante y no tóxico, y el peróxido de hidrógeno es relativamente fácil de manejar y ambientalmente inocuo (Morales, 2013).

1.2. Reacción Fenton

El reactivo de Fenton, descrito por Fenton a finales del siglo XIX, consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y sales de Fe^{2+} (proceso o sistema Fenton clásico o convencional), aunque también pueden emplearse sales de Fe^{3+} (proceso o sistema tipo Fenton). Bajo condiciones ácidas y en presencia de iones de hierro disueltos ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), el peróxido de hidrógeno se descompone eficiente y rápidamente produciendo radicales $\cdot\text{OH}$ (Solís, 2014).

Domènech *et al.*, (2001) retomaron las ideas de Haber y Weiss respecto a la formación del $\cdot\text{OH}$ por la reacción (Ec. 1.1). Posteriormente, estos radicales podrían reaccionar por dos vías: la oxidación de Fe(II) y el ataque de la materia orgánica:



Este proceso se ha empleado como uno de los mejores métodos para el control de contaminantes orgánicos, y es considerado económico y ambientalmente adecuado (Cuiping *et al.*, 2013). Sin embargo, el uso del reactivo Fenton como catalizador homogéneo implica también desventajas como las enlistadas a continuación (Morales, 2013):

- Un intervalo muy limitado de pH (2.5-3.5). Si el pH es demasiado alto ($\text{pH} > 5$), el Fe precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en oxígeno.
- Para operar en condiciones de pH neutro es necesario el empleo de agentes quelantes incrementando los costos de operación.
- Al final del tratamiento, el catalizador se precipita con un agente floculante, lo que provoca la pérdida del hierro en forma de lodos ácidos y a su vez se genera un problema de manejo de este residuo.

Para operar el sistema a pH por encima de 3 y sin la pérdida del catalizador por precipitación del hidróxido de hierro, se ha desarrollado el proceso tipo Fenton en fase heterogénea (Fenton heterogéneo) en el cual hierro, que promueve la descomposición catalítica de H_2O_2 , se deposita en la estructura de un soporte poroso (Rahim-Pouran *et al.*, 2014). Sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos puede producir velocidades de reacción menores que las alcanzadas en sistemas homogéneos, debido a las resistencias a la difusión de los contaminantes hacia los sitios activos del catalizador.

Para superar esta desventaja los sistemas se han asistido de luz (sistema foto-Fenton heterogéneo), en el cual los radicales hidroxilo son generados tanto por la foto-descomposición del peróxido de hidrógeno como por hierro (Hadjltaief *et al.*, 2014); de tal forma que en el sistema hay una mayor producción de radicales hidroxilo y en consecuencia un mayor grado de mineralización (Domènech *et al.*, 2001).

La fotorreducción del Fe involucra la absorción de la radiación UV (fotones con longitudes de onda entre 360 y 450 nm) por especies de Fe(III), reacción que produce iones OH⁻ y Fe²⁺ (Butler y Seitz, 2006), como se presenta en la Ec. 1.4



Donde hv es un fotón.

Un mínimo de 7 W/m² de luz incidente es suficiente para iniciar la fotorreducción del Fe(III). La fotorreducción es independiente del pH de la solución (Butler y Seitz, 2006).

Las principales limitaciones de este sistema están asociadas con el diseño del reactor, que debe permitir la penetración de la luz en la totalidad de la masa de agua tratada, y la separación y recuperación de catalizador al final del tratamiento (González-Bahamón *et al.*, 2011).

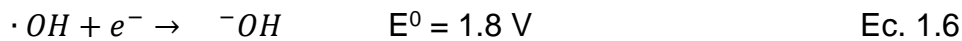
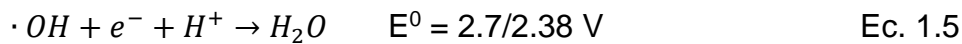
Además de estos parámetros de influencia para el proceso foto-Fenton, Solís *et al.* (2014) menciona otros cinco: concentración de H₂O₂, pH de la solución, estado de oxidación del hierro, tipo de irradiación y el tamaño de partícula.

a) Concentración de H₂O₂

La degradación de las moléculas orgánicas aumenta con un incremento de la concentración de H₂O₂, debido a una mayor formación de radicales •OH. Sin embargo, estos radicales también pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno, por lo que si este oxidante se encuentra en exceso consumirá radicales, compitiendo con la reacción de degradación de contaminantes.

b) pH de la solución

Los procesos tipo Fenton en fase heterogénea se pueden realizar a valores de pH de entre 3 a 10. Incrementar el pH tiene un efecto negativo en la degradación de compuestos recalcitrantes, debido a que la descomposición de H₂O₂ bajo condiciones básicas no produce radicales. En consecuencia, el potencial de oxidación de los radicales •OH en condiciones básicas es menor que el potencial bajo condiciones ácidas.



A pH ácido, el hierro incorporado en el soporte podría ser lixiviado, por lo que la reacción tipo Fenton ocurre en fase homogénea y heterogénea (Sun y Lemley, 2011).

c) Estado de oxidación del hierro

Hana et al., (2008) y Sun y Lemley (2011) han reportado que la magnetita es más efectiva como catalizador que la goethita o hematita para reacciones Fenton heterogéneas porque la magnetita es una combinación de estados de oxidación Fe²⁺ y Fe³⁺. La combinación de estos estados de oxidación incrementan la producción de •OH porque, por una parte, la velocidad de reacción de H₂O₂ con sitios Fe²⁺ es mayor que con Fe³⁺. Por otra parte, en los sitios octaédricos el Fe³⁺ puede ser fácilmente reducido a Fe²⁺ sin restricciones estructurales.

d) Tipo de irradiación

Típicamente, los equipos de radiación UV consumen grandes cantidades de electricidad, lo que se limita el uso del proceso a nivel industrial. Por lo que se ha optado por la irradiación solar, como una opción más viable frente a lámparas de

cortas longitudes de onda (UV₂₅₄ nm); adicionalmente, con la radiación solar es posible la fotorreducción del Fe.

e) Tamaño de partícula

Garrido-Ramírez (2010) puntualiza que la disminución del tamaño de partícula beneficia la actividad catalítica debido al incremento del área superficial y la exposición de los sitios activos en la superficie.

1.2.1. Escorias metalúrgicas como catalizadores tipo foto-Fenton

Varios catalizadores se han empleado en sistemas foto-Fenton heterogéneos tales como materiales mesoporosos, arcillas pilareadas con hierro, zeolitas que contienen hierro y minerales de hierro (Rahim Pouran *et al.*, 2014); estos catalizadores tienen algunas desventajas técnicas y económicas que limitan su aplicación práctica: 1) la presión y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción deben aumentarse o se debe utilizar la luz UV para obtener una tasa similar o superior al proceso clásico de Fenton reacción y 2) los costos asociados con la síntesis de los materiales limitan su disponibilidad comercial. El uso de la luz solar puede superar la primera desventaja. El empleo de materiales naturales tales como minerales de hierro o alternativamente el uso de residuos o subproductos industriales ricos en hierro, pueden superar la segunda desventaja (Solís *et al.*, 2014).

Por otra parte, se ha demostrado la efectividad de las escorias de la industria metalúrgica, en la degradación de fenol en una matriz acuosa (Huanosta-Gutiérrez *et al.*, 2012) y la desinfección de agua contaminada con huevos del parásito *Ascaris suum* (Solís, 2014); en estos dos últimos trabajos, además se genera una respuesta ambiental ante los problemas de manejo y disposición de las escorias, ocasionados por su producción en grandes volúmenes (Solís, 2014).

Las escorias metalúrgicas son una combinación de óxidos, de fundentes, de carga metálica, de ceniza y de revestimiento del horno (SEMARNAT-CANCACERO, 2004). De acuerdo al proceso del cual provienen, en la composición de la escoria puede haber, distintos óxidos de hierro como la magnetita (Fe_3O_4), goethita (αFeOOH), maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) (Mercado, 2013); los cuales son ampliamente utilizados en procesos de catálisis heterogénea, debido a que las características que influyen sobre su actividad como el área superficial, tamaño/volumen de poro, estructura cristalina son apropiadas en el proceso (Rahim Pouran *et al.*, 2014).

Mercado-Borrayo *et al.*, (2013) y Huanosta *et al.*, (2012) caracterizaron seis escorias provenientes de distintos estados de la república Mexicana y de diferentes procesos de obtención. En la Tabla 1.6 se presentan los códigos empleados para identificarlas, los estados del país donde se localizan las empresas que las generaron, la industria y el proceso de obtención de cada material utilizado.

Estas escorias provienen de cuatro de las principales empresas metalúrgicas en México, las cuales generan en conjunto más del 80% de la producción nacional total (Mercado, 2012). Se reportó el contenido de óxidos de 6 escorias provenientes de distintos estados de la República Mexicana. La Tabla 1.7 presenta los resultados del contenido de óxidos de estas escorias.

Tabla 1.6 Datos de las escorias metalúrgicas caracterizadas

Código de la escoria	Ubicación de la empresa	Tipo	Proceso de obtención
A _{CER}	Coahuila	Acero	Horno básico al oxígeno
C _R	Distrito Federal	Acero	Horno de arco eléctrico
*M _{IT}	Michoacán	Hierro	Horno de arco eléctrico
N _{AR}	Distrito Federal	Acero	Horno eléctrico de inducción
A _H	Coahuila	Hierro	Alto horno
C _{OB}	Sonora	Cobre	Alto horno

Tabla 1.7 Contenido de óxidos de las escorias determinado por fluorescencia de rayos X

Escoria	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%MnO	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%Na ₂ O	%K ₂ O
A _{CER}	26.3	40.6	10.8	4.5	11.6	2.7	0.5	1.8	0.0	0.1
C _R	23.6	38.1	6.5	6.1	17.1	6.5	0.6	0.3	0.02	0.1
*M _{IT}	41.7	22.4	10.5	7.9	13.3	1.6	1.0	0.4	0	0
N _{AR}	13.3	2.9	3.8	16.7	55.1	6.8	0.2	0.0	1.8	2.4
A _H	1.6	32.9	10.2	12	39.1	1.4	0.1	0.0	0.9	0.6
C _{OB}	54.9	0.5	0.4	4.7	24.3	0	0.3	0.1	0.9	0.0
Mercado <i>et al.</i> , 2013										
* Huanosta-Gutiérrez <i>et al.</i> , 2012										

Las escorias M_{IT} y C_{OB} contienen TiO₂ y altos porcentajes de óxidos de hierro, por lo que las escorias podrían presentar actividad catalítica. Respecto a las fases cristalinas, determinadas por DRx para estas escorias, Mercado (2012) reporta que la escoria M_{IT} contiene óxido de hierro o wustita (FeO) y brucita Mg(OH)₂, mientras que Huanosta *et al.*, (2012) indica para la escoria C_{OB} fayalita Fe₂SiO₂ y magnesioferrita MgFe₂O₄.

De acuerdo a las características antes mencionadas, estas escorias podrían ser un material susceptible de ser utilizado como catalizador en sistemas foto-Fenton heterogéneos. En particular, la escoria C_{OB}, fue utilizada por Huanosta *et al.*, (2012) y Solís *et al.*, (2014) en pruebas de oxidación. Sin embargo no se ha evaluado el desempeño de esta escoria en comparación con otras reportadas, por ejemplo la M_{IT}, que presenta condiciones promisorias para ser utilizada en el sistema Escoria/H₂O₂/luz solar. Adicionalmente; es necesario también evaluar el comportamiento de dicho sistema ante la degradación de un microcontaminante, en términos de la disminución de la toxicidad del agua tratada.

2. METODOLOGÍA

La metodología experimental se dividió en tres etapas principales: 1) caracterización fisicoquímica y óptica de las escorias M_{IT} y C_{OB} , 2) determinación de actividad fotocatalítica de las escorias: producción de radicales $\bullet OH$ por dosimetría con ácido salicílico, utilizando el sistema Escoria- H_2O_2 -luz solar (proceso tipo fotoFenton heterogéneo); 3) pruebas de degradación de DNA: cinéticas de degradación de DNA (determinación de la constante de velocidad de degradación de DNA en la reacción tipo fotoFenton heterogéneo, utilizando la escoria que presentó las mejores características y actividad fotocatalítica), y determinación de la eficiencia real del sistema de oxidación por medio de la evaluación de la toxicidad de la solución de DNA tratada y mineralización del compuesto con diferentes combinaciones de los componentes del sistema Escoria- H_2O_2 -luz solar, al tiempo de mayor degradación del DNA.

2.1. Caracterización fisicoquímica y óptica

Las muestras de las dos escorias evaluadas fueron previamente molidas y tamizadas a tamaños de partícula menores a 37 micras, < malla 400, ya este tamaño estandarizado de malla es el menor que puede encontrarse en el mercado. Posteriormente, para eliminar el material más fino, 15 mL de una suspensión acuosa con 5 g de las muestras de escoria se colocaron en tubos de centrifuga y se centrifugaron a 500 rpm durante 10 min. Al término de este tiempo, los sobrenadantes se decantaron y los sedimentos se resuspendieron nuevamente en agua. La operación se repitió hasta que el agua de lavado tuvo una apariencia clara. Finalmente, las muestras se secaron a 100° C, y se guardaron en recipientes herméticos antes de su uso.

A fin de obtener información para poder estimar el potencial de las escorias (M_{IT} y C_{OB}) como fotocatalizadores en la reacción tipo Fenton asistida con luz solar, se

determinaron sus propiedades texturales, la energía de brecha y su morfología. En la Tabla 2.1 se indican las técnicas analíticas utilizadas en la caracterización.

Tabla 2.1 Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y óptica de las escorias metalúrgicas evaluadas

Características	Técnica analítica	Equipo
Morfología	Electrones retrodispersados	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). JEOL JSM7600F
Propiedades texturales	Adsorción física de N ₂	Bel-Sorp mini II, Bel Japan Inc.
Energía de brecha	Espectroscopia de UV/Vis con reflectancia difusa	Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 500 scan, Varian. En un intervalo de 200 a 2500 nm.

2.2. Determinación de la actividad fotocatalítica de las escorias: producción de radicales •OH por dosimetría con ácido salicílico

La actividad fotocatalítica de las dos escorias en estudio fue evaluada a través de ensayos de producción de radicales •OH y de degradación del dosímetro (ácido salicílico), siguiendo un diseño experimental. Los resultados de estas pruebas y de otras características permitieron determinar la mejor escoria a ser utilizada como fotocatalizador heterogéneo tipo Fenton y para identificar los parámetros de influencia significativa de este proceso. Para la cuantificación de los radicales •OH se utilizó la dosimetría con ácido salicílico (AS), la cual se basa en el principio de hidroxilación aromática del AS (Jen *et al.*, 1998). Así, la concentración de radicales •OH es directamente proporcional a la concentración de subproductos hidroxilados (Figura 2.1).

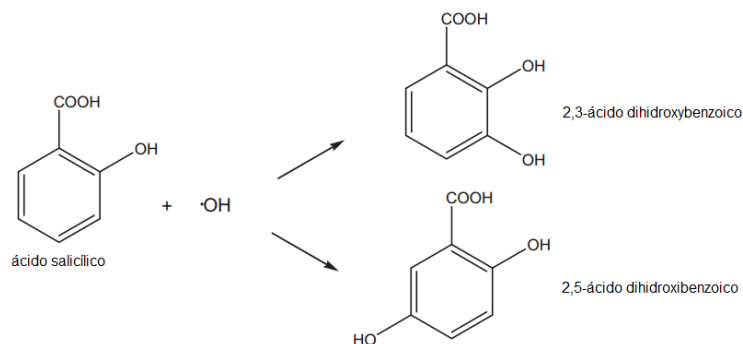


Figura 2.1. Reacción del ácido salicílico con el radical $\cdot\text{OH}$ (Peralta et al., 2014)

2.2.1. Diseño de experimentos: Tamizado de variables

Se utilizó un diseño de experimentos de tipo factorial, que presenta la ventaja no sólo de analizar los efectos principales, sino también sus interacciones (el efecto conjunto o combinado de las variables), es decir, el hecho de que la respuesta a las variaciones de una variable depende del valor de otra variable. Adicionalmente, aunque no sea posible explorar completamente el espacio completo de un sistema, a menudo los resultados obtenidos permiten determinar hacia qué valores se debe dirigir una posterior investigación; y si se necesita una exploración local más completa, estos diseños se pueden ampliar convenientemente (Box et al., 2008).

Con base en el trabajo de Solís (2014), se seleccionaron como factores o variables para este estudio: la dosis de H_2O_2 , dosis de escoria, irradiación y tiempo; los factores de respuesta fueron la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y la degradación del AS. En la Tabla 2.2 se indican los valores de los niveles de cada factor.

Debe mencionarse que las condiciones óptimas reportadas por Solís (2014) para la generación de radicales hidroxilo fueron: 5,697.3 mg/L de escoria, y 4,034 mg/L de H_2O_2 , con una concentración inicial de ácido salicílico de 300 mg/L, intensidad de la lámpara de 500 W/m^2 , y un tiempo de reacción de 20 min. Sin embargo, en el estudio efectuado por Morales (2013), se identificó que el costo más alto en el sistema es la adición de H_2O_2 , por lo que se decidió tomar una región más baja de

H₂O₂, tomando como punto superior 3000mg/L, dicho valor es el que más radicales produjo al evaluar la generación de radicales sólo con H₂O₂ en el estudio de Solís (2014).

Tabla 2.2 Valores codificados y reales de las variables evaluadas en el sistema Escoria-H₂O₂-luz solar (proceso foto-Fenton heterogéneo)

Factor	Nivel		
	-1	0	1
Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	1000	2000	3000
Dosis de escoria (mg/L)	1	2	3
Irradiación (W/m ²)	250	500	750
Tiempo (min)	20	40	60

Por medio del paquete estadístico Statgraphics Centurion (versión XV.I), se elaboró la matriz de experimentos en la que se especifican las condiciones experimentales para cada una de las 17 pruebas (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 Matriz del diseño de experimentos con los valores codificados y reales

NE	Dosis escoria	Dosis H ₂ O ₂	Irradiación	Tiempo	Dosis escoria (mg/L)	Dosis H ₂ O ₂ (mg/L)	Irradiación (W)	Tiempo (min)
1	0	0	0	0	2	2000	500	40
2	1	1	-1	-1	3	3000	250	20
3	0	0	0	0	2	2000	500	40
4	-1	-1	-1	1	1	1000	250	60
5	-1	1	-1	-1	1	3000	250	20
6	0	0	0	0	2	2000	500	40
7	1	-1	-1	-1	3	1000	250	20
8	0	0	0	0	2	2000	500	40
9	1	1	-1	1	3	3000	250	60
10	1	-1	-1	1	3	1000	250	60
11	1	-1	1	-1	3	1000	750	20
12	-1	1	1	-1	1	3000	750	20
13	-1	-1	1	1	1	1000	750	60
14	0	0	0	0	2	2000	500	40
15	1	-1	1	1	3	1000	750	60
16	-1	-1	1	-1	1	1000	750	20
17	-1	-1	-1	-1	1	1000	250	20
18	-1	1	-1	1	1	3000	250	60
19	-1	1	1	1	1	3000	750	60
20	1	1	1	-1	3	3000	750	20
21	1	1	1	1	3	3000	750	60

2.2.2. Sistema experimental

Las pruebas de dosimetría con ácido salicílico (AS) y degradación del DNA, y las cinéticas de degradación del DNA se realizaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL, colocados dentro de una cámara de un simulador de emisión de luz solar (SUNTEST CPS+ ATLAS). Este equipo cuenta con una lámpara de luz arco de Xe filtrada y calibrada de 300 a 800 nm, así como de un sistema de enfriamiento por aire (Figura 2.2). La lámpara de xenón emite 5–6% de los fotones entre 290 y 400 nm. El perfil de los fotones emitidos entre 400 y 800 nm a una intensidad de luz de 500 W/m^2 simula el espectro solar, correspondiente al 50% de la intensidad luminosa de la radiación solar del mediodía ecuatorial (Yuranova *et al.*, 2006). Los matraces o reactores se agitaron durante la realización de los experimentos (250 rpm), y la temperatura promedio en todos ellos fue de $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

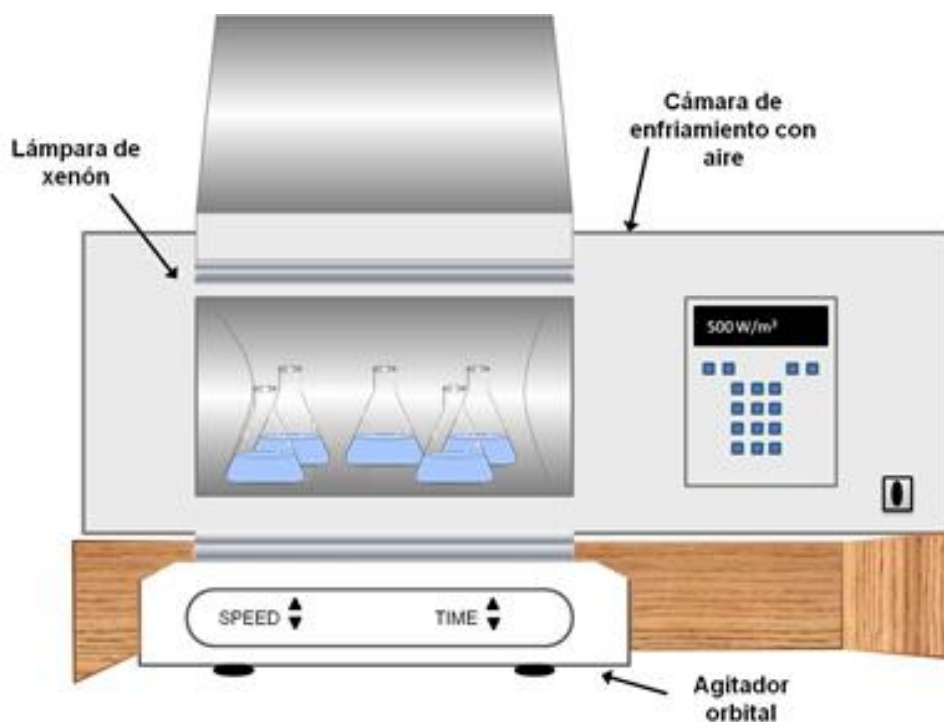


Figura 2.2. Sistema de reacción

2.2.3. Métodos experimentales y analíticos de compuestos orgánicos

2.2.3.1. *Determinación de la actividad fotocatalítica de las escorias:
producción de radicales $\bullet\text{OH}$ por dosimetría con ácido salicílico (AS)*

Para determinar la actividad fotocatalítica de las escorias vía dosimetría con AS se siguió el siguiente procedimiento:

1. Preparación de las soluciones de AS (marca Sigma–Aldrich, grado ACS) (concentración de 500 mg/L, según el diseño experimental) en agua MilliQ (pH~ 5.5, conductividad $\sim 18 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$).
2. Ajuste de pH=6 de las soluciones de AS, con soluciones de H_2SO_4 (0.1M) e NaOH (0.1 M).
3. Adición de una cantidad de escoria (dosis determinada por el diseño experimental) en 130 mL de solución de AS.
4. Colocación del reactor conteniendo la suspensión en el interior del simulador de luz solar.
5. Agitación de la suspensión para su homogenización (250 rpm durante 1 min).
6. Adición de la dosis de la solución de H_2O_2 , determinada por el diseño experimental. La concentración de la solución utilizada de peróxido de hidrógeno ($\sim 30\%$ en peso, J.T. Baker) se verificó antes de iniciar las pruebas, empleando el método iodométrico (APHA-AWWA-WPCF, 1992, Anexo D).
7. Irradiación de la mezcla de reacción (intensidad y tiempo de acuerdo al diseño experimental).
8. Cuantificación por cromatografía líquida de alta resolución de los subproductos hidroxilados, al final de la prueba.

2.2.3.2. *Cuantificación de los subproductos hidroxilados del AS*

Los derivados hidroxilados se cuantificaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo Agilent 1100 utilizando una columna ACE 5 C18-Ar (fenil) de 150 x 4.6 mm o equivalente y acoplado a un detector de arreglo de fotodiodos; λ_1 : 236 nm para el ácido salicílico (AS) y para el 2,5-dHBA y λ_2 : 246 nm para detectar el 2,3 d-HBA. La fase móvil empleada para el análisis del ácido salicílico y sus productos hidroxilados fue metanol:acetonitrilo:ácido fosfórico (0.1%) 10:8:82 (v/v). El volumen de inyección de la muestra a analizar fue de 30 μ L y y una velocidad de flujo programada. Los estándares del ácido salicílico (99% de pureza), del 2,3 ácido dihidroxibenzoico (99% pureza) y del 2,5 ácido dihidroxibenzoico (98%), que se emplearon para la elaborar la curva de calibración, fueron marca Sigma-Aldrich. El metanol, acetonitrilo, ácido fosfórico y el agua fueron grado HPLC, fueron de la marca Sigma-Aldrich.

2.3. Pruebas de degradación de DNa

2.3.1. Cinéticas de degradación de DNa

Con base en los resultados de caracterización y de actividad fotocatalítica o producción de radicales y degradación de AS, se seleccionó la mejor escoria para realizar las cinéticas de DNa y determinar la constante de velocidad de reacción de la degradación de diclofenaco, mediante el sistema escoria-H₂O₂-luz solar.

Las condiciones experimentales aplicadas en estas pruebas fueron las reportadas por Venegas (2013) como las mejores para la degradación de diclofenaco por un sistema tipo Fenton en el que se empleó un nanocatalizador de hierro soportado en zeolita ZSM5. Estas condiciones fueron: dosis de H₂O₂ de 180 mg/L, relación másica Fe/H₂O₂ de 1:18 e intensidad de luz de 500 W/m²; para dos concentraciones iniciales de DNa de 30 y 120 mg/L.

Con el fin de determinar la aportación individual o combinada en las cinéticas de degradación del DNA de los tres componentes del sistema de oxidación evaluado, se realizaron con los siguientes sistemas indicados en la Tabla 2.4.

Las pruebas cinéticas de degradación del DNA para cada uno de estos siete procesos se realizaron utilizando el sistema descrito en la sección 2.2.2, bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura. En el caso de los procesos evaluados en fase oscura la lámpara del equipo permaneció apagada.

Tabla 2.4 Procesos evaluados en la degradación de DNA

Proceso	Componente o combinación	Proceso
1	Luz solar	fotólisis
2	H ₂ O ₂	oxidación química
3	Escoria	adsorción
4	H ₂ O ₂ -Escoria	tipo Fenton heterogéneo
5	H ₂ O ₂ -Luz solar	POA
6	Escoria-Luz solar	fotocatálisis
7	H ₂ O ₂ -Escoria- Luz solar	tipo fotoFenton heterogéneo

Para todas las pruebas realizadas, se recolectaron dos muestras de 1.5 mL cada una, a distintos intervalos de tiempo (0, 20, 40, 60, 90, 120 y 150 minutos). Posteriormente, las muestras fueron filtradas sobre membranas de celulosa de 0.45 µm para determinar la concentración de DNA por HPLC.

2.3.1.1. Cuantificación de DNA

Para determinar la concentración del fármaco, se utilizó el método de cuantificación por HPLC acoplada a un detector de fotodiodos, en un equipo Agilent 1100. El volumen inyectado de muestra analizada fue de 50 µL. La elución y separación de los compuestos de la muestra se realizó en una columna C18-Ar ACE 150X4.5 mm, mediante una fase móvil de acetonitrilo-ácido fosfórico (0.1%), 70:30 (v/v) alimentada a un flujo de 1.0 mL/min. La detección del DNA (Sigma-Aldrich >99%)

se realizó a una longitud de onda de 275 nm. La cuantificación se efectuó con base en una curva de calibración, la cual presentó un límite de detección de 0.1 mg/L.

2.3.2. Determinación de la eficiencia real del sistema de oxidación de DNa

Una vez determinado el tiempo en el cual la concentración de DNa no era detectable por HPLC, se replicó el experimento con el fin de evaluar la efectividad real del tratamiento en términos de toxicidad del efluente tratado, expresada como LD₂₀, LD₅₀ y LD₈₀ (*lethal dose*, dosis letal para matar al 20, 50 y 80% de la población).

Para ello, además de corroborar la concentración de DNa por HPLC según el procedimiento descrito en el apartado 2.31, también se midió la concentración de TOC, para calcular el % de mineralización alcanzado y se determinó el color de la muestra con el espectrofotómetro DR/4000 Hach (método 8025).

2.3.2.1. Evaluación de la toxicidad

Para comparar el efecto de cada tratamiento sobre la toxicidad de la disolución inicial, se midió el nivel de toxicidad de la disolución inicial y los efluentes que presentaron una concentración final de DNa no detectable (<0.1 mg/L), siguiendo el procedimiento ISO 11348-3:1998, *Determinación del efecto inhibitor de muestras de agua sobre la luminiscencia de Vibrio fischeri* (ensayo de bacterias luminiscentes), utilizando un equipo LUMISTox 300 marca Hach el cual cuenta con una incubadora LUMISTherm.

El método se basa en la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*, estas bacterias marinas emiten luz de forma natural gracias a una enzima, la luciferasa bacteriana. La producción de luz es directamente proporcional al estado metabólico de la célula y cualquier inhibición de la actividad celular se refleja en un decrecimiento de la bioluminiscencia. El porcentaje de inhibición se determina

comparando la respuesta dada por una solución de control, en medio salino, con la correspondiente a la muestra después de añadir la sustancia a evaluar (Candela, 2007).

2.3.2.2. Cuantificación de COT

Con el objetivo de observar el nivel de mineralización, es decir, la transformación del diclofenaco a CO₂ y los subproductos de oxidación, se midió la concentración de COT siguiendo el método estandarizado 5310B (APHA-AWWA-WPCF, 1992) con el analizador de COT, marca Shimadzu, modelo: TOC-V CSN. Las muestras se acidificaron y se preservaron en refrigeración a 4°C hasta su análisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica y óptica de las escorias

En las micrografías 3.1a y 3.1c se muestran partículas de las escorias M_{IT} y C_{OB} respectivamente, con rugosidades distintas; en las partículas de la escoria M_{IT} la molienda parece haber fracturado la partícula, generando poros grandes sin geometría aparente; en contraste, en la escoria C_{OB} se aprecian canales con trazos paralelos. En ambos casos se observa que existen zonas lisas que no fueron afectadas por la molienda (Fig. 3.1b y 3.1d), y los tamaños de partícula no son uniformes.

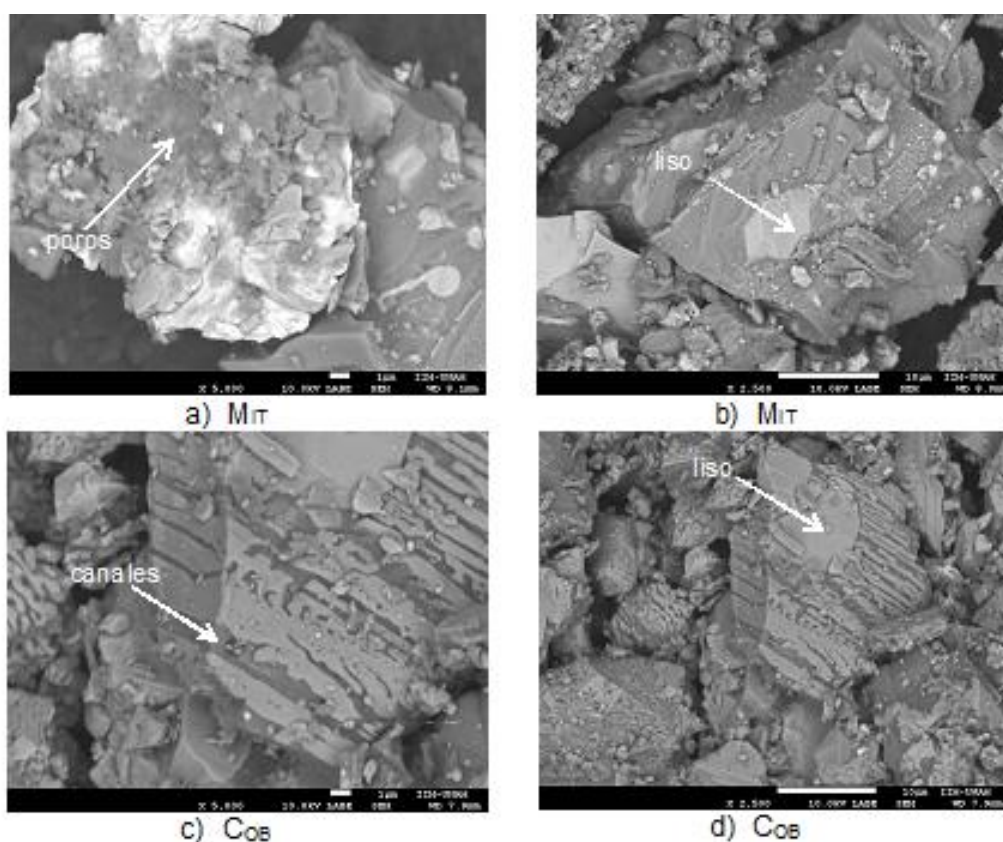


Figura 3.1. Micrografías capturadas con detector LAGE (Low-Angle Backscattered Electron Detector, detector de electrones retrodispersados de ángulo bajo) por SEM (Scanning Electron Microscope, microscopía electrónica de barrido) con electrones

retrodispersados. a) y c) partículas de escoria capturadas a una magnificación de 5000X, y b) y d) capturadas a una magnificación de 2500X.

Las propiedades texturales de ambas escorias se resumen en la Tabla 3.1, en la que se aprecia que el área superficial de la escoria M_{IT} es 2.4 veces menor que la de la escoria C_{OB}; sin embargo, ambos datos son inferiores a los reportados para otras escorias metalúrgicas (16 m²/g) (Huanosta *et al.*, 2012) y otros minerales como la goethita (195-215 m²/g) (Ortíz de la Plata *et al.*, 2008), que se utilizaron como catalizadores tipo Fenton., por lo que las escorias evaluadas podrían estar en desventaja respecto a otros catalizadores, ya que la actividad catalítica está directamente relacionada con el área superficial (Garrido-Ramírez, 2010).

Tabla 3.1. Características texturales de las escorias M_{IT} y C_{OB}

Parámetro	M _{IT}	C _{OB}
Área superficial (m ² /g) (n=2)	0.341 ±0.077	0.805 ± 0.046
Volumen de poro (cm ³ /g) (n=2)	0.011 ±0.001	0.006 ± 0.000
Diámetro de poro (nm) (n=2)	144.12 ± 46.867	30.713 ± 1.248

Los valores de energía de brecha determinados para las escorias fueron de 2.85 y 2.50 eV para M_{IT} y C_{OB} respectivamente; estos valores son cercanos a las energías de activación de las fases mineralógicas de los óxidos metálicos presentes en las escorias (Tabla 3.2). Las variaciones de estos datos pueden atribuirse a la mezcla de óxidos y silicatos en las escorias; sin embargo, la energía de activación de ambas escorias es inferior al valor publicado (3.2 eV) para TiO₂ (Foster *et al.*, 2011).

Dichos valores de la energía de brecha permiten activar al fotocatalizador en un intervalo de longitudes de onda de 435 a 496 nm para M_{IT} y C_{OB} respectivamente, lo que permitiría aprovechar el espectro visible de la luz solar para su activación, y el cual representa el 46% del total de la energía del sol (Casbeer *et al.*, 2012).

Tabla 3.2. Energías de activación de las fases mineralógicas presentes en las escorias MIT y COB

Fase mineralógica		Energía de Brecha (eV)	Referencia
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.0	Browker <i>et al.</i> , 2012
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	7.7-8.3	Pishtshev <i>et al.</i> , 2014
Fayalita	Fe_2SiO_4	2.52	Stackhouse <i>et al.</i> , 2010
Magnesioferrita	MgFe_2O_4	2.18	Casbeer <i>et al.</i> , 2012

3.2. Determinación de la actividad fotocatalítica

Los resultados de las pruebas de dosimetría con AS para cuantificar a diferentes condiciones de operación del sistema la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y la concentración residual de AS empleando las dos escorias evaluadas como fotocatalizadores tipo Fenton, se indican en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales y valores de las variables de respuestas

NE	Dosis escoria (mg/L)	Dosis H_2O_2 (mg/L)	Irradiación (W)	Tiempo (min)	COB			MIT		
					$\bullet\text{OH}$ (mmol/L)	AS (mmol/L)	Degradación AS (%)	$\bullet\text{OH}$ (mmol/L)	AS (mmol/L)	Degradación AS (%)
1	2	2000	500	40	0.2	0.0	100.0	0.0	2.3	33.1
2	3	3000	250	20	0.8	0.4	88.4	0.0	2.6	21.9
3	2	2000	500	40	0.2	0.0	100.0	0.0	2.7	20.1
4	1	1000	250	60	0.8	0.2	92.9	0.0	3.0	9.7
5	1	3000	250	20	1.0	0.7	80.3	0.0	2.9	13.3
6	2	2000	500	40	0.4	0.0	100.0	0.0	2.7	19.8
7	3	1000	250	20	0.9	1.3	62.7	0.0	3.0	12.3
8	2	2000	500	40	0.1	0.0	100.0	0.0	2.7	19.7
9	3	3000	250	60	0.0	0.0	100.0	0.0	2.6	21.8
10	3	1000	250	60	0.8	0.2	92.9	0.0	3.0	11.2
11	3	1000	750	20	1.0	0.6	81.2	0.0	2.7	18.4
12	1	3000	750	20	0.8	0.1	95.8	0.0	2.7	20.3
13	1	1000	750	60	0.2	0.0	100.0	0.0	2.7	17.3
14	2	2000	500	40	0.4	0.0	100.0	0.0	2.7	19.5
15	3	1000	750	60	0.0	0.0	100.0	0.0	2.8	17.3
16	1	1000	750	20	1.0	1.3	61.4	1.3	3.0	11.4
17	1	1000	250	20	0.8	1.4	58.3	0.0	3.1	8.4
18	1	3000	250	60	0.1	0.0	99.0	0.0	2.8	18.1
19	1	3000	750	60	1.0	1.0	71.6	0.0	2.3	33.1
20	3	3000	750	20	0.1	0.0	100.0	0.0	2.5	25.4
21	3	3000	750	60	0.0	0.0	100.0	0.0	2.4	29.5

En la Figura 3.2 se compara el desempeño de la escoria C_{OB} (barras color azul) y M_{IT} (barras color verde), donde se puede apreciar que la escoria C_{OB} , en la mayor parte de las condiciones ensayadas produce radicales, en cambio la escoria M_{IT} sólo en tres condiciones los genera; este fenómeno podría atribuirse a que la energía de banda en la escoria C_{OB} es menor a la de la escoria M_{IT} , por lo que bajo las condiciones experimentales, la escoria C_{OB} se ve favorecida.

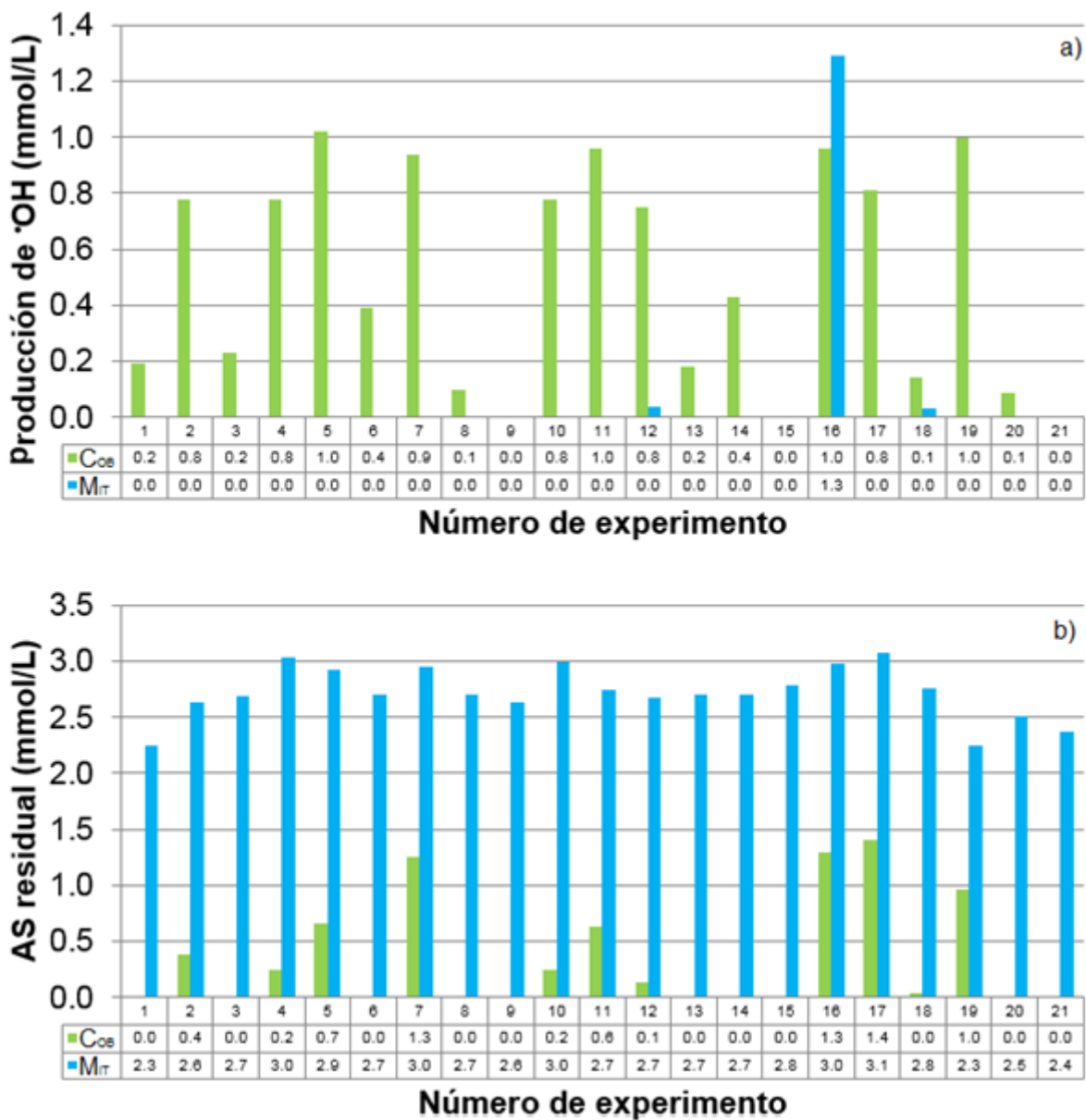
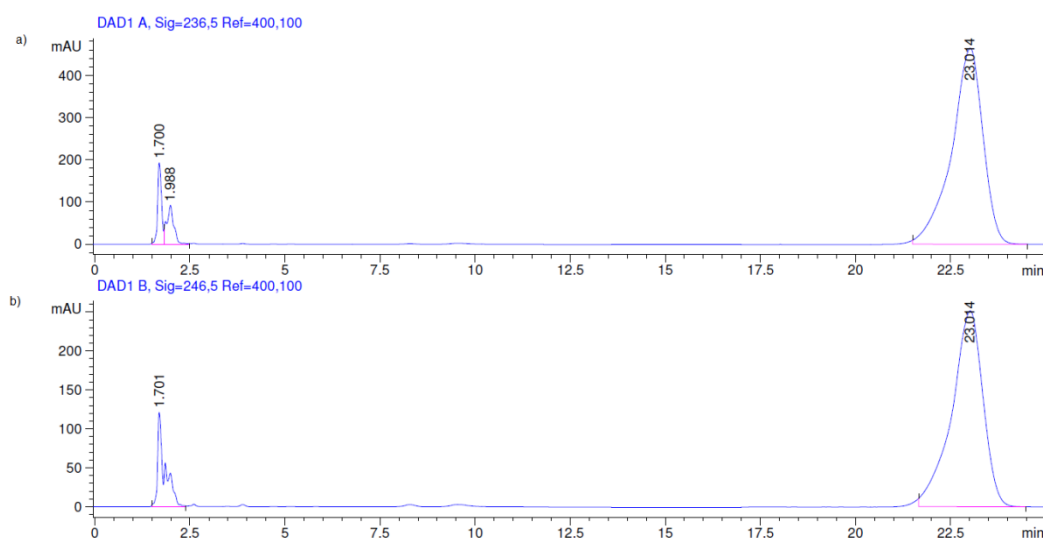


Figura 3.2 a) Producción de $\cdot OH$ Y b) Concentración residual de AS, según el diseño experimental con las escorias C_{OB} y M_{IT}

Por otra parte, si se compara el desempeño de las escorias en función de la concentración residual del AS se observa que la escoria M_{IT}, alcanzó degradaciones de AS en un intervalo de 8.42 a 33.11%; y al emplear la escoria C_{OB} en 10 de los 21 experimentos realizados la concentración de AS fue menor a 0.1 ng/L (límite de detección por HPLC), en otros 6 experimentos se obtuvo una remoción que rebasa el 80%, y en el peor resultado obtenido (experimento 17), la degradación del AS fue de 58.3%, lo que corrobora la mayor actividad catalítica de la escoria C_{OB}.

Obsérvese que pese a que en algunos experimentos no se evidencia la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, sí existe una disminución de la concentración inicial de AS (3.4 mmol/L), esto se debe a la formación de otras especies que no fueron cuantificadas. En la Figura 3.3 se muestran los cromatogramas del experimento 15, en el cual ninguna de las escorias produjo radicales, y la escoria C_{OB} degradó en su totalidad al dosímetro. Dichas especies generadas podrían suponer una ruta de degradación del AS donde además del radical $\cdot\text{OH}$ intervengan otras especies reactivas (Morales *et al.*, 2013), o que las especies que se encuentran en los cromatogramas sean producto de la degradación del 2,3-DHBA y 2,5-DHBA como se indica en la Figura 3.4 (Scheck y Frimmel, 1995; Rabaoui y Allagui, 2012).



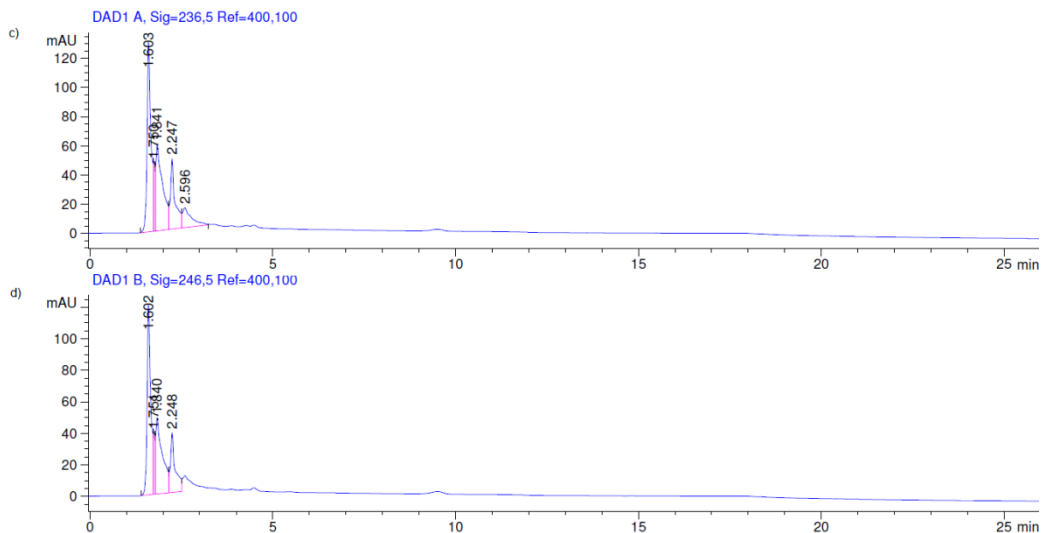


Figura 3.3 Cromatogramas del experimento 15, a) y b) escoria M_{IT} , y b) y c) escorias C_{OB} .

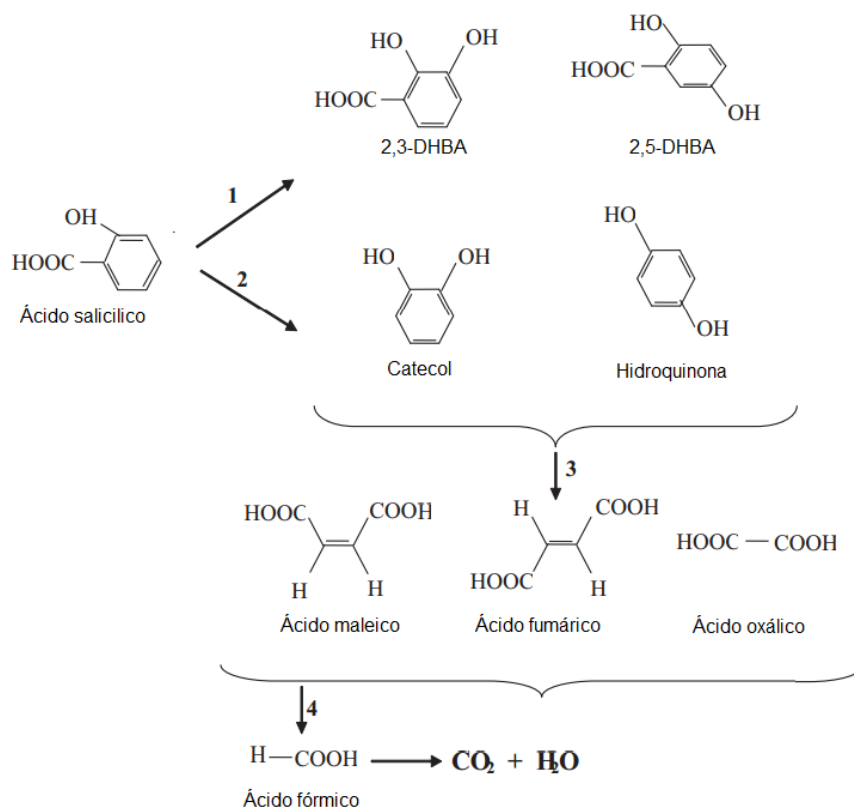


Figura 3.4 Mecanismo de degradación del ácido salicílico (Rabaoui y Allagui, 2012)

Los resultados del diseño de experimentos se analizaron con el Software Statgraphics Centurion XVI. En los diagramas de Pareto ($\alpha = 95\%$), se observa que la casi nula producción de $\cdot\text{OH}$ con la escoria M_{IT} no permite identificar las variables que tienen un efecto significativo en el proceso, en cambio para la escoria C_{OB} , el tiempo de reacción es una variable de influencia significativa (nivel de confianza = 95%) sobre la producción de $\cdot\text{OH}$ (Figura 3.5).

En la degradación del dosímetro, para la escoria M_{IT} , se observa que la dosis de H_2O_2 y el nivel de irradiación influyen la degradación del AS, siendo favorecida cuando se utilizan los niveles altos de estas variables. Por otra parte, cuando se utiliza la escoria C_{OB} , las variables significativas fueron el tiempo y la interacción dosis de H_2O_2 -tiempo.

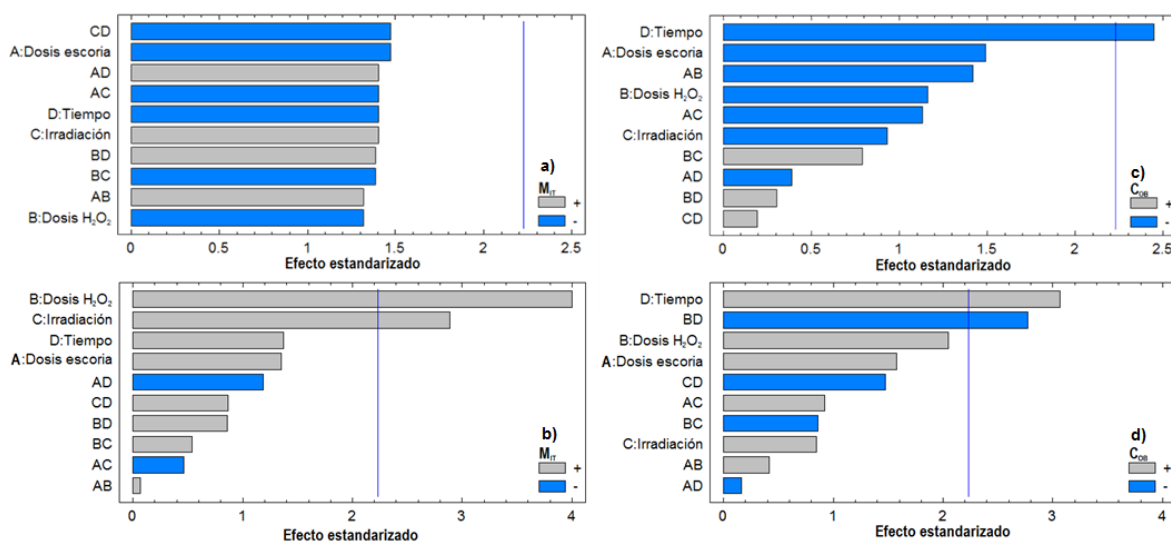


Figura 3.5 Diagrama de Pareto para la producción de $\cdot\text{OH}$ con la escoria a) M_{IT} y b) C_{OB} , y la degradación de AS con la escoria c) M_{IT} y d) C_{OB} .

En Figura 3.6 se ilustran las tendencias de las variables evaluadas, donde se observa que de forma general, que cuando ocurre un incremento el porcentaje de degradación de AS, se disminuye la producción de $\cdot\text{OH}$. También se observa que las respuestas tanto en la producción de $\cdot\text{OH}$ como en la degradación de AS en la escoria M_{IT} es menor que la respuesta producida por la escoria C_{OB} .

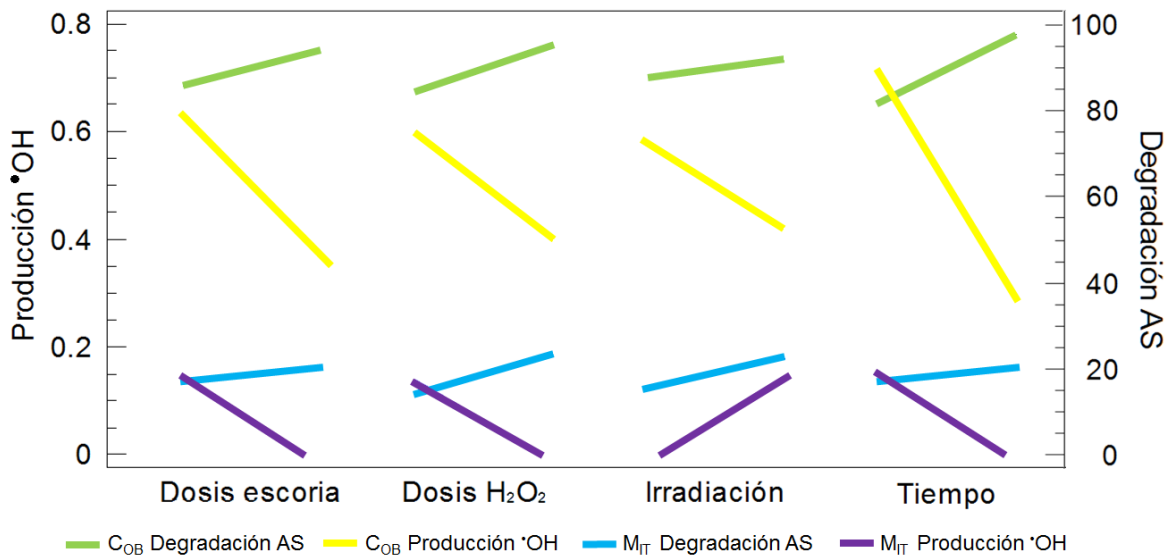


Figura 3.6 Diagrama de efectos principales para la producción de $\cdot OH$ y la degradación de AS con las escorias M_{IT} y C_{OB} .

Así, a pesar de que en la Figura 3.6 no se observa un punto de inflexión que indique los puntos máximos o mínimos de las respuestas evaluadas, tanto las gráficas de barras, como el diagrama de efectos principales muestran que la escoria C_{OB} tiene una mayor producción de radicales y degrada en un mayor porcentaje al dosímetro; esto concuerda con lo esperado a partir de la caracterización de las escorias, donde la energía de brecha (menor en la escoria C_{OB} respecto a la M_{IT}) y el mayor contenido de Fe en fases mineralógicas más fotoactivas en la escoria C_{OB} , lo que justifica el uso de esta escoria como fotocatalizador para la degradación de diclofenaco sódico en un sistema tipo Fenton asitido con luz solar, en la etapa siguiente de la investigación.

3.3. Pruebas de degradación de DNA

3.3.1. Cinéticas de degradación de DNA

Los resultados de las pruebas de degradación de DNA con la escoria $\text{COB-H}_2\text{O}_2$ se agruparon en cuatro categorías, de forma tal que se pueda comparar el desempeño de los sistemas iluminados (Figura 3.7a y 3.7c) y no iluminados (Figura 3.7b y 3.7d), y a concentraciones iniciales de 30 y 120 mg/L respectivamente. En la Figura 3.7, se muestran las variaciones de las concentraciones de DNA en cada grupo mencionado.

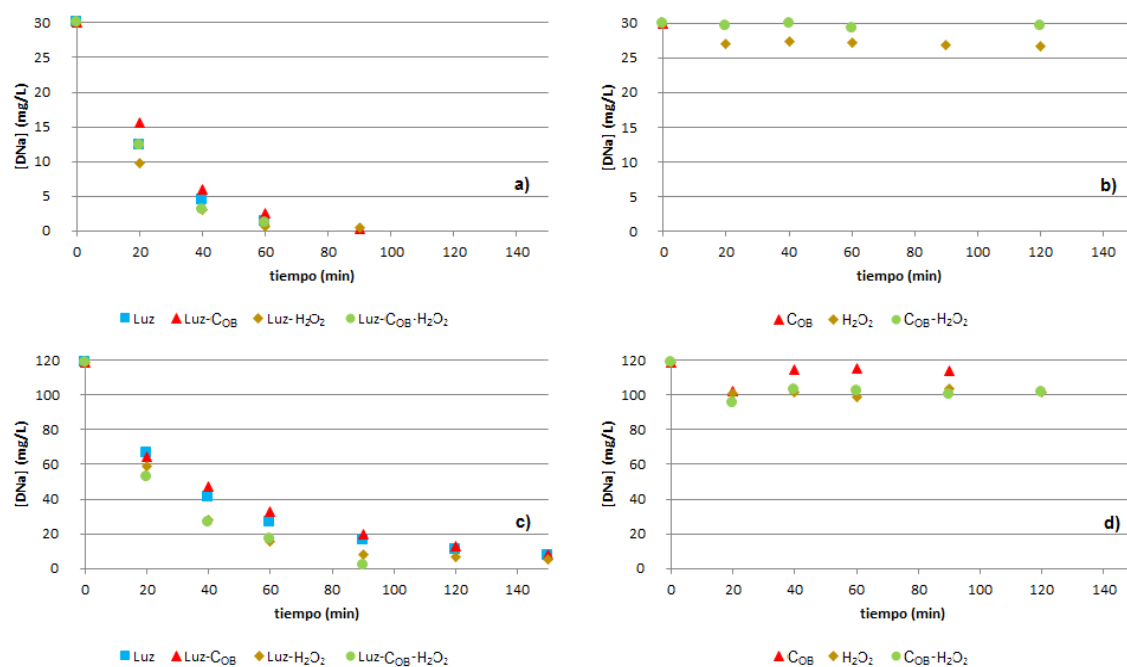


Figura 3.7 Cinéticas de degradación de DNA con los diferentes procesos evaluados: a) y b) concentración inicial de DNA= 30 mg/L, c) y d) concentración inicial de DNA= 120 mg/L

En los sistemas no iluminados o en fase oscura, para ninguna de las concentraciones estudiadas de DNA, se observó una disminución en la concentración mayor al 10 por ciento de la concentración inicial. En cambio, todos los sistemas iluminados alcanzan una degradación completa a los 90 min de

reacción, con una concentración inicial de DNA = 30 mg/L, sin una diferencia significativa entre los diferentes sistemas de oxidación. En cambio, para ese mismo tiempo de reacción, cuando se aumenta la concentración inicial a 120 mg/L, únicamente para el sistema $C_{OB}-H_2O_2-Luz$, la concentración del DNA se reduce por debajo del límite de detección (0.1 mg/L); en comparación con los sistemas individuales ($luz-C_{OB}$, luz , $luz-H_2O_2$), donde aún después de 150 min de reacción, produjeron efluentes con concentraciones residuales de 8.2, 7.1 y 5.1 mg/L respectivamente.

El efecto de la concentración inicial de diclofenaco en su degradación, es una variable que en los reportes consultados, solo se ha evaluado en el trabajo de Venegas (2013), en el resto de los estudios las concentraciones reportadas no superan los 50 mg/L, lo cual puede estar relacionado con el interés de enfocar la investigación a las concentraciones ambientales del fármaco, o del grupo de antiinflamatorios. Las diferencias en los valores de degradación del diclofenaco con los sistemas evaluados, pone en evidencia que bajo las condiciones ensayadas, la producción de radicales en cantidades suficientes para la transformación química del diclofenaco solo se obtuvo con el sistema completo ($C_{OB}-H_2O_2-Luz$) después de 90 min de reacción. El orden de los sistemas evaluados, mayor a menor porcentaje de degradación, para una concentración inicial de 120 mg/L a 90 min de reacción es el siguiente: $C_{OB}-H_2O_2-Luz$ (99%) > H_2O_2-Luz (93%) > Luz (87) > C_{OB} (84), lo anterior pone en evidencia que la presencia de dos catalizadores (Luz y C_{OB}) incrementaron significativamente la degradación del diclofenaco, haciendo más eficiente el proceso.

Los resultados de la degradación del DNA fueron ajustados a un modelo cinético de pseudoprimer orden, cuyas constantes de velocidad aparente para $C_0=30$ mg/L y $C_0=120$ mg/L están indicadas en la Tabla 3.4. Los resultados de las investigaciones de Venegas (2013) y Martínez *et al.*, (2011) también se ajustan este modelo.

La constante de velocidad de degradación de DNA obtenida con el sistema Luz-C_{OB}-H₂O₂ ([DNA]₀ = 30 mg/L 100% degradación a 90min) fue 12% superior al sistema reportado por Venegas (2013) ([DNA]₀ = 30 mg/L 100% degradación a 120min), bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando un catalizador Fe-ZSM5 cuyo contenido de hierro es 98 veces menor (0.368 % m/m) que el de la escoria C_{OB} (36.02% m/m). La mejora en la velocidad de reacción puede estar relacionada con un mejor valor de la energía de activación que presenta las escorias C_{OB} (2.5 eV) respecto al reportado para el catalizador Fe-ZSM5 (3.9 eV) (Venegas, 2013).

Tabla 3.4. Constantes aparentes de velocidad de degradación de DNA calculadas para distintos procesos fotoasistidos

Referencia	Condiciones	K _{app} (min ⁻¹) de cada sistema			
		Luz	Luz-Catalizador	Luz-H ₂ O ₂	Luz-Catalizador-H ₂ O ₂
Este trabajo	C _{OB} [DNA] = 30 mg/L [H ₂ O ₂] = 180 mg/L Fe/H ₂ O ₂ (w/w) = 1:18 λ = 500W/m ² pH=7	0.019	0.017	0.021	0.046
	C _{OB} [DNA] = 120 mg/L [H ₂ O ₂] = 180 mg/L Fe/H ₂ O ₂ (w/w) = 1:18 λ = 500W/m ² pH=7	0.052	0.052	0.049	0.057
Venegas (2013)	Fe-ZSM5 [DNA] = 30 mg/L [H ₂ O ₂] = 180 mg/L Fe/H ₂ O ₂ (w/w) = 1:18 λ = 500W/m ² pH=7	0.024	0.027	0.031	0.041
Martínez <i>et al.</i> , (2011)	[P25]=1.0 g/L [DNA] = 8 mg/L pH = 6 lampara Hg	-	0.0066x10 ⁻⁴	-	-
	[P25]=1.0 g/L [DNA] = 8 mg/L [H ₂ O ₂] = 5 mM (mg/L) pH = 6 lampara Hg	-	-	-	0.477 x10 ⁻⁴

La velocidad de reacción de los sistemas luz-C_{OB}, luz y Luz-H₂O₂ presentan constantes con valores cercanos, que al compararse con el sistema Luz-C_{OB}-H₂O₂

($k_{app} = 0.046 \text{ min}^{-1}$), éste último las supera en 63, 59 y 54% respectivamente, por lo que es evidente la mejora en la velocidad de reacción al utilizar el sistema completo. Por otra parte, al comparar las constantes de velocidad Luz-COB-H₂O₂, cuando se varía la concentración inicial de DNA de 30 a 120 mg/L ($[DNA]_0 = 120 \text{ mg/L}$ 98% degradación a 150 min), se observa que la constante de velocidad incrementa 24%, lo que podría suponer que la capacidad de oxidación del sistema no está siendo aprovechada en su totalidad.

Adicionalmente, al comparar las constantes del sistema luz-catalizador y luz-catalizador-H₂O₂, se observa que los sistemas utilizando la escoria COB como catalizador superan a los sistemas que utilizan TiO₂ con y sin la adición de H₂O₂, mostrando que un residuo industrial puede competir con un fotocatalizador comercial.

3.3.2. Determinación de la eficiencia real del sistema de oxidación de DNA

La Figura 3.8 presenta los resultados de toxicidad o porcentaje de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* para una disolución de DNA de 30 mg/L y para los efluentes producidos por los sistemas Luz, Luz-COB, Luz-H₂O₂, Luz-COB-H₂O₂. Se observa, que para los sistemas Luz-COB-H₂O₂ ($LD_{50} = 9.3$) y H₂O₂-Luz ($LD_{50} = 18.3$), los efluentes son más tóxicos que la disolución de DNA (30 mg/L) ($LD_{50} = 50$), mientras que los sistemas en los cuales no hay presencia de H₂O₂, existe una disminución de la toxicidad respecto a la disolución de DNA (30 mg/L).

Oller *et al.* (2011) indican que en algunos casos la toxicidad de los efluentes tratados por POA aumenta a un máximo durante la formación de intermediarios tóxicos, cuya toxicidad se modificará respecto a la degradación de estos. Este argumento lo comparten Diniz *et al.*, (2015), quienes comentan al respecto del incremento en la toxicidad de los productos de la degradación de DNA por fotólisis, que probablemente se necesite mayor tiempo de irradiación para asegurar que los

productos sean totalmente degradados o transformados a moléculas menos tóxicas que las originales.

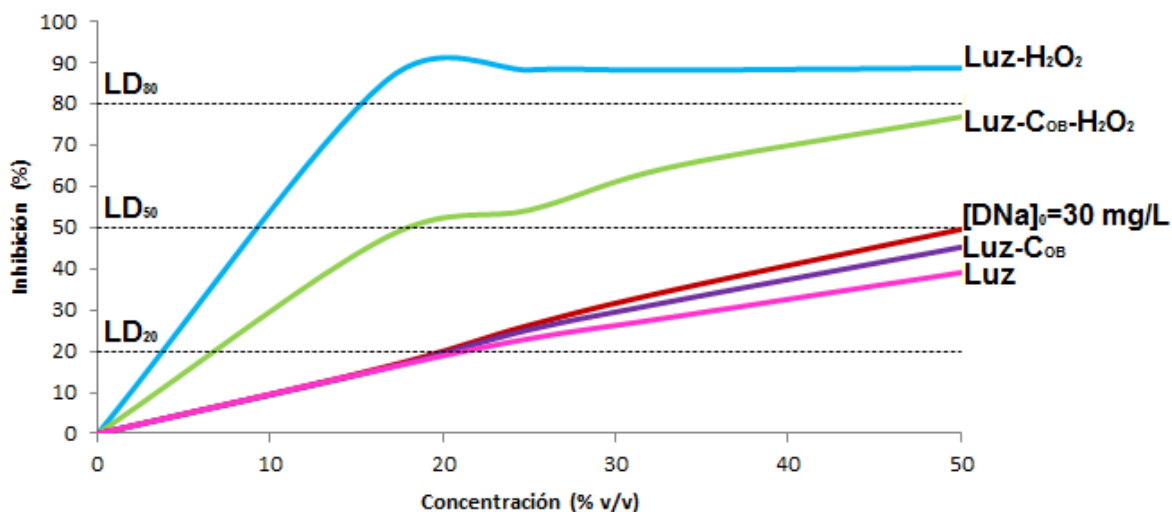


Figura 3.8 Porcentajes de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*

Los resultados de las pruebas de toxicidad, se pueden correlacionar con los datos de color (subproductos) y de Carbono Orgánico Total o COT (productos finales o grado de mineralización del diclofenaco) y se indican en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Características de los efluentes obtenidos después de tratamiento con diferentes componentes individuales y combinaciones del sistema Luz-M_{IT}-H₂O₂

Parámetros	DNa 30 mg/L	Luz	Escoria-Luz	H ₂ O ₂ -Luz	Escorias-H ₂ O ₂ -Luz
[DNa] (mg/L)	30.4	0.0	0.0	0.0	0.0
COT (mg/L)	15.90	15.23	15.78	13.27	6.80
Mineralización (%)	0.00	4.21	0.75	16.54	57.23
Color (UPtCo)	0	297	476	344	88
LD ₂₀ (% v/v)	19.8	20.0	20.0	3.8	6.9
LD ₅₀ (% v/v)	50	ND	ND	9.3	18.3-
LD ₈₀ (% v/v)	ND	ND	ND	15.2	ND

ND: No determinado

Se observa que cada una de las muestras tratadas al tiempo de la evaluación (90 min) la concentración de DNA no es detectable, sin embargo, de acuerdo a la concentración de COT, aún hay compuestos orgánicos presentes en la muestra, de tal forma que se evidencian porcentajes de mineralización desde 0.75% hasta 57% y de incremento del color (de cero aumenta entre 88 a 476 UPtCo). De acuerdo a esto, el sistema más efectivo es el Luz-COB -H₂O₂-, seguido de los sistemas H₂O₂-Luz, Luz, y Luz-COB Escoria-, los cuales mineralizan respectivamente 3.5, 14 y 77 veces menos que el sistema completo.

Respecto al incremento del color, este mismo comportamiento fue observado por Pérez-Estrada *et al.*, (2005) en la degradación del DNA por el proceso Foto-Fenton, y lo atribuyeron a la formación de estructuras carbazólicas, y dímeros, al respecto de la formación de estructuras carbazólicas también mencionan la formación de mieloperoxidasa (MPO), o activados neutrófilos, asociados con la hepatotoxicidad del DNA.

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

En este trabajo se determinó la eficiencia del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton (POA TF) con el sistema escoria metalúrgica-H₂O₂-luz solar, en términos de la constante de velocidad de degradación del diclofenaco y de la toxicidad del efluente. A continuación se presentan las conclusiones de cada objetivo específico de la investigación.

Se determinó que la escoria C_{OB} fue la mejor para ser aplicada en la degradación de diclofenaco por el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con el sistema escoria-H₂O₂-luz solar debido a que en la mayoría de los casos presentó una mayor producción de radicales ·OH, y un porcentaje de degradación de AS superior a la M_{IT}.

El tiempo fue la única variable de influencia significativa ($\alpha=0.05$) de la actividad fotocatalítica del sistema escoria metalúrgica-H₂O₂-luz solar, para la producción de radicales ·OH para la escoria C_{OB}; y para la degradación del dosímetro fue el tiempo y la combinación del tiempo-dosis de H₂O₂, para la misma escoria, en contraste para la escoria M_{IT} solo la irradiación fue significativa en la degradación del dosímetro.

Con base en la constante de velocidad de degradación del diclofenaco, el sistema escoria-H₂O₂-luz tiene un mejor desempeño que cada uno de los componentes individuales del sistema y las combinaciones de dos componentes.

De acuerdo a la comparación de los valores de toxicidad de los efluentes evaluados, sólo los sistemas luz y luz-escoria produjeron efluentes con una toxicidad menor a la del influente.

REFERENCIAS

1. APHA-AWWA-WPCF 1992. Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. 20th Edition. USA, 1220 pp
2. Achilleos A., Hapeshi E., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., Fatta-Kassinos D. 2010 Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 161, 53–59.
3. APHA-AWWA-WPCF 1992 Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. 20th Ed. USA, 1220.
4. Bae S., Kim D., Lee W. 2013 Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 93-102.
5. Blanco G.J., Malato R.S., Estrada G.C.A., Bandala E.R., Gelover S., Leal T. (2001) Cap. 3, Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte, Blesa M. (Ed) Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, Argentina. 51-76.
6. Box G.E.P., Hunter S.J., Hunter G.W. 2008 Estadística para investigadores: diseño, innovación y descubrimiento. 2° ed. Reverté, Barcelona, España, 639.
7. Browker M.m Hutchings G., Davies P.R., Edwards D., Davies R., Shaikhutdinov S., Freud H.J. 2012 Surface structure of γ -Fe₂O₃(111). *Surface Science* 606, 1594–1599
8. Butler T.W., Seitz J.C. 2006 Apparent seasonal variations in iron photoreduction in acidic discharge from a former pyrite mine, Oakland, California. *Applied Geochemistry*, 21, 1109-1122.

9. Calza P., Sakkas V.A., Medana C., Baiocchi C., Dimou A., Pelizzetti E., Albanis T. 2006 Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 197-205.
10. Candela R.V. 2007 Evolución de la toxicidad y la biodegradabilidad de contaminantes persistentes en medios acuosos durante un proceso de fotocátalisis solar empleando diferentes técnicas analíticas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 219.
11. Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z. 2012 Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology* 87, 1–14.
12. CE, Comisión Europea 2012 INFORME DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO Y AL CONSEJO sobre el resultado de la revisión del anexo X de la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, en relación con las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Bruselas, 31.1. 2012. Disponible en <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+REPORT+A7-2012-0397+0+DOC+XML+V0//ES#title1>. Último acceso en abril de 2014.
13. Chavez A., Maya C., Gibson R., Jiménez B. 2011 The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution*, 159, 1354-1362.
14. Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. 2010 Review Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997-3027

15. Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H. 2005 Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39, 4797-4807.
16. Cleuvers M. 2003 Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*, 142, 185-194.
17. CSG, Consejo de Salubridad General 2013 Cuadro Básico y Catálogo de Medicamentos. Comisión Interinstitucional del Cuadro Básico y Catálogo de Insumos del Sector Salud. México, 646.
18. Cuiping B., Wensheng X., Dexin F., Mo X., Dong G., Zhongxue G., Yanshui Z. 2013 Efficient decolorization of Malachite Green in the Fenton reaction catalyzed by [Fe(III)-salen]Cl complex. *Chemical Engineering Journal* 2015-2016, 227-234.
19. Diniz M.S., Salgado R., Pereira V.J., Carvalho G., Oehmen A., Reis M.A.M., Noronha J.P. 2015 Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebrafish (*Danio rerio*). *Science of the Total Environment*, 505, 282-289.
20. Domènech X., Jardim W., Litter M. (2001) Cap. 1, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Blesa M. (Ed) Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, Argentina. 3-26
21. Fent K., Weston A.A., Caminada D. 2006 Review. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122-159.

22. Foster H.A., Ditta I.B. Varghese S. 2011 Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90, 1847-1868
23. Gibson R., Durán-Álvarez J.C., León Estrada K., Chávez A., Jiménez Cisneros B. 2010 Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, México. *Chemosphere*, 81, 1437-1445
24. Gómez M.J., Martínez Bueno M.J., Lacorte S., Fernández-Alba A.R., Agüera A. 2007 Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66, 993-1002.
25. Gómez-Oliván L.M., Cuero-Villalva C., Galar-Martínez M., Neri-Cruz N. 2010 Estudio de Farmacovigilancia de Diclofenaco en el Instituto Mexicano del Seguro Social (UMF No 222) de la Ciudad de Toluca, Estado de México. *Respyn. Revista Salud Pública y Nutrición*, 1, sp.
26. González-Bahamón L.F., Hoyos D.F., Benítez N., Pulgarín C. 2011 New Fe-immobilized natural bentonite plate used as photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation. *Chemosphere* 82, 1185–1189.
27. Hanna K., Kone T., Medjahdi G. 2008 Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis Communications*, 9, 955-959.
28. Heberer T. 2002 Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 175–189.

29. Herney-Ramirez J., Vicente M.A., Madeira L.M. (2010) Review. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 10-26
30. Hong H.N., Kim H.N., Park K.S., Lee S-K., Gu M.B. 2007 Analysis of the effects diclofenac has on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using real-time PCR. *Chemosphere*, 67, 2115-2121.
31. Huanosta-Gutiérrez T., Dantas R.F., Ramírez-Zamora R.M., Esplugas S. 2012 Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, 235-330.
32. Jen J.-F., Leu M-F., Yang T.C. 1998 Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 796, 283-288.
33. Ledwidge M.T., Corrigan O.I. 1998 Effects of surface active characteristics and solid state forms on the pH solubility profiles of drug-salt systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 174, 187-200.
34. Manu B., Mahamood. 2012 Degradation Kinetics of Diclofenac in Water by Fenton's Oxidation. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 3, 173-176.
35. Marugán J., Bru D., Pablos C., Catalá M. 2012 Comparative evaluation of acute toxicity by *Vibrio fischeri* and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis *Journal of Hazardous Materials* 213–214, 117– 122
36. Martínez C., Canle M.L., Fernández M.I., Santaballa J.A., Faria J. 2011 Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 110-118

37. McGettigan P, Henry D (2013) Use of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs That Elevate Cardiovascular Risk: An Examination of Sales and Essential Medicines Lists in Low-, Middle-, and High-Income Countries. *PLoS Med* 10(2): e1001388. Disponible en <http://www.plosmedicine.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pmed.1001388>. Último acceso: abril, 2014.
38. Mercado Borrayo B., Schouwenaars R., González Chávez J. L., Ramírez-Zamora R. M. (2013) Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water, *J. Environ. Health: Part A*, 48(8):887-895..
39. Morales P.A.A. 2013 Sistemas de Inactivación de Huevos de *Ascaris suum* presentes en agua basados en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado y zeolita. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 260.
40. Morales P.A.A., Schouwenaars R., Pfeiffer H., Ramírez-Zamora R.M. 2013 Inactivation of *Ascaris* eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeOx/C) synthesized by a novel hybrid production process. *J. Water Health*, 11 (3), 419-429.
41. Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A. 2010 Review. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158, 3462-3471.
42. Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. 2011 Review. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166.

43. Ortíz de García S., Pinto Pinto G., García Encina P., Irusta Mata R. 2013 Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Science of the Total Environment*, 444, 451-465.
44. Ortíz de la Plata G.B., Alfano O.M., Cassano A.E. 2008 Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions Comparison with a titanium dioxide catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 137, 369-410.
45. Peralta E., Roa G., Hernandez-Servin J.A., Romero R., Balderas P., Natividad R. 2014 Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry. *Electrochimica Acta*, 129, 137-141.
46. Pérez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Agüera A., Thurman E.M., Ferrer I., Fernández-Alba A.R. 2005 Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environmental Science & Technology*, 39, 8300-8306.
47. Pishtshev A., Karazhanov S.Zh., Klopov 2014 Materials properties of magnesium and calcium hydroxides from first-principles calculations. *Computational Materials Science* 95, 693–705
48. Ra J.S., Oh S-Y., Lee B.C., Kim S.D. 2008 The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. *Environment International*, 34, 184-192.
49. Rabaaoui N., Allagui M.S. 2012 Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 187-192.

50. Rahim-Pouran S., Abdul Raman A.A., Wan Daud W.M.A. 2014 Review. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64, 24-35.
51. Ravina M., Campanella L., Kiwi J. 2002 Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. *Water Research*, 36, 3553-3560.
52. Rigobello E.S., Di Bernardo D.A., Di Bernardo L., Vieira E. 2013 Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbón filtration. *Chemosphere*, 92, 184-191.
53. Rizzo L. 2011 Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45, 4311-4340.
54. Rottman J., Platt L.C., Sierra-Alvarez R., Shadman F. 2013 Removal of TiO₂ nanoparticles by porous media: Effect of filtration media and water chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 217, 212–220.
55. Şan O. 2006 Some filtration parameters of diluted TiO₂/water suspensions and the cake microstructure after sintering. *Ceramics International*, 32, 779–784.
56. Saravanan M., Ramesh M. 2013 Short and long-term effects of clofibric acid and diclofenac on certain biochemical and ionoregulatory responses in an Indian major carp, *Cirrhinus mrigala*. *Chemosphere*, 93, 388-396.
57. Scheck C.K., Frimmel F.H. 1995 Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen. *J. Wat. Res.*, 29(10), 2346-2352.

58. Scheytt T., Mersmann P., Lindstädt R., Heberer T. 2005 Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere*, 60, 245–253.
59. SEMARNAT-CANCACERO. Convenio de concentración SEMARNAT CANACERO “CVSC-ITN 02-2003; Manejo de escorias”, 2004, 11.
60. Siemens J., Huschek G., Siebe C., Kaupenjohann M. 2008 Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world’s largest wastewater irrigation system, México City-Mezquital Valley. *Water Research*, 42, 2124-2134.
61. Solís L.M. 2014 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con el sistema EC-H₂O₂-luz solar para la desinfección de agua contaminada con huevos del parásito *Ascaris suum*. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 153.
62. Solís L. M., Durán-Moreno A., Rigas F., Morales A.A., Navarrete M., Ramírez-Zamora R.M. 2014 Cap. 9-Assessment of Cooper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection, Ahuja S. (Ed). *Water Reclamation and Sustainability*, USA. 199–227.
63. Stackhouse S., Stixrude L., Karki B.B. 2010 Determination of the high-pressure properties of fayalite from first-principles calculations. *Earth and Planetary Science Letters* 289, 449–456.
64. Stuart M., Lapworth D. Crane E., Hart A. 2012 Review. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1-21.

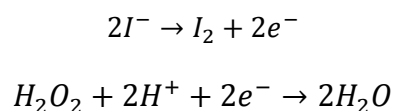
65. Stülten D., Zühlke S., Lamshöft M., Spiteller M. 2008 Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. *Science of the Total Environment*, 405, 310-316.
66. Sun S.P., Lemley A.T., 2011 p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349, 71-79.
67. Triebkorn R., Casper H., Heyd A., Eikemper R., Köhler H.-R., Schwaiger J. 2004 Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 68, 151-166.
68. US Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Biologics Evaluation and Research (CBER), 1998. Guidance for Industry Environmental Assessment of Human Drug and Biologics Applications. July, CMC 6. Revision 1.
69. Vazquez-Roig P., Andreu V., Blasco C., Picó Y. 2012 Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego-Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Science of the Total Environment*. 440, 24-32.
70. Venegas, 2013 Oxidación de anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua aplicando peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolitas. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 102.
71. Vieno N., Sillanpää M. 2014 Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review. *Environment International*, 69, 28–39

72. Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischia M. 2004 Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research*, 38, 414-422.
73. Yu H., Nie E., Xu J., Yan S., Cooper W.J., Song W. 2013 Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Research*, 47, 1909-1918.
74. Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J. 2006 Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 160-167.
75. Zhang Y., Geiben S.-U., Gal C. 2008 Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73, 1151-1161.
76. Žilnik L.F., Jazbinsek A., Hvala A., Vrečer F., Klamat A. 2007 Solubility of sodium diclofenac in different solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 261, 140-145.
77. Ziylan A., Ince N.H. 2011 Review. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* 187, 24-36.

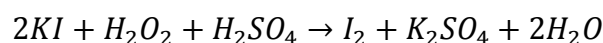
ANEXO A MÉTODO IODOMÉTRICO

En medio ácido, la reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

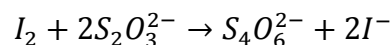
Los pasos intermedios son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



El yodo se forma a partir de una disolución de tiosulfato de sodio, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la disolución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar el indicador de almidón; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparezca.

La concentración de peróxido se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$[H_2O_2] \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{A * B * C}{D}$$

Donde:

- A = Volumen de la solución titulante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ en Litros
- B = Normalidad de la solución titulante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ (0.1 mol/L)
- C = Peso molecular del H_2O_2 (34 g/mol)
- D = Volumen total de muestra, en Litros

Para lo cual, debe efectuarse el siguiente procedimiento por quintuplicado:

1. Pesar 0.1625 g de KI y 0.1 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
2. Hacer una disolución con 0.5 mL de la solución a valorar y aforando a 250 mL
3. Agregar 50 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer
4. Adicionar en el matraz 0.1 mL de H_2SO_4 para acidificar el medio
5. En el matraz, disolver el KI y posteriormente el $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
6. Adicionar a cada matraz 20 mL de la disolución de H_2O_2 preparada en el paso 2
7. Montar una bureta con disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ 0.1 N para titular
8. Agregar 0.5 mL de almidón como indicador
9. Registrar el volumen inicial indicado en la bureta
10. Detener la titulación hasta que el color verde oscuro desaparezca
11. Registrar el volumen final indicado en la bureta

ANEXO B PROTOCOLO PARA DETERMINAR LA TOXICIDAD DE UNA MUESTRA EVALUADA CON LA BACTERIA *Vibrio fischeri* CON EL EQUIPO LUMISTox DE HACH, SEGÚN LA NORMA ISO 11348

Reactivos

Marca	Número de catálogo	Descripción	Capacidad del envase	Cantidad requerida para 5 ensayos
HACH	LCK491	Bacteria <i>Vibrio fischeri</i>	12 viales	1 vial
HACH	LCX047	Solución de reactivación	50 mL	1 mL
HACH	LCX048	Solución de tres sales	1000 mL	62.5
HACH	LCK481	Solución salina de NaCl 0.2%	250 mL	115 mL
HACH	LCX058	NaCl sólido	25 g	En función de la muestra

Disolución NaOH para ajuste de pH

Disolución H₂SO₄ para ajuste de pH

Material

Marca	Número de catálogo	Descripción	Capacidad del envase	Cantidad requerida para 5 ensayos
HACH	LZP187	Cubetas	630	150
HACH	LZP065	Vial de reacción	5	2

eppendorf	02247035	Pipeta volumen variable (500-2500 µL)	1	1
eppendorf	022492071	Puntas (500-2500 µL)	500	52
Hamilton	55019-17	Pipeta volumen fijo (500 µL)	1	1
Hamilton	68010-20	Puntas (1000 µL)	1000	2
Hamilton	55019-13	Pipeta volumen fijo (250 µL)	1	1
Hamilton	68009-20	Puntas (300 µL)	1000	1

Procedimiento

1. Acondicionar la muestra a pH 6-8 y conductividad 35 mS/cm; para ajustar el pH se utilizan disoluciones de NaOH y/o H₂SO₄, y para el ajuste de la conductividad se utiliza NaCl (LCX058)
2. Conectar la incubadora y la computadora, es importante tomar en cuenta que no se debe mover el equipo mientras contenga el disquete de 3 ½, y encenderlos
3. Realizar la vinculación del equipo con la computadora (omitir este paso si la computadora no se ha desconectado)
4. Hidratar la bacteria liofilizada, siguiendo la siguiente secuencia:
 - a. Se extrae un vial de bacteria LCK491 del congelador (-18°C). Para el transporte del vial, se sugiere colocarlo dentro de un vaso de precipitado 30~50 mL, de forma tal que el calor corporal no aumente la temperatura del vial.
 - b. Se adiciona 1 ml de la solución de reactivación (LCX047), medida con la pipeta de volumen variable (02247035), utilizando una punta nueva (022492071); y se agita cuidadosamente.
 - c. Se deja en refrigeración por 15 minutos, y la bacteria es viable sólo por 4 horas a partir de este momento

- En la incubadora previamente estabilizada a la temperatura de 15°C se deben poner 30 cubetas (LZP187) para una corrida completa (Filas A, B, C columnas numeradas del 1 al 10).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
B	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
C	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10

- En las cubetas del A1 al A8 colocar 1.5 mL y en la cubeta A9 colocar 1 mL de la solución de NaCl al 2% (LCK481), medidas con la pipeta de volumen variable (02247035), utilizando una punta nueva (022492071), esta punta se utilizará nuevamente para adicionar la solución de NaCl al 2% (LCK481) en pasos posteriores, por lo cual debe identificarse como “PLCK481A” y guardarse.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaCl	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	0

- Colocar en las cubetas A10, A9 y A8, 1.5, 2 y 1.5 mL de muestra respectivamente. medidas con la pipeta de volumen variable (02247035), utilizando una punta nueva (022492071), esta punta se utilizará nuevamente en pasos posteriores, por lo cual debe identificarse como “10” y guardarse.
- Tomar 1.5 de la cubeta 9 y adicionarla en la cubeta 7, medidas con la pipeta de volumen variable (02247035), utilizando una punta nueva (022492071), esta punta se utilizará nuevamente en pasos posteriores, por lo cual debe identificarse como “9” y guardarse.
- El paso 8 se repite con el contenido de cada una de las cubetas, hasta la adición de 1.5 mL de A4 en la cubeta A2. Para cada movimiento, se debe utilizar una punta nueva (022492071), estas puntas se utilizarán nuevamente en pasos posteriores, por lo cual debe identificarse de acuerdo al número de cubeta destino como “PA2, PA3,... PA7”, y guardarse; cuando se transfiere la muestra,

se debe agitar con la pipeta el contenido de la cubeta, haciendo succión y devolviendo el líquido a la misma cubeta.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Muestra	0	1.5 A4	1.5 A5	1.5 A6	1.5 A7	1.5 A8	1.5 A9	1.5	2	1.5

10. Adicionar 500 μ L de la solución de NaCl al 2% (LCK481) a cada uno de los viales de las filas B y C, utilizando la pipeta de volumen fijo “55019-17”, y una punta “68010-20”; esta punta se utilizará nuevamente para adicionar la solución de NaCl al 2% (LCK481) en pasos posteriores, por lo cual debe identificarse como “PLCK481B” y guardarse.
11. Preparar la suspensión de la bacteria en el vial de reacción (LZP065), agregar 12.5 mL de solución de dilución (LCX 048), y 250 μ L de la bacteria hidratada (que siempre deberá estar en refrigeración a 4°C), con la pipeta de volumen fijo (55019-13) y una punta (68009-20); esta punta se utilizará nuevamente para adicionar la bacteria hidratada en pasos posteriores, por lo cual debe identificarse como “PBH” y guardarse. Tapar y agitar vigorosamente el vial de reacción evitando transferencia de calor del medio a la solución, el vial de reacción se coloca en la incubadora y dejar reposar por 15 minutos.
12. Adicionar 500 μ L de la suspensión de bacteria preparada en el paso 11 a cada uno de las cubetass de las filas B y C, utilizando la pipeta de volumen fijo “55019-17”, y una punta “68010-20”; esta punta se utilizará nuevamente en pasos posteriores, por lo cual debe identificarse como “PSB” y guardarse.
13. Seleccionar “star” en el software, se pedirá que se seleccione Lsoft en el equipo y la corrección de color, una vez indicado esto en el equipo, aparece en la pantalla de la computadora inicio de mediciones y la cuenta del tiempo.
14. Colocar en el equipo de medición el vial B1y presionar “measure”. En la pantalla de la computadora se indicará que viales introducir al equipo, siguiendo la secuencia B1, C1, B2, C2, (...), B10, y C10.

15. Una vez tomada la lectura de la cubeta B1, mientras se lee la cubeta C1, tomar 500 μ L de la cubeta A1, con la punta "PA1" y transferirla a la cubeta B1. Una vez leída la cubeta C1, mientras se lee la cubeta B2, tomar 500 μ L de la cubeta A1, con la punta "PA1" y transferirla a la cubeta C1. Repetir el procedimiento hasta C10; por cada una de las columnas debe utilizarse la punta "PA" correspondiente al número de columna.
16. Después de 5, 15 y 30 minutos de haber leído la cubeta B1, el equipo solicitará una nueva lectura de las cubetas iniciando con B1, y continuando con la secuencia previamente indicada; colóquese las cubetas en el equipo de medición según se indique en pantalla.
17. Al terminar las mediciones, se detiene el software y el equipo. Se puede cerrar la pantalla. Para obtener los datos, abrir la carpeta de archivos guardados, seleccionar el archivo que se desea revisar. Seleccionar Calcular EC y se despliegan los datos, si se desea obtener el gráfico de toxicidad, seleccionar chard.

Obsérvese que en el vial de reacción (LZP065) al adicionar la bacteria se obtiene un volumen de 12.75 mL, y para evaluar una muestra se requieren sólo 10 mL, por lo que para la segunda muestra a evaluar, en este mismo vial se colocarán los 12.5 mL de la solución de dilución (LCX 048), y 250 μ L de la bacteria hidratada, y se continuará según el procedimiento descrito, salvo esta indicación. En la tercera muestra, en el vial de reacción se habrán acumulado 5.5 mL, por lo que no será posible adicionar el volumen en el mismo vial, se utilizará un nuevo vial para preparar la suspensión de la bacteria (paso 8); en esta medición deberá consumirse primero la bacteria que está en el vial que contiene 5.5 mL, y después la bacteria del vial que contiene 12.75 mL. En la cuarta muestra, se consumirán primero los 8.25 mL sobrantes del segundo vial, y se completarán con 1.75 mL de un nuevo vial de reacción recién preparado. Para la quinta muestra no será necesario preparar la suspensión de la bacteria, porque hay acumulados en el vial 11 mL suficientes para evaluar esta muestra.

Cuando sea un nuevo lote de bacterias, para verificar la viabilidad de la bacteria, puede realizarse un ensayo evaluando la toxicidad de una solución de dicromato de potasio de concentración conocida, y comparar los valores de toxicidad con los reportados en literatura.

Vinculación de la computadora y el equipo

1. Buscar en la computadora Administrador de equipos
2. Click en administrador de dispositivos
3. Click en puertos (COM y LAN)
4. Buscar el puerto en el que está conectado con radioshark USB to serial cable (COM #) y anotar el número de puerto
5. Abrir el software Lumsisoft, en el menu file, seleccionar Set up, serial interface.
6. Seleccionar el número de puerto al que está conectado
7. Debe aparecer en la pantalla derecha a izquierda de arriba abajo 8, 1, 9600, nada y nada y presionar Save.
8. Dentro del software seleccionar Options, interface protocol, conectar
9. El equipo ya encendido se le busca vincular con el software seleccionado en el menú del equipo la opción Lsoft (al final del menú) (aparecerá ref. de control es un autoajuste que realiza el fotómetro internamente)
10. Solicitará la opción de corrección de color (dependiendo de la muestra se coloca: si, o no)
11. Aparecerá la pantalla de vinculación en la computadora, en la que se indicarán los valores a los que se está ajustando el equipo (en unidades relativas de luz) (la izquierda es sin corrección y las derechas es con corrección) (son valores relativos). Esta pantalla no se debe cerrar para asegurar que el equipo funciona adecuadamente.
12. En el software seleccionar “nueva medición”
13. Contestar el cuestionario
 - a. Usuario
 - b. Nombre de la muestra

- c. Cuántas muestras
 - d. Cuántos bloques
 - e. Corrección de color
 - f. Muestra estándar
 - g. Tiempos de las pruebas 1=15 min, 2=15 min, 3=30 min, seleccionar next
14. En la nueva pantalla
- a. Nombre de la muestra
 - b. Cuántas diluciones se van a realizar (9 muestras, el equipo mide 9 muestras y 1 blanco)
 - c. Seleccionar DIN
 - d. Si es una muestra siempre se selecciona como un 100%, ya que no se conoce la concentración, solo en caso de un estándar de concentración conocida se colocaría dicha concentración en mg/L.
15. Seleccionar Star
16. En el software pedirá que se seleccione Lsoft en el equipo y la corrección de color
17. Aparece de inmediato la pantalla de inicio de mediciones y cuenta el tiempo.

ANEXO C ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS

C.1 PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Arzate Salgado S.Y., Morales Pérez A.A., Ramírez-Zamora R.M. (2014) “Degradación de diclofenaco por el proceso de oxidación avanzada Foto-Fenton con el sistema escoria-H₂O₂-luz solar”. Memorias del XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, CICAT 2014. ISBN: 978-958-8848-98-3, sp.

Arzate Salgado S.Y., Morales Pérez A.A., Solís López M., Ramírez-Zamora R.M. (2014) Evaluation of Metallurgical slag as a Fenton like photocatalyst. Abstract Book from the 3rd Latin-American Congress on Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology. ISBN: 04-2014-091511184100-203, 77.

Arzate Salgado S.Y., Morales Pérez A.A., Ramírez-Zamora R.M. (2014) EVALUACIÓN DE ESCORIAS METALÚRGICAS COMO FOTOCATALIZADORES TIPO FENTON. Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. ISBN 978-607-95593-2-8, 781-786.

C.2 ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN

Estancia de Investigación en la Plataforma Solar de Almería (PSA)-CIEMAT, Almería España en el periodo del 10 de abril de 2014 al 31 de julio de 2014, en actividades orientadas a la producción de hidrógeno en una planta solar mediante métodos fotocatalíticos. Bajo la supervisión del Dr. Manuel Ignacio Maldonado Rubio.

Degradación de diclofenaco por el proceso de oxidación avanzada Foto-Fenton con el sistema escoria-H₂O₂-luz solar

Sandra Yazmin Arzate Salgado^{a,b}, Ariadna A. Morales Pérez^a, Rosa María Ramírez Zamora^{a*}

^aInstituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, México, 04510

^bFES- Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, México, 09230

Email: ^asandra_arzate@ymail.com, ^bamoralesp@iingen.unam.mx, ^crramirez@iingen.unam.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la degradación de diclofenaco por el proceso foto-Fenton utilizando una escoria metalúrgica como foto-catalizador heterogéneo a pH cercano a la neutralidad. En la primera etapa se determinaron las características fisicoquímicas y ópticas de una escoria de cobre. Posteriormente, se evaluó la degradación de diclofenaco de sodiomonitoreando la concentración del fármaco por HPLC, y midiendo el carbono orgánico total y la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*, como un indicador de la toxicidad del agua tratada. Los resultados cinéticos de la oxidación de diclofenaco, indican que con el sistema escoria-H₂O₂-luz solar la degradación completa se obtiene a los 90 min, con una mineralización de 40%. La toxicidad de los efluentes producidos con luz-H₂O₂ y escoria-luz-H₂O₂ fue menor a la del influente.

Palabras clave: Foto-Fenton; escorias metalúrgicas; diclofenaco

1. Introducción

El diclofenaco (*ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acético*) es un compuesto ácido miembro de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos del que se han detectado concentraciones de 0.205 a 5.45 $\mu\text{g/L}$ en los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual (1); y en cuerpos receptores las concentraciones alcanzan hasta 4.82 $\mu\text{g/L}$ (2). Este último valor es cercano a la dosis para generar alteraciones histopatológicas en organismos como el pez *Oncorhynchus mykiss* (3).

Con la reacción de Fenton se ha logrado oxidar en su totalidad al diclofenaco, además de alcanzar altos porcentajes de mineralización (4). En este proceso se ha implementado el uso de catalizadores de óxidos de hierro (másicos o soportados en materiales porosos) (reacción tipo Fenton heterogéneo) con los que se puede operar a pH neutro y se evita la pérdida del catalizador (5). Como fuentes de hierro, en sistemas heterogéneos se han utilizado minerales como la fayalita (6), esta fase mineralógica se encuentra presente también en las escorias de la industria metalúrgica, cuya utilización como catalizador tipo Fenton, apunta a beneficios ambientales tanto en la degradación de compuestos emergentes, como en la valoración de residuos industriales.

2. Sección experimental

2.1. Caracterización fisicoquímica y óptica de las escorias de la industria del cobre

Se utilizó como catalizador una muestra de la escoria de Cobre (C_{OB}), generada en un alto horno de una empresa del estado de Sonora, en México. La morfología de la muestra fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con un microscopio JEOL JSM7600F. El área superficial fue determinada mediante la técnica de adsorción física de N_2 en un equipo Bel-Sorp mini II, Bel Japan Inc. El contenido de óxidos fue medido por fluorescencia de RX en un equipo Siemens SRS 3000. La energía de brecha de la escoria C_{OB} fue calculada mediante el método Tauc a partir del espectro de absorbancia UV-VIS obtenido en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 500 scan, Varian. El contenido de hierro fue determinado por absorción atómica con un espectrofotómetro Spectra AA (Varian), modelo 220 FS, previa digestión ácida.

2.2. Cinéticas de degradación de diclofenaco de sodio (DNa)

Se evaluaron cuatro sistemas de oxidación: Luz, Luz-Catalizador, Luz- H_2O_2 , Luz-Catalizador- H_2O_2 . En estas pruebas se midió la concentración de diclofenaco de sodio (DNa) por HPLC a 0, 20, 40, 60, 90, 120 y 150 min, con una concentración inicial de 30 mg/L de DNa, dosis de H_2O_2 de 180 mg/L,

relación másica Fe/H₂O₂ de 1:18 e intensidad de luz de 500 W/m², dentro de una cámara de luz solar artificial SUNTEST CPS+ ATLAS. El valor de pH al inicio de la reacción fue de 8.3.

2.3. Evaluación de la Toxicidad y Carbono Orgánico Total (COT)

Con base en los resultados obtenidos en las cinéticas de degradación, se seleccionó el tiempo de reacción en el cual la concentración medida de DNA por HPLC no fuera detectable (90 min). Para este tiempo se midió la concentración de COT y el nivel de toxicidad, evaluada con la bacteria *Vibrio fischeri* mediante el procedimiento ISO 11348-3:1998, en el equipo LUMISTox 300 y la incubadora LUMISTherm de la marca Hach.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica y óptica de las escorias de la industria del cobre

El contenido de Fe en la escoria C_{OB} medido por absorción atómica fue de 36.02 % m/m este valor es similar al reportado para este mismo material por Huanosta(7), así como también se ha reportado que el Fe se encuentra presente en las fases cristalinas de fayalita (Fe₂SiO₄) y magnesioferrita (MgFe₂O₄).

En la Figura 1a se presenta la isoterma de adsorción física de nitrógeno de la escoria C_{OB}, la cual presenta una isoterma tipo II sin histéresis, de acuerdo a la clasificación IUPAC (8). El área superficial calculada con la ecuación de BET fue de 0.81 ± 0.05 m²/g (n=2) debido a que no existe una contribución significativa de los microporos. Por otra parte, la meseta observada entre 0.1 < P/P₀ < 0.8 sugiere la presencia de mesoporos y el drástico cambio de pendiente en presiones relativas cercanas a 1, corresponde posiblemente a los macroporos formados interpartículas. Estas dos últimas contribuciones se evaluaron aplicando el modelo de Barrer, Joyner y Halenda (BJH), la distribución obtenida se presenta en la Figura 1b). El comportamiento de la distribución muestra que existen poros de diversos tamaños sin tendencia alguna. Lo anterior se corroboró mediante las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB). En las micrografías 2a y 2b se muestra una partícula rugosa, ya que en la superficie externa de las partículas se formaron canales con trazos paralelos posiblemente debido a la molienda. Sin embargo, también se observa que existen zonas lisas que no fueron afectadas (Fig. 2d). También observamos que existen partículas de tamaños inferiores responsables de favorecer la formación de macroporos por el contacto interpartícula.

De acuerdo con los resultados de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (no presentados), la escoria de cobre contiene al menos dos materiales semiconductores (54.9% Fe_2O_3 , 0.3% TiO_2). La energía de brecha medida de la escoria C_{OB} fue de 2.50 eV, valor cercano a la hematita (2.2 eV) e inferior al dato publicado para la titania (3.2 eV) (9).

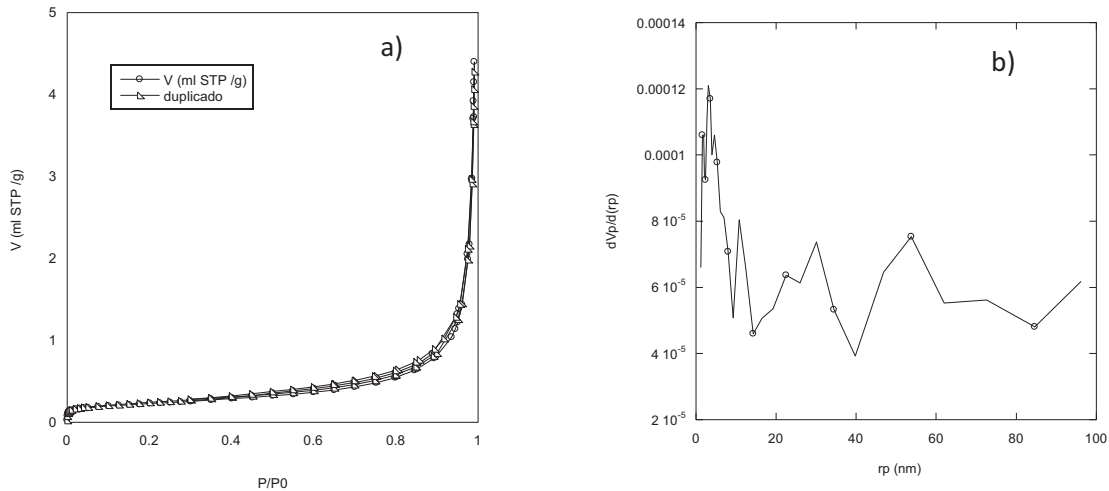


Figura 1. a) Isotherma de adsorción física de N_2 en la escoria C_{OB} . b) Distribución de poros aplicando el modelo BJH

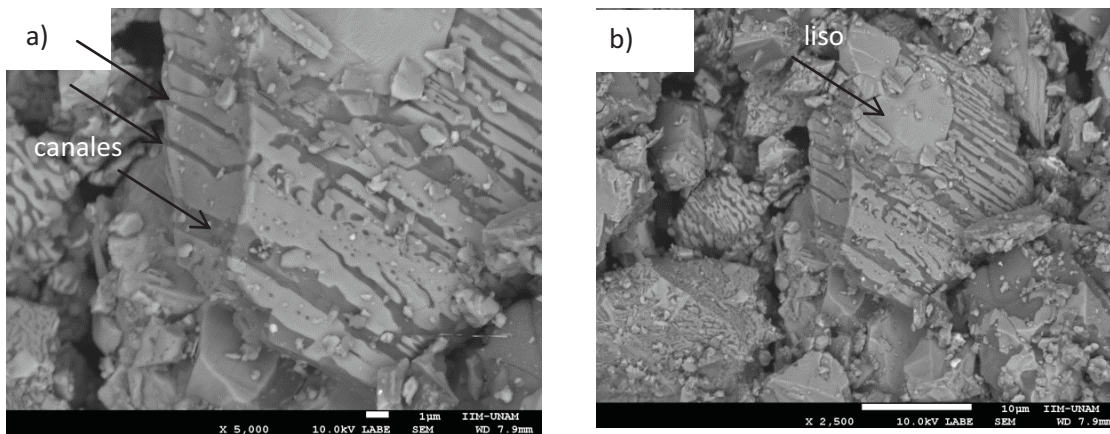


Figura 2. Micrografías tomadas con detector LABE por MEB con electrones retrodispersados. a) partícula de escoria C_{OB} tomada con acercamiento 5000X y b) tomada a 2500X

3.2. Cinéticas de degradación de DNA

Los resultados de las cinéticas de degradación del DNA, se ajustaron a un modelo cinético de pseudoprimer orden, cuyas constantes aparentes (K_{app}) resultantes están indicadas en la Tabla

1. La velocidad de degradación del sistema Luz-Catalizador- H_2O_2 fue 39% superior al sistema reportado por Venegas (10) utilizando como nanocatalizador Fe-ZSM5 con contenido de hierro 98 veces menor (0.368 % m/m) y las mismas condiciones experimentales. Esto sugiere que no todo el hierro contenido en la escoria C_{OB} está disponible para la reacción de descomposición del H_2O_2 . La velocidad de reacción de los sistemas luz y luz-catalizador fueron iguales, sin embargo, la incorporación del peróxido incrementa la velocidad en 10%, lo anterior indica que es necesaria la presencia de ambos agentes ($C_{OB} + H_2O_2$) para la producción de radicales oxidantes y que el incremento del 10% se debió al proceso de Foto-Fenton.

Tabla 1. Constantes cinéticas de degradación de DNA

Kapp* (min^{-1})			
Luz	Luz-Catalizador	Luz- H_2O_2	Luz-Catalizador- H_2O_2
0.052	0.052	0.049	0.057

*Calculada para $[DNA]_{inicial} = 30 mg/L$

3.3. Evaluación de la Toxicidad y del COT

La cuantificación de la toxicidad se realizó para los sistemas antes indicados y una disolución de 30 mg/L de DNA (blanco), las cuales están indicadas en la Tabla 2. También se midió la concentración final de DNA y COT.

Tabla 2. Resultados de la evaluación de toxicidad después del tratamiento

Parámetros	Blanco	Luz	Luz-Escoria	Luz- H_2O_2	Luz-Escorias- H_2O_2
COT (mg/L)	15.90	15.23	15.78	13.27	6.80
LD_{20} (% v/v)	19.8	20.0	20.0	1.2	5.2

En las cuatro muestras tratadas a 90 min, el DNA está totalmente oxidado, sin embargo, de acuerdo a la concentración de COT, aún hay compuestos carbonosos presentes en esas muestras, con porcentajes de mineralización desde 0.75 hasta 57.23%. De acuerdo a esto, el sistema más efectivo es el de Escoria- H_2O_2 -Luz (57.23 %), seguido de los sistemas H_2O_2 -Luz (16.54%), Luz (4.21%), y Escoria-Luz (0.75%), los cuales degradaron 3.5, 14 y 77 veces menos que el sistema completo respectivamente.

Por otra parte, al evaluar la toxicidad de las muestras tratadas, se observa que para los sistemas Escorias-H₂O₂-Luz y H₂O₂-Luz, las concentraciones que disminuyeron la luminiscencia de la bacteria, son menores a las determinadas para la disolución de DNA (30 mg/L), mientras que los sistemas en los cuales no se adicionó H₂O₂, no existió una disminución de la toxicidad respecto al blanco, lo cual puede atribuirse a las distintas rutas de degradación del DNA, en relación a la presencia del •OH.

4. Conclusiones

Los resultados de la oxidación de DNA, indican que con el sistema escoria-H₂O₂-luz solar la degradación completa se puede alcanzar a los 90 min de reacción, con una mineralización de 40%. La toxicidad de los efluentes producidos con luz-H₂O₂ y escoria-luz-H₂O₂ fue significativamente menor a la del influente.

5. Agradecimientos

Los autores agradecemos al Instituto de Ingeniería (II) de la UNAM, y al ICyT DF por el financiamiento al Proyecto No. PICS09-323. También agradecemos a la M. en C. Leticia García Montes de Oca (II UNAM), y al Dr. Omar Novelo Peralta (Instituto de Materiales, UNAM) por su apoyo en la ejecución de los análisis cromatográficos y de MEB respectivamente. Sandra Arzate agradece al CONACyT (México) por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría.

6. Referencias

1. H.A.Foster, E. B.Ditta, S.Varghese, A. Steele, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **90**, 1847-1868 (2011)
2. R. Gonzalez-Olmos, M.J. Martin, S. Malato, *Appl. Catal. B: Environ.* **125**, 51-58 (2012)
3. R. Triebskorn, H. Casper, A. Heyd, J. Schwaiger, *Aquatic Toxicology.* **68**, 151-166 (2004).
4. S. Bae, D. Kim, W. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* **134-135**, 93-102 (2013).
5. E. Garrido-Ramírez, B. Theng, M. Mora, *Appl. Clay Sci.* **47**, 182-192 (2010).
6. H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W.J. Cooper, W. Song, *Water Res.* **47**, 1909-1918 (2013).
7. T. Huanosta-Gutiérrez, R. Dantas, R. Ramírez-Zamora, S. Esplugas, *J. Hazard Mater.* **213-214**, 325-330 (2012).
8. G.Leofanti, M.Padovan, G.Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* **41**, 207-219(1998).
9. Y. Matsumoto, *J. Solid State Chem.* **126**, 227-234 (1996)
10. Venegas *Oxidación de anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua aplicando peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolitas.* Tesis de maestría

(2013).Consultada el 2 de mayo del 2014.
<http://132.248.9.195/ptd2013/enero/098338577/index.html>

EVALUATION OF METALLURGICAL SLAG AS FENTON LIKE PHOTOCATALYSTS

PC-30

Sandra Yazmin Arzate Salgado^{a,b}, Ariadna Alicia Morales Pérez^a, Myriam Solís López^a, Rosa María Ramírez-Zamora^{a*}

^aCoordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D.F., 04510, México

^bDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, Batalla 5 de Mayo s/n, Esq. Fuerte de Loreto, Col. Ejército de Oriente, Iztapalapa, D.F., 09230, México; *RRRamirezZ@iingen.unam.mx

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate a metallurgical waste as a Fenton-type photocatalyst. Two slags (one copper C_{OB} and one steel M_{IT}) were preselected from a batch of six slags produced by metallurgical companies generating the highest production percentage of these wastes in Mexico [1, 2]. The textural and optical characteristics were evaluated for both slags. Furthermore, the photocatalytic activity was evaluated with hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) production tests using salicylic acid dosimetry in accordance with an experimental design type factorial. The results of X-ray fluorescence (XRF) showed that both slags contain at least two semiconductor or catalytic materials (Fe_2O_3 , TiO_2). The values of energy gap determined were 2.50 and 2.85 eV for C_{OB} and M_{IT} respectively, near to the reported value for hematite (2.2 eV) and lower than reported value for titania (3.2 eV). C_{OB} exhibited higher photocatalytic activity than M_{IT} in most experiments (95%) since C_{OB} produced more ($\cdot\text{OH}$) radicals than M_{IT}. In approximately 50% of the trials carried out with C_{OB}, total degradation of dosimeter was observed in opposite only 33.11 % degradation of salicylic acid was obtained using M_{IT} in its best conditions. The difference in the photocatalytic activity is attributed to C_{OB} has a higher Fe_2O_3 content and thus an energy gap value lower than M_{IT}. The results suggest that C_{OB} and M_{IT} possess suitable characteristics for their use as Fenton-type photocatalysts with potential application in Advanced Oxidation Processes assisted by sunlight near-neutral pH.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Dr. Omar Novelo Peralta del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM) for SEM analysis and M.Sc. Leticia García Montes de Oca del Instituto de Ingeniería (UNAM) for HPLC analysis. As well as the collaborative project with the Faculty of Engineering Institute of Engineering UNAM 2013 No. 3365. Sandra Yazmin Arzate Salgado thanks "Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de Mexico" for the grant received during this research.

REFERENCES

- [1] B. Mercado Borrayo, R. Schouwenaars, J. González Chávez, R. M. Ramírez-Zamora, *J. Environ. Health: Part A*, (2013) **48**, 887-895.
- [2] M. Solís-López, A. Durán-Moreno, F. Rigas, A. A. Morales, A. A. Navarrete, R. M. Ramírez-Zamora, *Water Reclamation and Sustainability*, Ed. Elsevier (2014) pp. 199-227.

EVALUACIÓN DE ESCORIAS METALÚRGICAS COMO FOTOCATALIZADORES TIPO FENTON

Rosa María Ramírez-Zamora^a, Ariadna Alicia Morales Pérez^a, Sandra Yazmin Arzate Salgado^{a,b}

^a Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D.F., 04510, México

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, Batalla 5 de Mayo s/n, Esq. Fuerte de Loreto, Col. Ejército de Oriente, Iztapalapa, D.F., 09230, México
RRamirezZ@iingen.unam.mx; sandra_arzate@ymail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo fue evaluar el uso de un residuo de la industria metalúrgica para su aprovechamiento como fotocatalizador tipo Fenton. De un total de seis escorias, producidas por empresas metalúrgicas que generan el mayor porcentaje de estos desechos en el país, se seleccionaron dos con base en el contenido de elementos mayores que la literatura menciona como fotocatalizadores. Para ambos materiales se evaluaron sus características texturales, ópticas y su actividad fotocatalítica medida como la producción de radicales •OH, utilizando el ácido salicílico como dosímetro, en pruebas realizadas con base en un diseño de experimentos.

Los resultados de caracterización y actividad fotocatalítica mostraron que la escoria de la industria del cobre (C_{OB}), en la mayoría de los experimentos, produjo 95% más de radicales •OH que la escoria de la industria del acero (M_{IT}), y en 10 experimentos degradó en su totalidad al dosímetro, en cambio la escoria de la industria del acero (M_{IT}), en su mejor escenario, sólo alcanza degradación de 33.11%.

Introducción

Las escorias metalúrgicas son una combinación de óxidos, de fundentes, de carga metálica, de ceniza y de revestimiento del horno (SEMARNAT-CANACERO, 2004). Mercado *et al.* en 2013 [1] reportó el contenido de óxidos de seis escorias provenientes de distintos estados de la República Mexicana y de diferentes procesos de generación. Estas escorias provienen de cuatro de las principales empresas metalúrgicas en el país, las cuales en conjunto generan más del 80% de la producción nacional total. En ese estudio destacan dos escorias por su alto contenido de óxidos de hierro, además de la presencia de TiO₂ denominadas M_{IT} (41.7 % Fe₂O₃) y C_{OB} (54.9 % Fe₂O₃), por lo que podrían ser un material susceptible de ser utilizado como catalizador en la reacción de Fenton, la cual es ampliamente utilizada para la degradación de contaminantes presentes en agua [2].

La reacción de Fenton es un proceso de oxidación avanzada (POA), en el que se descompone catalíticamente el peróxido de hidrógeno en presencia de especies de hierro, para la generación de radicales, principalmente hidroxilo (•OH). La reacción puede realizarse en fase homogénea (proceso de Fenton clásico) o heterogénea (proceso tipo Fenton), según se encuentre el hierro disuelto o soportado en materiales porosos. La ventaja de tener el Fe en un sólido evita la pérdida del catalizador y la generación de lodos ácidos [3, 4].

Para determinar si las escorias M_{IT} y C_{OB} son susceptibles de ser utilizadas como catalizador en la reacción de Foto-Fenton, es necesario determinar sus características físicas, ópticas y determinar su actividad fotocatalítica.

Una manera de evaluar la producción de radicales •OH generados es la dosimetría con ácido salicílico (AS), la cual se basa en el principio de hidroxilación aromática del AS [5]. De tal manera que la

concentración de subproductos hidroxilados es directamente proporcional a la producción de radicales •OH.

Metodología

A una muestra de escorias M_{IT} y C_{OB} , previamente molidas, tamizadas a tamaño $< 37 \mu\text{m}$, se les determinaron sus propiedades texturales, la energía de brecha y su morfología; a fin de obtener información para poder estimar su potencial como fotocatalizador en la reacción tipo Fenton asistida con luz solar. En la Tabla 1 se indican las técnicas analíticas utilizadas en la caracterización.

Tabla 1. Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y óptica de las escorias metalúrgicas.

Características	Técnica analítica	Equipo
Morfología	Electrones retrodispersados	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). JEOL JSM7600F
Propiedades texturales	Adsorción física de N_2	Bel-Sorp mini II, Bel Japan Inc.
Energía de brecha	Espectroscopia de UV/Vis con reflectancia difusa	Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 500 scan, Varian. En un intervalo de 200 a 2500 nm.
Contenido de óxidos	Fluorescencia de Rayos X	Siemens SRS 3000

La actividad fotocatalítica de las dos escorias en estudio fue evaluada a través de ensayos de producción de radicales •OH y la degradación del AS (utilizado como dosímetro), siguiendo un diseño experimental de tipo factorial con cuatro factores o variables y cinco repeticiones para el experimento en el que las variables presentaron el valor medio (cero en valor codificado), en la Tabla 2 se indican los valores de los niveles bajo, central y alto.

Tabla 2. Valores codificados (-1, 0, 1) y reales de las variables experimentales

Factor	Nivel		
	-1	0	1
Dosis de escoria (mg/L)	1	2	3
Dosis de H_2O_2 (mg/L)	1000	2000	3000
Irradiación (W/m^2)	250	500	750
Tiempo (min)	20	40	60

Las pruebas se realizaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL (500 mg/L de AS) colocados dentro de una cámara de luz solar artificial (SUNTEST CPS+ ATLAS), la cual cuenta con lámpara de luz arco de Xe filtrada y calibrada de 300 a 800 nm, así como de un sistema de enfriamiento por aire. La lámpara de xenón emite 5–6% de los fotones entre 290 y 400 nm. El perfil de los fotones emitidos entre 400 y 800 nm a una intensidad de luz de $500 W/m^2$ simula el espectro solar, correspondiente al 50% de la intensidad luminosa de la radiación solar del mediodía ecuatorial [6]. Los matraces se agitaron durante los experimentos a 250 rpm y la temperatura promedio en todos ellos fue de 35°C . Los derivados hidroxilados del AS se cuantificaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un equipo Agilent 1100 equipado con una columna ACE 5 C18-Ar (fenil) de 150 x 4.6 mm o equivalente y acoplado a un detector de arreglo de fotodiodos. La fase móvil para eluir estos compuestos fue MeOH:CH₃CN:Ac. Fosfórico (0.1%) con relación 10:8:82, con un volumen de inyección de 30 μL y una velocidad de flujo programada.

Resultados

En la Figura 1a se presenta la isoterma de adsorción física de nitrógeno de la escoria C_{OB} , la cual presenta una isoterma tipo II sin histéresis, de acuerdo a la clasificación IUPAC. En esta isoterma se observa la formación de multicapas adsorbidas a altas presiones relativas [7].

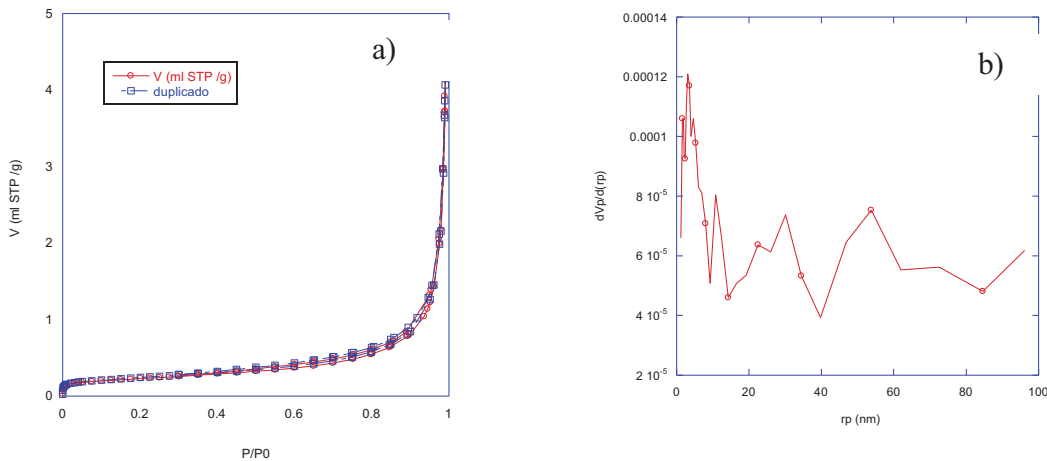


Figura 1.- a) Isoterma de adsorción física de N_2 en la escoria COB . b) Distribución de poros aplicando el modelo BJH

El área superficial calculada con la ecuación de BET es baja (Tabla 3) debido a que no existe una contribución significativa de los microporos, por el contrario se observa una meseta entre $0.1 < P/P_0 < 0.8$ lo que sugiere una importante presencia de mesoporos y el drástico cambio de pendiente en presiones relativas cercanas a 1 corresponde posiblemente a los macroporos formados interpartículas. Estas dos últimas contribuciones se evaluaron aplicando el modelo de Barrer, Joiyner y Halenda (BJH), la distribución obtenida se presenta en la Figura 1b). El comportamiento de la distribución muestra que existen poros de diversos tamaños sin tendencia alguna por lo que el tamaño promedio de poro calculado es relativamente grande (30.713 nm). Lo anterior se corroboró mediante las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Tabla 3. Características texturales de las escorias C_{OB} y M_{IT}

Parámetro	C_{OB}	M_{IT}
Área superficial (m^2/g) (n=2)	0.805 ± 0.046	0.341 ± 0.077
Volumen de poro (cm^3/g) (n=2)	0.006 ± 0.000	0.011 ± 0.001
Diámetro de poro (nm) (n=2)	30.713 ± 1.248	144.12 ± 46.867
Coefficiente de correlación (n=2)	0.999 ± 0.000	0.991 ± 0.000

De acuerdo con los resultados de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (**Tabla 4**), las escorias contienen al menos dos materiales semiconductores (Fe_2O_3 , TiO_2), siendo la de cobre la más rica en Fe_2O_3 . La energía de brecha de las escorias fue de 2.85 y 2.50 eV para M_{IT} y C_{OB} respectivamente, valores cercanos a la hematita (2.2 eV) e inferiores al dato publicado para la titania (3.2 eV).

Tabla 4. Contenido de óxidos en la escoria de cobre determinados por FRX

óxidos	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	% Al_2O_3	% SiO_2	% TiO_2	% Na_2O
M_{IT}	41.7 ± 0.6	22.4 ± 0.0	10.5 ± 0.3	7.9 ± 0.3	13.3 ± 0.7	1.0 ± 0.1	0.0 ± 0.0
C_{OB}	54.9 ± 1.4	0.5 ± 0.0	0.4 ± 0.0	4.7 ± 0.2	24.3 ± 3.0	0.3 ± 0.0	0.9 ± 0.0

En las micrografías 2a y 2c se muestran partículas de las escorias M_{IT} Y C_{OB} , con rugosidades distintas, los poros en la escoria M_{IT} , la molienda parece haber fracturado la partícula, generando poros grandes sin geometría aparente, en cambio en la escoria C_{OB} se simulan canales con trazos paralelos. Sin embargo, en ambos casos también se observa que existen zonas lisas que no fueron afectadas (Fig. 2b y 2d). También observamos que existen partículas de tamaños inferiores responsables de favorecer la formación de macroporos por el contacto interpartícula.

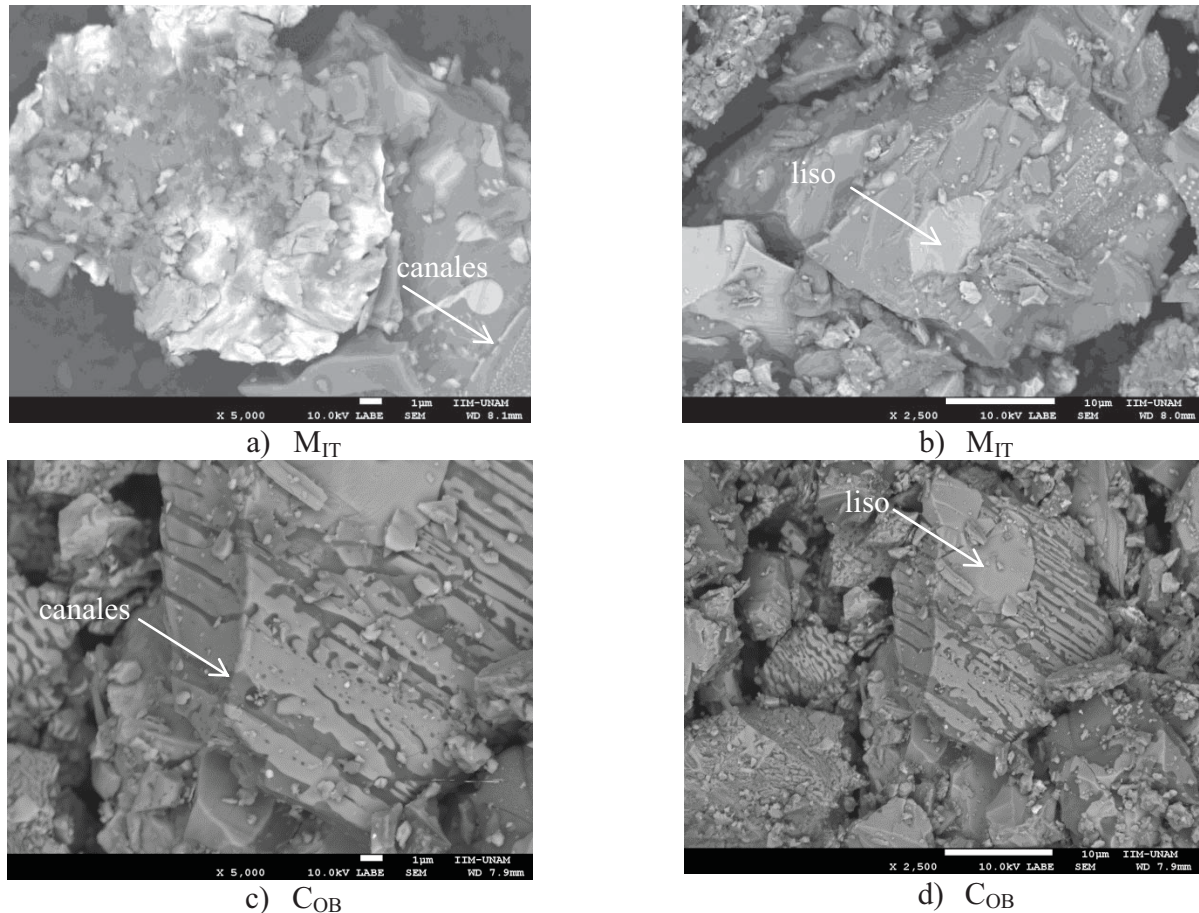
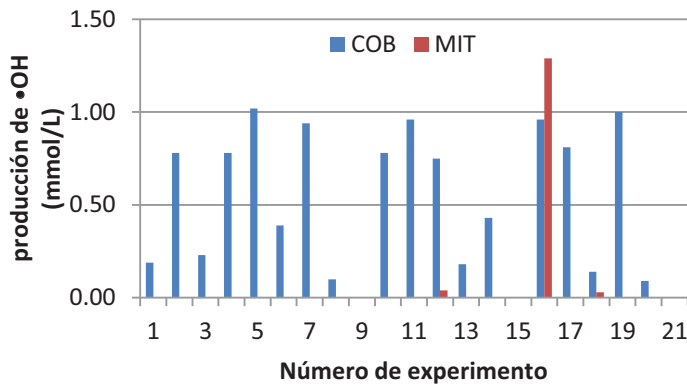
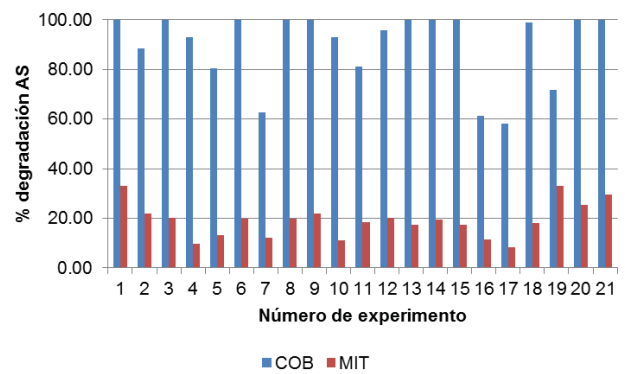


Figura 2. Micrografías tomadas con detector LABE por MEB con electrones retrodispersados. a) y c) partículas de escoria tomadas con acercamiento 5000X y b) y d) tomadas a 2500X

En la Figura 3 se presentan los resultados de la producción de radicales $\bullet OH$ para cada experimento realizado, comparando el desempeño de la escoria C_{OB} y M_{IT} ; en esta Figura se observa que la escoria M_{IT} , sólo produce radicales en tres experimentos (números 12, 16 y 18), y los experimentos 12 y 18 no superan el 5% de producción de radicales alcanzados por la escoria C_{OB} , y en el experimento 16 produce 20% más radicales que la mejor condición de la escoria C_{OB} . Por otra parte, si se compara en la Figura 3 el desempeño de las escorias en función de la degradación de la molécula modelo (AS), la escoria C_{OB} , alcanza la degradación completa bajo las condiciones de 10 de los 21 experimentos, y en el experimento 17, la degradación del AS es de 58.3%. Por su parte, la escoria M_{IT} alcanza degradaciones de AS en un rango de 33.11 a 8.42%. Con base en esos resultados, se seleccionó la escoria C_{OB} como el mejor fotocatalizador tipo Fenton a utilizar para la degradación de contaminantes presentes en agua.



a) Producción de radicales OH



b) Degradación de Ácido salicílico

Figura 3. Resultados del diseño de experimentos para a) la producción de radicales OH y b) la degradación del dosímetro.

Analizando los resultados con el Software Statgraphics Centurion XVI, se observa que en los diagramas de Pareto (**Figura 4**), la casi nula producción de $\bullet\text{OH}$ por la escoria M_{IT} no permite identificar las variables que tienen un efecto significativo en el proceso. En el caso de la escoria C_{OB} , el tiempo presenta una influencia significativa sobre la producción de radicales hidroxilo. Por otra parte, la degradación del dosímetro está influida por la dosis de H_2O_2 y el nivel de irradiación para el sistema catalizado por la escoria MIT, y cuando se utiliza la escoria C_{OB} , es el tiempo y la interacción dosis de H_2O_2 y el tiempo.

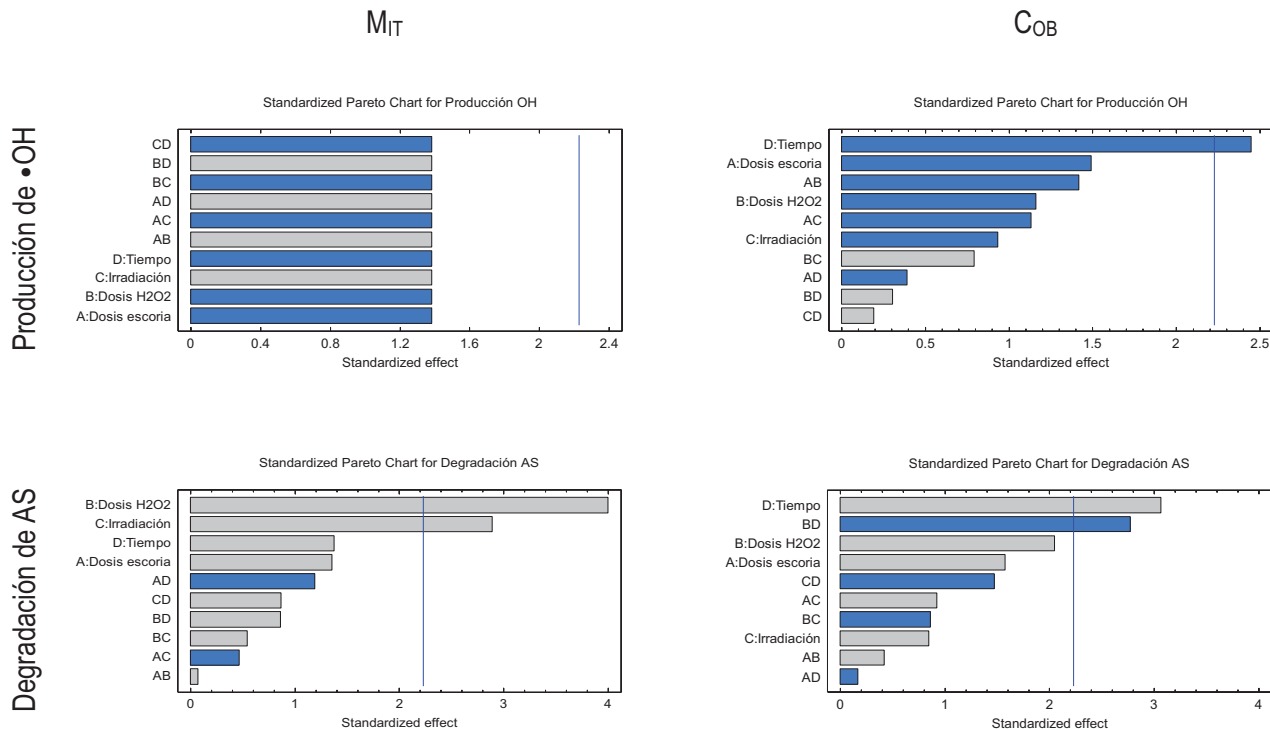


Figura 4 Diagramas de Pareto para la producción de $\bullet\text{OH}$ y la degradación del dosímetro con las escorias M_{IT} y C_{OB} .

Conclusiones

La escoria C_{OB} posee características fisicoquímicas y ópticas adecuadas para el uso de este residuo como un fotocatalizador tipo Fenton, con aplicaciones potenciales para su aplicación en un POA asistido con luz solar a pH cercano a la neutralidad.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas mostraron que la escoria C_{OB} en la mayoría de los casos presentó una mayor producción de radicales $\bullet OH$, y un porcentaje de degradación de AS superior a los valores obtenidos para la M_{IT} .

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Omar Novelo del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por el análisis de MEB y a la M. en C. Leticia García Montes de Oca del Instituto de Ingeniería de la UNAM por las determinaciones de HPLC. Así como también el financiamiento al proyecto de colaboración con Facultad de Ingeniería con el Instituto de Ingeniería UNAM 2013 No. 3365.

Referencias

1. Mercado Borrayo B., Schouwenaars R., González Chávez J. L., Ramírez-Zamora R. M. (2013) Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water, *J. Environ. Health: Part A*, 48(8):887-895. doi: 10.1080/10934529.2013.761492, ISSN 1093-4529.
2. Pignatello J., Oliveros E., Mackay A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 36, 1, 1-84
3. Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review. *Appl. Clay Sci.* 47: 182-192.
4. Morales Pérez A., Schowenaars R., Pfeifer H., Ramírez-Zamora R. M. (2013) "Inactivation of *Ascaris* eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeOx/C) synthesized by a novel hybrid production process", *J. Water Health*, 11(3):419-429. doi: 10.2166/wh.2013.203, ISSN 1477-8920.
5. Jen, J. -F., Leu, M. -F., Yang, T. C. (1998) "Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography". *J. Chromatogr. A* 796: 283-288.
6. Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J. "Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO_2TiO_2 coating" *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244, 160-167.
7. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. (1998) Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today* 41, 207-219.

Tabernas (Almería), 1 de agosto de 2014

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Estudios Superiores Zaragoza
Carrera en Ingeniería Química

Dr. Manuel Ignacio Maldonado Rubio, con DNI nº 34844466H, Científico Titular de Organismos Públicos de Investigación (OPIs), destinado en la Plataforma Solar de Almería (PSA) perteneciente al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

CERTIFICA:

Que la I.Q. **Sandra Yazmin Arzate Salgado**, profesor asignatura de la Carrera en Ingeniería Química de la FES Zaragoza, UNAM, con número de empleado 861142, ha concluido su estancia de investigación en la Plataforma Solar de Almería (PSA)-CIEMAT, en el periodo del 11 de junio al 31 de julio de 2014.

Durante dicha estancia se desarrollaron muy satisfactoriamente actividades orientadas a la investigación de la producción de hidrógeno en una planta solar mediante métodos fotocatalíticos; teniendo como las principales, la capacitación en el uso de las instalaciones y técnicas analíticas, puesta en marcha del sistema de reacción, exploración de las principales variables en la reacción, análisis de los resultados experimentales y redacción de un documento de divulgación científica.

Para cualquier consulta o cuestión quedo a su entera disposición.

Atentamente




Dr. Manuel Ignacio Maldonado Rubio
Científico Titular de OPIs
Unidad de Tratamientos Solares de Agua
Plataforma Solar de Almería-CIEMAT