



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

**DEGRADACIÓN DE TIABENDAZOL UTILIZANDO
ESCORIA METALÚRGICA DE COBRE, LUZ SOLAR Y DOS OXIDANTES**

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

PRESENTA:
M. I. REYNA GARCÍA ESTRADA

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA

DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA

DRA. SOFÍA ESPERANZA GARRIDO HOYOS
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

DR. JOSÉ ANTONIO SÁNCHEZ PÉREZ
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA SOLAR-UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE, 2020



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.



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:	Dr. José Antonio Sánchez Pérez
Secretario:	Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos
Vocal:	Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
1 ^{er} . Suplente:	Dr. Ignacio Monje Ramírez
2 ^{do} . Suplente:	Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) del Instituto de Ingeniería de la UNAM, que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015 No. de Certificado CMX C SGC 155 2017, válido en el período del 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020.

TUTORA DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por darme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por sus recursos humanos e infraestructura disponible.

A mi tutora de tesis, Dra. Rosa María Ramírez Zamora por su confianza, guía y sabiduría en el desarrollo de mi tesis.

A los integrantes de mi comité tutor: a la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, al Dr. Ignacio Monje Ramírez, a la Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos y al Dr. José Antonio Sánchez Pérez por su motivación, apoyo y comentarios valiosos que contribuyeron a un mejor desarrollo de mi tesis.

Al Dr. José Antonio Sánchez Pérez y su equipo de trabajo, que me recibió y apoyo durante mi estancia en el Centro de Investigación en Energía Solar de la Universidad de Almería.

A la M. en C. Leticia García Montes de Oca por su apoyo y enseñanzas en el desarrollo de diversas técnicas analíticas.

Al Dr. Rafael Shouwenaars por contribuir en la caracterización de la escoria de cobre mediante Microscopia Electrónica de Barrido y apoyo en el desarrollo de uno de los artículos derivados de esta tesis.

Al Ing. José Luis Rodríguez Pérez por contribuir en la construcción del reactor de canal abierto.

A la Dra. Pi Puig del Instituto de Geología por su apoyo en la caracterización de la escoria de cobre mediante Difracción de Rayos X.

A la M. en C. Selene Rubi Islas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por su apoyo en la caracterización de la escoria de cobre mediante los análisis de espectroscopia UV-Vis.

Al Dr. Omar Novelo Peralta del Instituto de Investigaciones de Materiales por su apoyo en la caracterización de la escoria de cobre mediante Microscopia Electrónica de Barrido.

A mis amigos y compañeros que me apoyaron directa e indirectamente en la realización de este trabajo.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	8
LISTA DE FIGURAS	10
RESUMEN	13
ABSTRACT	15
I. INTRODUCCIÓN	17
I. HIPÓTESIS	20
II. OBJETIVOS	21
III.1. Objetivo general.....	21
III.2. Objetivos específicos	21
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1. Definición y clasificación de plaguicidas	23
1.2. Generalidades del tiabendazol	23
1.2.1. Definición, clasificación, estructura, propiedades, físicas, químicas y toxicológicas.....	23
1.2.2. Concentraciones de tiabendazol en agua	25
1.2.3. Normatividad internacional y nacional.....	26
1.2.4. Métodos de remoción y de degradación de tiabendazol en agua	26
1.3. Proceso tipo foto-Fenton.....	28
1.3.1. Definición y reacciones químicas.....	28
1.3.2. Factores de influencia del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo	33
1.4. Escorias metalúrgicas de la industria del cobre	44
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	47
2.1. Obtención y caracterización de la escoria de cobre	48

2.2.	Pruebas de degradación de TBZ y de producción de radicales HO• por los sistemas EC+H ₂ O ₂ y EC+NaClO con y sin luz solar natural.....	49
2.2.1.	Materiales y reactivos.....	49
2.2.2.	Descripción del sistema experimental y técnicas experimentales.....	49
2.2.3.	Técnicas analíticas.....	51
2.3.	Pruebas de degradación de tiabendazol con los sistemas EC+H ₂ O ₂ +Luz solar simulada y EC+NaClO+luz solar simulada: determinación de factores de influencia significativa.....	52
2.3.1.	Diseño de experimentos para los sistemas EC+H ₂ O ₂ +luz solar simulada y EC+NaClO+luz solar simulada.....	53
2.3.1.1.	Diseño de experimentos para el sistema EC+NaClO+luz solar simulada..	54
2.3.1.2.	Diseño de experimentos para el sistema EC+H ₂ O ₂ +luz solar simulada.....	55
2.4.	Identificación y evaluación del valor mínimo y común de la relación molar oxidante/TBZ para diferentes concentraciones de TBZ, con base en la gráfica de superficie de respuesta.....	57
2.5.	Pruebas de degradación de TBZ con los sistemas EC+NaClO+luz solar simulada y EC+H ₂ O ₂ +luz solar simulada en diferentes matrices de agua.....	58
2.6.	Pruebas de toxicidad inicial de TBZ y en los efluentes producidos en los sistemas EC+NaClO+luz solar simulada y EC+H ₂ O ₂ +luz solar simulada con diferentes matrices de agua.....	59
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
3.1.	Caracterización fisicoquímica y óptica de la escoria de cobre.....	60
3.2.	Degradación de TBZ por los sistemas EC+H ₂ O ₂ +Luz solar natural y EC+NaClO+Luz solar natural.....	65
3.3.	Cinéticas de degradación de TBZ con los sistemas EC+NaClO+Luz solar simulada y EC+H ₂ O ₂ +Luz solar simulada utilizando un diseño de experimentos central compuesto.....	68
3.3.1.	Análisis estadístico de resultados.....	73

3.3.2. Optimización de las condiciones experimentales de degradación del TBZ por el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada y EC+H ₂ O ₂ +Luz solar simulada	77
3.3.3. Reúso cíclico de la escoria de cobre como catalizador tipo Fenton aplicando condiciones experimentales óptimas	80
3.4. Identificación y evaluación del valor mínimo y común de la relación molar oxidante/TBZ para diferentes concentraciones de TBZ, con base en la gráfica de superficie de respuesta.....	83
3.5. Influencia del tipo de matriz acuosa sobre la degradación de TBZ en ambos sistemas	86
3.6. Toxicidad aguda en diferentes matrices de agua tratadas por los sistemas de EC+Oxidante+Luz solar simulada.....	90
CONCLUSIONES	93
RECOMENDACIONES	95
REFERENCIAS	96
ANEXOS	107
Anexo A. Límite máximos permitidos de plaguicidas en agua potable	107
Anexo B. Cálculo para determinar la dosis estequiométrica de NaClO	108
Anexo C. Cálculo para determinar la dosis estequiométrica de H ₂ O ₂	109
Anexo D. Cálculo de las constantes de velocidad de degradación de TBZ y consumo de oxidante.....	110
Anexo E. Producción científica	113

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del tiabendazol.....	24
Tabla 1.2. Comparación del proceso Fenton en fases homogénea y heterogénea (Soon y Hameed, 2011)	32
Tabla 1.3. Estudios realizados aplicando el proceso HOCl/Fe ²⁺	36
Tabla 1.4. Mayores componentes en las escorias de cobre (% peso) (Solís, 2014)	45
Tabla 1.5. Condiciones óptimas en el proceso tipo foto Fenton y tipo-Fenton utilizando escorias cobre como catalizador	46
Tabla 2.1. Factores evaluados con los valores codificados y reales de cada nivel.....	54
Tabla 2.2. Matriz de experimentos de las pruebas de degradación de TBZ con el sistema EC+NaClO+luz solar simulada	55
Tabla 2.3. Factores evaluados con los valores codificados y reales de cada nivel.....	56
Tabla 2.4. Matriz de experimentos de las pruebas de degradación de TBZ con el sistema EC+H ₂ O ₂ +luz solar simulada	57
Tabla 3.1. Composición química de las escorias de cobre determinada	60
por fluorescencia de rayos X	60
Tabla 3.2. Constantes cinéticas de degradación de TBZ y producción de HO• en los sistemas H ₂ O ₂ , EC+H ₂ O ₂ y EC+H ₂ O ₂ +LSN	66
Tabla 3.3. Constantes de velocidad de degradación de TBZ y consumo de NaClO	70
Tabla 3.4. Constantes de velocidad de degradación de TBZ y consumo de H ₂ O ₂	70
Tabla 3.5. Análisis de varianza para la degradación de TBZ en el sistema EC+NaClO+luz solar simulada (t= 30 min).....	74
Tabla 3.6. Análisis de varianza para la degradación de TBZ en el sistema EC+H ₂ O ₂ +luz solar simulada (t= 180 min)	74
Tabla 3.7. Condiciones experimentales óptimas del sistema EC+NaClO+LSS	78
Tabla 3.8. Condiciones experimentales óptimas del sistema EC+H ₂ O ₂ +LSS	78

Tabla 3.9. Constantes de velocidad de los procesos EC+Oxidante+Luz	79
Tabla 3.10. Condiciones de reúso cíclico de diferentes catalizadores.....	81
Tabla 3.11. Relación molar NaClO/TBZ considerando el intervalo de NaClO	83
Tabla 3.12. Relación molar de H ₂ O ₂ /TBZ considerando el intervalo de H ₂ O ₂	84
Tabla 3.13. Características fisicoquímicas de los efluentes de agua residual municipal (real y simulado)	86
Tabla 3.14. Degradación de TBZ en diferentes matrices de agua con el sistema EC+NaClO+Luz solar natural	88
Tabla 3.15. Degradación de TBZ en diferentes matrices de agua con el sistema EC+H ₂ O ₂ +Luz solar natural	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Proceso Fenton en fase homogénea a través del hierro lixiviado (1) y en fase heterogénea en la superficie del catalizador (2) (Bello <i>et al.</i> , 2018).....	29
Figura 1.2. Distribución de especies de cloro como función de pH a 25 °C (Deborde y Gunten, 2008).....	34
Figura 1.3. Reactores de concentración solar: a) Colector parabólico, b) Colector cilíndrico-parabólico, c) Concentrador parabólico-compuesto y reactores sin concentración solar: d) Reactor de lecho fijo de capa fina, e) Reactor de doble capa y f) Reactor de canal abierto (Cassano y Alfano, 2000).....	41
Figura 1.4. Diagrama de reactor de canal abierto (Bux y Chisti, 2016).....	42
Figura 2.1. Diagrama general de la metodología experimental.....	47
Figura 2.2. Reactor abierto con luz solar natural.....	49
Figura 2.3. a) Fotorreactor de canal abierto, b) Simulador solar.....	51
Figura 2.4. Diagrama del diseño central compuesto	53
Figura 2.5. Gráfica de superficie de respuesta.....	58
Figura 3.1. Morfología de la escoria de cobre observada en MEB	61
Figura 3.2. Identificación de fases cristalinas en escorias metalúrgicas de cobre por DRX (F = Fayalita y M=Magnetita).....	62
Figura 3.3. a) Espectro de absorbancia UV-vis de EC y b) Gráfica de Tauc para la determinación de la banda prohibida.....	64
Figura 3.4. Cinéticas de degradación de TBZ utilizando los elementos y diferentes combinaciones del sistema EC+H ₂ O ₂ +luz solar natural con EC= 3 g/L, H ₂ O ₂ = 15 mg/L (0.44 mM) y TBZ= 0.1 mg/L.....	66
Figura 3.5. Producción de radicales hidroxilo en los sistemas EC+H ₂ O ₂ y EC+NaClO con luz solar simulada y natural con EC= 3 g/L, H ₂ O ₂ = 15 mg/L (0.44 mM), NaClO= 33 mg/L (0.44mM), 60 min de reacción, pH= 7, Ac.Salicílico/H ₂ O ₂ = 5 y Ac.Salicílico/NaClO= 5 .	67

Figura 3.6. Cinéticas de degradación de TBZ de las pruebas realizadas con base en un diseño de experimentos central compuesto a) Sistema EC+NaClO+luz solar simulada y b) EC+H ₂ O ₂ +luz solar simulada.....	69
Figura 3.7. Cinéticas de consumo de oxidante a) Cinética de primer orden para el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada y b) Cinética de orden cero para el sistema EC+H ₂ O ₂ +Luz solar simulada.....	72
Figura 3.8. Diagrama de Pareto para los sistemas a) EC+NaClO+Luz solar simulada (t= 30 min) y b) EC+H ₂ O ₂ +Luz solar simulada (t= 180 min).....	75
Figura 3.9. Gráfica de superficie de respuesta para la degradación de TBZ por el sistema a) EC+NaClO+Luz solar simulada (t= 30 min) y b) EC+H ₂ O ₂ +Luz solar simulada (t= 180 min)	76
Figura 3.10. Cinéticas de degradación de TBZ y de consumo de oxidante con condiciones óptimas con luz solar simulada y luz solar natural, en el sistema EC+NaClO+Luz (EC= 1.11 g/L, NaClO= 70.08 mg/L, TBZ= 1.23 mg/L, pH= 7)	78
Figura 3.11. Cinéticas de degradación de TBZ y de consumo de oxidante con condiciones óptimas con luz solar simulada y luz solar natural, en el sistema EC+H ₂ O ₂ +Luz (EC= 1.17 g/L, H ₂ O ₂ = 30 mg/L, TBZ= 2.01 mg/L, pH= 7)	79
Figura 3.12. Degradación de TBZ en cinco ciclos de reúso de la EC en el sistema EC+NaClO+Luz en condiciones experimentales óptimas (EC= 1.11 g/L, NaClO= 70.08 mg/L, TBZ= 1.23 mg/L, pH= 7, 30 min de reacción) en luz solar simulada	82
Figura 3.13. Degradación de TBZ en ciclos de reúso de la EC en el sistema EC+H ₂ O ₂ +Luz en condiciones experimentales óptimas (EC= 1.17 g/L, H ₂ O ₂ = 30 mg /L, TBZ= 2.01 mg/L, pH= 7, 180 min de reacción) en luz solar simulada.	82
Figura 3.14. Cinéticas de degradación de TBZ con una relación molar NaClO/TBZ= 36 y aplicando luz solar simulada (EC= 1.11 g/L, pH= 7, 30 min de reacción)	85
Figura 3.15. Cinéticas de degradación de TBZ con una relación molar H ₂ O ₂ /TBZ= 44 y aplicando luz solar simulada (EC= 1.17 g/L, pH= 7, 180 min de reacción)	85
Figura 3.16. Cinéticas de degradación de 7.36 mg/L de TBZ con una relación molar NaClO/TBZ de 36 y aplicando luz solar simulada a diferentes matrices de agua (condiciones	

experimentales EC= 1.11 g/L, TBZ= 7.36 mg/L (3.66E-5 M), NaClO= 100 mg/L (1.34E-3 M), 30 min de reacción)	87
Figura 3.17. Cinéticas de degradación de 7.36 mg/L de TBZ con relación molar H ₂ O ₂ /TBZ de 44 y aplicando luz solar simulada a diferentes matrices de agua (condiciones experimentales EC= 1.17 g/L, TBZ= 7.36 mg /L (3.66E-5 M), H ₂ O ₂ = 55 mg/L (1.60E-3 M), 180 min de reacción)	89
Figura 3.18. Toxicidad inicial y final a diferentes tiempos de reacción de disoluciones del TBZ en cada matriz de agua por el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada	91
Figura 3.19. Toxicidad inicial y final a diferentes tiempos de reacción de disoluciones del TBZ en cada matriz de agua por el sistema EC+H ₂ O ₂ +Luz solar simulada	92

RESUMEN

En esta tesis se evaluó el proceso de degradación del tiabendazol (TBZ) presente en tres matrices de agua, utilizando escoria metalúrgica de cobre (EC), luz solar y dos oxidantes (hipoclorito de sodio (NaClO) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2)) en un fotorreactor de canal abierto. Se comprobó la hipótesis planteada, demostrando que, en condiciones óptimas experimentales, la eficiencia y velocidad de degradación del tiabendazol por el sistema $\text{EC}+\text{NaClO}+\text{luz solar simulada}$ (LSS) fueron mayores a los valores del $\text{EC}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{LSS}$ en agua destilada y efluente simulado y real de agua residual municipal.

El trabajo experimental se dividió en cuatro etapas principales: caracterización de la escoria, pruebas exploratorias de degradación del TBZ en agua destilada, pruebas de optimización en agua destilada y pruebas de degradación en condiciones óptimas experimentales en dos efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales.

En la primera etapa, se caracterizó la escoria de cobre como catalizador empleando: fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DFRX), microscopía electrónica de barrido y espectroscopia UV-Vis. Dentro de los principales resultados, destaca que el elemento mayoritario de este material fue el hierro ($59.26\pm 2.56\%$ peso como óxidos de hierro) y como fases cristalinas la magnetita (Fe_3O_4) y fayalita (Fe_2SiO_4) de acuerdo a un análisis semicuantitativo. Estas fases se han reportado como catalizadores heterogéneos tipo Fenton para la descomposición catalítica del H_2O_2 .

En la segunda etapa, se realizaron pruebas exploratorias de degradación de TBZ a una concentración de 0.1 mg/L utilizando el sistema $\text{EC}+\text{H}_2\text{O}_2$ con y sin luz solar natural; además, se verificó la producción de radicales hidroxilo en el sistema $\text{EC}+\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{EC}+\text{NaClO}$ con luz solar natural (LSN) y luz solar simulada. En estas pruebas, se cuantificó el doble de producción de radicales hidroxilo en el sistema $\text{EC}+\text{NaClO}$ respecto al valor del sistema $\text{EC}+\text{H}_2\text{O}_2$ con luz solar natural o simulada. Lo que permitió identificar a la EC como un catalizador heterogéneo tipo Fenton, además que la presenta luz incrementa la producción de radicales hidroxilo y eficiencia de degradación.

En la tercera etapa, se realizaron pruebas de degradación de TBZ presente en agua destilada con los sistemas $\text{NaClO}+\text{EC}+\text{LSS}$ y $\text{EC}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{LSS}$, utilizando un diseño de experimentos central compuesto en cada sistema. El modelo estadístico obtenido con estos resultados, permitió estimar las condiciones experimentales óptimas para alcanzar la mayor degradación de TBZ utilizando el sistema $\text{EC}+\text{NaClO}+\text{LSS}$ ($\text{EC}=1.11\text{ g/L}$, $\text{NaClO}=70.08\text{ mg/L}$, $\text{TBZ}=1.23\text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, 30 min de reacción) y el sistema $\text{EC}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{LSS}$ ($\text{EC}=1.17\text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=30\text{ mg/L}$, $\text{TBZ}=2.01\text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, 180 min de reacción)., además se observó que el sistema con NaClO presentó los valores calculados más grandes de las constantes aparentes de degradación de TBZ, respecto a los del H_2O_2 . Utilizando las condiciones óptimas calculadas, se verificó que la escoria de cobre presentó en el sistema NaClO los mismos resultados durante cinco ciclos de reúso.

Finalmente, en la cuarta etapa un análisis de la gráfica de superficie de respuesta, permitió identificar la mínima y común relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBZ}$ de 44 y NaClO/TBZ de 36, para alcanzar la máxima eficiencia. Utilizando estas relaciones molares, se evaluó el efecto de la matriz o contenido de compuestos orgánicos e inorgánicos de la fase acuosa sobre la eficiencia del proceso, utilizando agua destilada (blanco) y dos efluentes (real y simulado) de plantas de tratamiento de agua residual municipal (EAR y EAS). En el sistema $\text{EC}+\text{NaClO}+\text{LSS}$, los resultados de la degradación de TBZ en agua destilada, EAR y EAS mostraron que la matriz no tuvo efecto significativo en la eficiencia, ya que el 100% de degradación se obtuvo a los 15 min en los tres tipos de agua. Sin embargo, en el sistema $\text{EC}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{LSS}$ se observó que la influencia de la matriz en la velocidad de degradación de TBZ fue significativa, ya que en agua destilada y EAS se obtiene el 100% de degradación a 90 y 180 min respectivamente, mientras que en EAR la degradación de TBZ fue de 98% en 180 min. Lo anterior, debido a la presencia de iones carbonato, cloruro y sulfatos que están presentes en las matrices de EAR y EAS que pueden consumir radicales hidroxilo; aunado a esto los valores de las constantes de velocidad en EAS y EAR fueron significativamente menores respecto al obtenido en agua destilada. La toxicidad aguda, medida por el método Lumistox utilizando la bacteria *Vibrio Fisheri*, mostró que el sistema $\text{EC}+\text{NaClO}+\text{Luz}$ disminuye este parámetro en un tiempo de contacto menor al del H_2O_2 , lo que demuestra que es una alternativa eficiente para la degradación de plaguicidas presentes en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales.

ABSTRACT

In this PhD thesis, the degradation process of thiabendazole (TBZ) present in three water matrix was evaluated, using copper metallurgical slag (EC), sunlight and two oxidants (sodium hypochlorite (NaClO) and hydrogen peroxide (H₂O₂)) in a raceway photoreactor. The proposed hypothesis was verified, showing that, under optimal experimental conditions, the efficiency and rate of degradation of thiabendazole by the system EC+NaClO+simulated sunlight (LSS) were higher than the values of EC+H₂O₂+LSS in distilled water and municipal wastewater effluent.

The experimental work was divided into four main stages: slag characterization, exploratory TBZ degradation tests in distilled water, optimization tests in distilled water, and degradation tests under optimal experimental conditions in two effluents from wastewater treatment plants.

In the first stage, the characterization of copper slag as catalyst was performed using: X-ray Fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Among the main results, it stands out that the major element of this material was iron (59.26±2.5% w/w iron oxides) and magnetite (Fe₃O₄) and fayalite (Fe₂SiO₄) as crystalline phases, according to semi-quantitative analysis. These phases had been report as catalyst type Fenton heterogenous for decomposition catalytic of H₂O₂.

In the second stage, exploratory degradation tests of TBZ were carried out whit a concentration of 0.1 mg/L using the system EC+H₂O₂ with and without sunlight; also, the production of hydroxyl radicals in the system EC+H₂O₂ and EC+NaClO was verified using sunlight (LSN) and simulated sunlight. In these tests, the EC+NaClO system showed a production of hydroxyl radicals two-folds greater than data obtained with EC+H₂O₂ using sunlight or simulated sunlight. This allowed the identification of EC as a heterogenous Fenton type catalyst, in addition to the fact that the light increased significantly the production of hydroxyl radicals and degradation efficiency.

In the third stage, degradation tests of TBZ present in distilled water performed with NaClO+ EC+LSS and EC+H₂O₂+LSS, using a central composite design of experiments for each one of these oxidation systems. The statistical model obtained with these results allowed estimating the optimal experimental conditions, to achieve the greatest degradation of TBZ using the EC+NaClO+LSS system (EC=1.11 g/L, NaClO=70.08 mg/L, TBZ=1.23 mg/L, pH=7, 30min of reaction) and the EC+H₂O₂+LSS system (EC=1.17 g/L, H₂O₂=30 mg/L, TBZ=2.01 mg/L, pH=7, 180 min of reaction). Furthermore, it observed that the system with NaClO presented the largest calculated values of the apparent degradation constants of TBZ, with respect to those of H₂O₂. Using the optimal calculated conditions, it was verify that copper slag presented the same results in the system NaClO during five reuse cycles.

Finally, an analysis of the response surface graph allowed identify the minimum and common molar ratio H₂O₂/TBZ of 44 and NaClO/TBZ of 36, to achieve the maximum efficiency. Using these molar ratios, the effect of the matrix or content of organic and inorganic compounds of the aqueous phase on the efficiency of the process evaluated, using distilled water (blank) and two effluents (real and simulated) municipal wastewater treatment plants (EAR and EAS). In the EC+NaClO+LSS system, the results of the degradation of TBZ in distilled water, EAR and EAS showed that the matrix not have effect significant in the efficiency, since 100% degradation was obtained after 15 min in the three types of water. However, in the EC+H₂O₂+LSS system it was observed that the influence of the water matrix on the degradation rate of TBZ was significant, since in distilled water and EAS 100% degradation is obtained at 90 and 180 min respectively, while in EAR the degradation of TBZ was 98% in 180 min. These results are associated to the presence of carbonate, chloride and sulfates ions in the matrix EAR y EAS, which can consume hydroxyl radicals; In addition to this, the values of the kinetics constants in EAS and EAR were significantly lower than obtained in distilled water. The toxicity acute, measures by the Lumistox method using the *Vibrio Fischeri* bacteria, showed that the EC+NaClO+LSS system reduces this parameter in a shorter contact time than H₂O₂. This demonstrates that this system is an alternative for the degradation of pesticides present in municipal wastewater treatment plants.

I. INTRODUCCIÓN

La agricultura es una de las actividades económicas primarias realizadas alrededor del mundo. En México se destinan cerca de 30 millones de hectáreas del territorio nacional (FAO, 2018) para cultivar una gran variedad de plantas, semillas y frutos. Para proteger su calidad en el año 2015 se aplicaron 56 mil toneladas de plaguicidas (SEMARNAT, 2018).

El tiabendazol es un plaguicida, clasificado como fungicida que se utiliza en la preservación de frutas y verduras, se ha identificado en diferentes cuerpos de agua y en efluentes de agua residual (Asghar *et al.*, 2016; Masiá *et al.*, 2013; Farré *et al.*, 2008; Castillo *et al.*, 2000). La presencia en el ambiente puede afectar a organismos acuáticos, ya que se acumula en los tejidos y modifican su metabolismo (Ekman *et al.*, 2014), además de que se ha considerado como posible cancerígeno, debido a esto diversos procesos han sido estudiados para su remoción.

Uno de los procesos de remoción es el proceso foto-Fenton heterogéneo que puede ser factible para el tratamiento de plaguicidas debido a las altas eficiencias de degradación. Este proceso de oxidación avanzada, depende de un catalizador sólido de hierro, un oxidante (generalmente peróxido de hidrógeno (H_2O_2)) y una fuente de luz. El proceso genera radicales hidroxilo (HO^*) con alto poder de oxidación, al descomponerse el H_2O_2 por el catalizador y por acción de la luz (Ikehata y El-Din, 2006). Sin embargo, aún presenta algunas limitaciones para su aplicación a gran escala: a) no hay un catalizador específico, b) pérdida del catalizador y generación de lodos al reajustar el pH del efluente tratado y c) requiere altas dosis de oxidante. Para superar esta desventaja se ha propuesto la síntesis de una gran variedad de catalizadores sólidos de hierro depositados en una diversidad de soportes mesoporosos (Benzaquén *et al.*, 2017; J. Wang *et al.*, 2017; Zhong *et al.*, 2012). Sin embargo, debido a que la síntesis de estos catalizadores es larga y costosa, se ha determinado que es necesario explorar el uso de materiales alternativos con propiedades catalíticas pero que sean de fácil adquisición. Una opción que ha sido evaluada en diversos estudios (Arzate-Salgado *et al.*, 2016; Huanosta-Gutiérrez *et al.*, 2012; Solís-López *et al.*, 2014) la representan las escorias metalúrgicas del proceso de extracción de cobre, ya que son un residuo con alto

contenido de óxidos de hierro, por lo que pueden ser utilizadas sin tratamiento químico alguno, lo que incrementa la factibilidad del proceso.

Otra de las limitaciones para la aplicación industrial de este proceso en plantas de tratamiento es el costo del peróxido de hidrógeno que es alto (\$390-500 USD por tonelada) (Asghar *et al.*, 2015). A este respecto, se han identificado dos estudios recientes que han demostrado que el hipoclorito de sodio (NaClO) también puede producir radical hidroxilo cuando reacciona con sales de hierro (Fe^{2+}). Behin *et al.* (2017) compararon los procesos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) y tipo Fenton ($\text{NaClO}/\text{Fe}^{2+}$) en la degradación de compuestos aromáticos presentes en aguas residuales y obtuvieron una remoción de 88.7% y 83.4% en 60 min de contacto bajo las condiciones de pH 3, relación másica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ de 2.16 y relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 10 y pH 3.5, relación másica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ de 1.26 y relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 36, respectivamente. Kałużna-Czaplińska *et al.* (2010) aplicaron ambos oxidantes (H_2O_2 e NaClO) con sales de hierro para degradar un colorante (ácido marrón 349) durante 120 min a una temperatura de 60°C, observaron una alta eficiencia de degradación (96%) bajo las condiciones pH 2.5, 20 mg/L Fe^{2+} y 77 mg/L H_2O_2 y de 70% con 38.5 mg/L NaClO, 20 mg/L Fe^{2+} y pH 3.5. Además, en la literatura (Martínez *et al.*, 2007; Mirzaei *et al.*, 2017) se reporta que el sistema foto-Fenton usando H_2O_2 y sales de hierro genera tres moles de radicales hidroxilo (dos moles de la reacción H_2O_2 con luz UV y uno de la reacción Fenton), mientras que el sistema NaClO-Fe-Luz puede formar radicales hidroxilo (HO^\bullet) y cloro (Cl^\bullet), cuatro y tres moles respectivamente, lo que indica una ventaja del uso del NaClO respecto al H_2O_2 .

Sin embargo, en ninguno de estos dos estudios se evaluó el desempeño de la combinación de hipoclorito de sodio con catalizadores sólidos de hierro o tipo Fenton a pH neutro y aplicando luz (proceso foto-Fenton en fase heterogénea). En los catalizadores sólidos, el hierro está inmovilizado en el soporte, lo que evita su pérdida y, además, estos materiales pueden reutilizarse varias veces. Tampoco se evaluó la calidad del efluente producido a través de la toxicidad después del tratamiento. Determinar lo anterior, representaría una contribución, ya que se podría evaluar de una manera más adecuada la eficiencia de los procesos Fenton y tipo Fenton para la degradación de contaminantes orgánicos. Adicionalmente, el uso de

catalizadores sólidos tipo Fenton evitaría la formación de lodos o pérdida del catalizador y, además, se aplicaría un oxidante más económico que el peróxido de hidrógeno.

Por otra parte, el tipo de reactor utilizado es otro factor que influye en el costo y eficiencia del proceso foto-Fenton, ya que es importante que el material de construcción y el diseño geométrico faciliten la absorción de la luz (Soriano-Molina *et al.*, 2018). Recientemente, algunos autores han demostrado que el fotorreactor de canal abierto (*Raceway* en inglés) es eficiente y económico para realizar las reacciones foto-Fenton en fase homogénea a escala laboratorio y piloto, con el fin de degradar contaminantes del agua, como son el acetamiprid, tiabendazol y colorantes azo (Arzate *et al.*, 2017; Chavaco *et al.*, 2017; Rivas *et al.*, 2015; Carra *et al.*, 2014)

Con base en lo expuesto en párrafos anteriores, en este trabajo se evaluó la degradación del tiabendazol presente en diferentes matrices de agua, utilizando escorias metalúrgicas (catalizador heterogéneo tipo Fenton) y dos oxidantes (hipoclorito de sodio o peróxido de hidrógeno) en un fotorreactor de canal abierto (EOFCA).

II. HIPÓTESIS

En condiciones óptimas experimentales, los valores de la eficiencia y velocidad de degradación del tiabendazol por el sistema EC+NaClO+luz solar simulada serán mayores a los del sistema EC+H₂O₂+ luz solar simulada en agua destilada y efluente de agua residual municipal.

Lo anterior, debido a que en la descomposición del NaClO por la escoria metalúrgica y la luz solar se genera un mayor número de moles de radicales HO• (4 moles) respecto al número de moles producido a partir del H₂O₂ (3 moles), además de que también se generan radicales cloro (Cl•, Cl₂⁻ y ClO•) que contribuyen a la degradación de este contaminante.

III. OBJETIVOS

III.1. Objetivo general

Evaluar el proceso de degradación del tiabendazol (TBZ) presente en tres matrices de agua, utilizando escoria metalúrgica de cobre (EC), luz solar y dos oxidantes (hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno) en un fotorreactor de canal abierto (EOFCA).

III.2. Objetivos específicos

III.2.1. Determinar la capacidad de la escoria de cobre como catalizador en los sistemas EC+H₂O₂ (sistema tipo Fenton en fase heterogénea) y EC+NaClO, con y sin luz solar natural, utilizando las mejores condiciones reportadas en literatura, para la degradación de TBZ.

III.2.2. Optimizar los valores de los factores experimentales (concentración inicial del TBZ, dosis de oxidantes y de escoria) en los sistemas EC+NaClO+Luz solar simulada y EC+H₂O₂+Luz solar simulada, para la obtención de la mínima concentración residual de oxidante, y los máximos de la eficiencia y de las velocidades de degradación del tiabendazol y de consumo del oxidante en agua destilada, mediante pruebas de laboratorio realizadas con base en una metodología de diseño de experimentos.

III.2.3. Determinar el sistema de oxidación de los dos evaluados, sobre el que la aplicación de la escoria metalúrgica produce un mayor efecto en las velocidades de remoción de TBZ, de consumo de oxidante en agua destilada, con luz solar natural y simulada, así como del mayor número de ciclos de reúso de la escoria como catalizador tipo Fenton en condiciones experimentales óptimas.

III.2.4. Identificar y evaluar el valor mínimo y común de la relación molar oxidante/TBZ, que aplique para el intervalo estudiado de concentraciones de TBZ y que presente la mayor eficiencia degradación y consumo de oxidante, mediante un análisis de la superficie de respuesta obtenida en el diseño de experimentos.

III.2.5. Determinar el mejor oxidante de los dos evaluados para la obtención de la máxima y más rápida degradación del tiabendazol y consumo de oxidante, y disminución de la toxicidad en el efluente producido con agua destilada, utilizando luz solar simulada, la máxima concentración inicial de TBZ y la dosis calculada óptima de escoria, así como la relación molar mínima de oxidante/TBZ, y tiempos iguales de contacto.

III.2.6. Determinar la influencia del tipo de matriz acuosa sobre la eficiencia y velocidad de degradación del tiabendazol, la toxicidad de los efluentes producidos, y en la velocidad y consumo de oxidante para los dos sistemas de EC+NaClO+Luz y EC+H₂O₂+Luz, utilizando luz solar simulada, la máxima concentración inicial de TBZ y la dosis calculada óptima de escoria, así como la relación molar mínima de oxidante/TBZ y tiempos iguales de contacto.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Definición y clasificación de plaguicidas

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 2020) define a los plaguicidas como una sustancia o mezcla de sustancias, producida de manera sintética y/o natural, destinada para prevenir, mitigar, repeler o destruir el crecimiento de algunos organismos considerados como plaga.

Los plaguicidas se clasifican en función de algunas de sus características principales, como son la toxicidad aguda, mecanismo de acción y la estructura química. Con base en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda se clasifican en: extremadamente peligrosos (Clase IA), altamente peligrosos (Clase IB), moderadamente peligrosos (Clase II), ligeramente peligrosos (Clase III) y menos tóxico (Clase IV) (clasificación de la Organización Mundial de la Salud (OMS)). Conforme en el mecanismo de acción, se encuentran fungicidas (control de hongos), insecticidas (control de insectos), herbicidas (control de maleza), acaricidas (control de ácaros) entre otros. De acuerdo a su estructura química, los plaguicidas están agrupados en diferentes clases de sustancias químicas como son amida, carbamato, organoclorado, organofosforado, triazina, urea, benzimidazoles, entre otros. Algunos de ellos son altamente tóxicos como el paratión metílico y el carbofurán, y persistentes como los benzimidazoles, entre los que se encuentra el tiabendazol.

1.2. Generalidades del tiabendazol

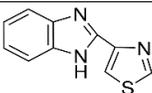
1.2.1. Definición, clasificación, estructura, propiedades, físicas, químicas y toxicológicas

El tiabendazol (TBZ) es un compuesto del grupo de benzimidazoles, que es utilizado como fungicida en varias etapas de cultivo de frutas y verduras, desde pre-siembra, pre-cosecha, post-cosecha y tratamiento de semillas; además, también se aplica como antihelmíntico en seres humanos y animales. De acuerdo a la Agencia de Protección del Medio Ambiente de

Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés), 62 productos de tiabendazol son actualmente registrados en el mercado.

En la Tabla 1.1 se muestran las propiedades fisicoquímicas del tiabendazol. Los valores de su vida media en agua y suelo permiten estimar una alta persistencia en el ambiente, y el coeficiente de adsorción de carbón orgánico y la partición octanol-agua indican la tendencia del plaguicida a ser escasamente retenido por los suelos o sedimentos, por lo que se estima que una vez aplicado en suelo migrará al agua (INECC, 2007).

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del tiabendazol

Parámetro	Valor	Referencia
Estructura química		Tadeo, 2008
Fórmula química	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	Tadeo, 2008
Nombre químico	2-(4-tiazolil)-1H-benzimidazol	Tadeo, 2008
Peso molecular (g/mol)	201.25	Dumancas <i>et al.</i> , 2014
Solubilidad en agua a 20°C (mg/L)	30	Tadeo, 2008
Constante de ley de Henry (Atm m ³ /mol)	2.12x10 ⁻¹¹	PPDB
Coefficiente de adsorción de carbón orgánico (K _{oc}) (mL/g)	1 104 – 22 467	PPDB
Coefficiente de partición octanol – agua (K _{ow}) (Log P)	2.39	Tadeo, 2008
Vida media en suelo (días)	33-120	Tadeo, 2008
Vida media en agua (días)	>365	Syngenta
Categoría toxicológica	III	WHO, 2009

En el mercado se puede encontrar este fungicida con varios nombres como: tecto 60, tiabendazol técnico; metasol tk 100, tecto 10 ls, metasol tk 100, metasol tk 50 a.d., entre otros (COFEPRIS). En presentaciones de polvo y suspensión acuosa se encuentra en concentraciones de 60 % p/p a 46.53 % p/v respectivamente.

Aunque no se identificaron reportes de efectos tóxicos crónicos a la salud humana por contacto directo con el tiabendazol, se tiene información de que cuando es consumido como antihelmíntico provoca dolor abdominal, náuseas y vómito (Ekman *et al.*, 2014). Es tóxico para animales ya que provoca daños al hígado y al intestino (Séide *et al.*, 2016) y para organismos acuáticos debido a que modifica el metabolismo de los peces, además se ha determinado que los peces acumulan gran cantidad de plaguicidas en sus tejidos (Ekman *et al.*, 2014). Las categorías toxicológicas están clasificadas desde el rango I (más tóxico) al IV (menos tóxico), aunque el tiabendazol posee un rango III, de mediana toxicidad, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos lo ha clasificado como posible cancerígeno ya que causa daño a la tiroides y al hígado (USEPA, 2002).

1.2.2. Concentraciones de tiabendazol en agua

El TBZ se ha identificado junto con varios plaguicidas en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual en concentraciones que varían de 0.11 µg/L (Bernabeu *et al.*, 2011), 3.3 µg/L (Sánchez Pérez *et al.*, 2014) y 70 µg/L (Jiménez-Tototzintle *et al.*, 2015), y al descargar estas aguas pueden llegar a contaminar ríos y lagos. Debido a esto Ccancapa *et al.* (2016) evaluaron la presencia de plaguicidas en agua superficial y en sedimentos por un periodo de dos años, identificando 50 plaguicidas en ambos medios., entre ellos encontraron al TBZ, debido a su largo tiempo de vida media, a una concentración de 21.75 y 187 ng/L, e incluso a estas concentraciones tan bajas los plaguicidas pueden ser bioacumulados (Farré *et al.*, 2008).

Otra fuente de contaminación por plaguicidas es el mal manejo o disposición de contenedores de plaguicidas vacíos que contienen pequeñas cantidades, ya que la mayoría de ellos son desechados con otros residuos o depositados sin precaución en el mismo campo en el que fueron aplicados. A largo plazo, el suelo y agua presentan un riesgo de contaminación de

estos residuos. Al respecto, se han implementado varios programas como es la recolección y reciclado de contenedores de plástico., después de la recolección, los contenedores son lavados y el agua usada resulta contaminada con una mezcla o variedad de plaguicidas, con concentraciones que oscilan desde 0.02 hasta 45 mg/L (Vilar *et al.*, 2012).

1.2.3. Normatividad internacional y nacional

Como consecuencia del alto consumo de plaguicidas y su presencia en agua superficial y subterránea, diferentes organismos internacionales han establecido límites máximos permisibles. El Consejo de la Unión Europea ha establecido para agua subterránea una concentración máxima de 0.1 µg/L y 0.5 µg/L de plaguicidas individuales y en conjunto respectivamente. En México, la modificación en el 2000 de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece una concentración entre 0.03 a 30 µg/L para algunos plaguicidas en agua potable (Anexo A). Además, como una medida de control en la disposición de envases vacíos se implementó el Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines (PNREVAA) conocido como “Conservemos el Campo Limpio”, en el cual se recolecta y se recicla el contenedor con el fin de disminuir el daño a la salud y al ambiente (SAGARPA).

En el caso del TBZ específicamente la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) establece el límite máximo residual en frutas y verduras: trigo 0.05 mg/kg, soya 0.1mg/kg, arroz 0.3 mg/kg, plátano 3 mg/kg, calabacita 1 mg/kg, fresa y papayo 5.0 mg/kg, papa, cítricos, mango, pera, vid, manzana y aguacate 10 mg/kg.

1.2.4. Métodos de remoción y de degradación de tiabendazol en agua

Los métodos más estudiados para remover TBZ son principalmente de tipo fisicoquímico: sorción y procesos de oxidación avanzada. En el proceso de adsorción se han empleado arcillas naturales como montmorilonita (Gamba *et al.*, 2017; Lombardi *et al.*, 2003; Lombardi *et al.*, 2006) y arcillas sintéticas (Roca *et al.*, 2014; Roca *et al.*, 2013) debido a su gran área superficial, su relativo bajo costo y su gran capacidad de intercambio catiónico. Sin

embargo, en este proceso solamente se transfiere al TBZ de la fase líquida a la sólida, y además, estos materiales adsorbentes suelen saturarse y requieren tratamientos adicionales para regenerarlos. Los procesos de oxidación avanzada (POA) pueden degradar el TBZ en CO₂, agua e iones inorgánicos o a algunos subproductos orgánicos de fácil biodegradabilidad, a través de una reacción con radicales hidroxilo (HO[•]).

Entre los POA utilizados para degradar TBZ se puede mencionar a la oxidación electroquímica con electrodos cubiertos con capas finas de diamante con boro (Brahim *et al.*, 2016), fotocátalisis con TiO₂/UV (Jiménez *et al.*, 2015; Calza *et al.*, 2003), Foto-Fenton (Carra *et al.*, 2015) y Fenton (Sirtori *et al.*, 2014). Estos métodos operan a pH controlado o los catalizadores se activan a una longitud de onda específica, lo que limita su aplicación.

Algunos estudios proponen combinar procesos biológicos con TiO₂/UV (Jiménez-Tototzintle *et al.*, 2015) o con Fenton (Sánchez-Peréz *et al.*, 2014), con el fin de remover en primera instancia la materia orgánica y, posteriormente que el POA degrade el TBZ. A la fecha no existe un método instalado a nivel industrial que degrade y mineralice este tipo de contaminantes, ya que las condiciones de operación o limitaciones del proceso impiden su aplicación a gran escala.

Sin embargo, el proceso tipo foto-Fenton en fase heterogénea, que además de presentar altos porcentajes de degradación, puede utilizar la luz solar y residuos o subproductos industriales con alto contenido de hierro y otros metales de transición como catalizadores, representa una de las mejores opciones para poder ser aplicado a escala industrial. Aunque es necesario estudiar y optimizar otros factores como el tipo de reactor para el proceso, que permitan hacer más factible su aplicación.

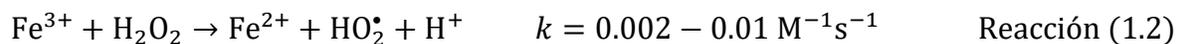
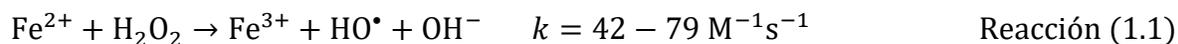
1.3. Proceso tipo foto-Fenton

1.3.1. Definición y reacciones químicas

La interacción entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. El proceso de oxidación Fenton o Fenton homogéneo es una reacción catalítica de descomposición del peróxido de hidrógeno por iones hierro (Fe^{2+}) que produce radicales HO^\bullet como especies oxidantes y convierte Fe^{2+} a Fe^{3+} (Reacción 1.1). Posteriormente, el Fe^{3+} reacciona lentamente con H_2O_2 reduciendo el Fe^{3+} a Fe^{2+} . Los radicales HO^\bullet generados reaccionan con compuestos orgánicos para transformarlos a CO_2 , H_2O , iones inorgánicos o a algunos subproductos orgánicos de fácil biodegradabilidad.

Cuando la reacción de descomposición del H_2O_2 se realiza con Fe^{3+} u otro metal de transición de bajo estado de oxidación como el Cu^{2+} o Co^{2+} el proceso se denomina tipo Fenton (Reacción 1.2). La reacción tipo Fenton tiene una baja velocidad de reacción comparada con la reacción Fenton (Reacción 1.1) ($42\text{-}79 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vs $0.002\text{-}0.01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) por lo cual la reacción con los iones Fe^{2+} puede ser más eficiente (Rahim *et al.*, 2014).

El proceso foto-Fenton es una combinación del reactivo Fenton (H_2O_2 y Fe^{2+}) y radiación UV-vis ($254\text{nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$), en el que la luz UV incrementa la velocidad de formación de radicales HO^\bullet y la eficiencia de fotorreducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Reacciones 1.3 y 1.5). Además, pueden producirse radicales HO^\bullet cuando se realiza la fotólisis del H_2O_2 con luz ultravioleta (254 nm) (Reacción 1.6) (Mirzaei *et al.*, 2017; Neyens y Baeyens, 2003).



Cuando en la reacción Fenton se utilizan óxidos de hierro u otros catalizadores con hierro depositado en su superficie (M_s) como sitios activos para la generación de radicales HO^\bullet , este proceso se denomina tipo Fenton heterogéneo (Reacción 1.7). Esto disminuye el riesgo de pérdida del catalizador, con una subsecuente generación de lodos y el intervalo de pH de operación es más amplio (de 4 a 10), respecto al del proceso Fenton y tipo Fenton en fase homogénea (pH = 2.5-3.5). Sin embargo, fuera de ese intervalo existe un riesgo de posible lixiviación de hierro de la superficie del catalizador a la solución como se ilustra en la Figura 1.1, por lo que se pueden presentar de manera simultánea los procesos Fenton y tipo Fenton heterogéneo en ambas fases.

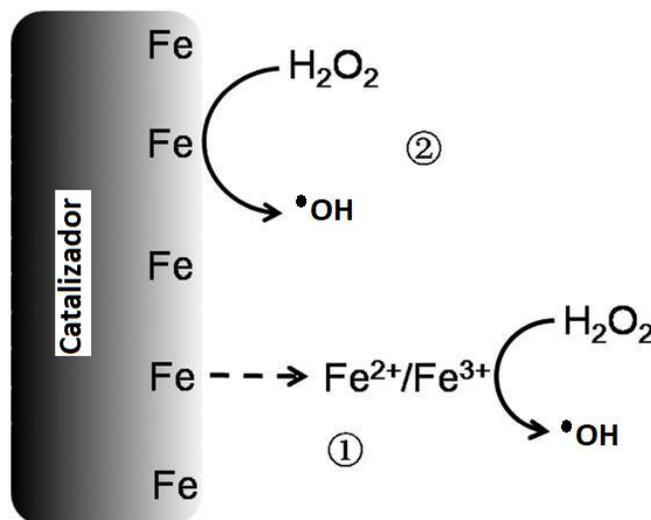
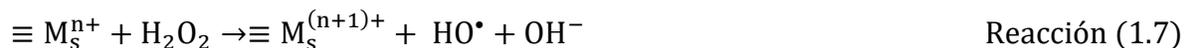
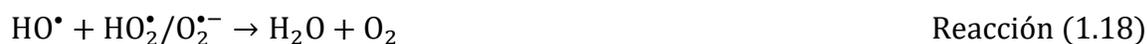
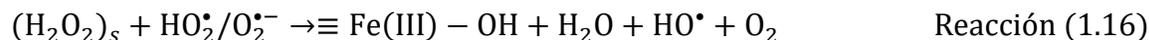
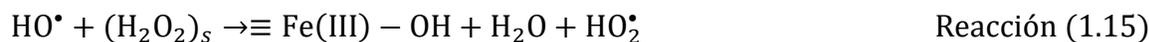
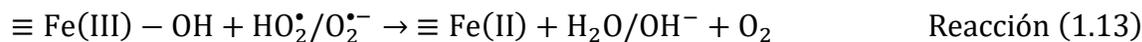
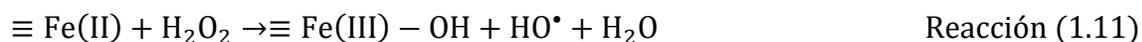


Figura 1.1. Proceso Fenton en fase homogénea a través del hierro lixiviado (1) y en fase heterogénea en la superficie del catalizador (2) (Bello et al., 2018).

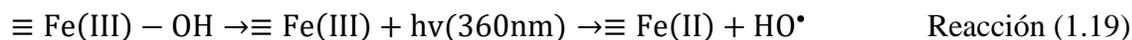
El mecanismo de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno con óxidos de hierro mediante la reacción de Fenton heterogéneo, propuesto por Lin y Gurol. (1998), consiste en una serie de reacciones que se producen en cadena en la superficie del catalizador (Reacciones 1.8-1.18).

El mecanismo inicia con la formación de un complejo de H_2O_2 en la superficie del óxido de hierro en estado sólido ($\equiv \text{Fe(II)}$ y $\equiv \text{Fe(III)}$) (Reacción 1.8), denotado como $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$; en este complejo se verifica una transferencia de electrones reversible desde el ligando al metal, que reduce el Fe (III) a Fe (II) (Reacciones 1.9 – 1.10). El $\equiv \text{Fe(II)}$ puede descomponer al H_2O_2 en el radical HO^\bullet y H_2O (Reacción 1.11), mientras que el radical hidroperoxilo puede disociarse en iones hidronio (H^+) y superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Reacción 1.12).

Los radicales hidroxilo pueden estar adsorbidos en la superficie del material catalítico o difundirse hacia la solución. Los radicales hidroxilo e hidroperoxilo pueden reaccionar con $\equiv \text{Fe(III)}$ y $\equiv \text{Fe(II)}$ en la superficie del catalizador, de acuerdo con las reacciones 1.13 y 1.14; estos radicales también pueden reaccionar con el H_2O_2 adsorbido (Reacciones 1.15 y 1.16), además estos radicales también pueden reaccionar entre sí (reacciones 1.17 y 1.18), terminando así el mecanismo del proceso de Fenton en fase heterogénea. En este mecanismo se producen dos moles de radical hidroperoxilo (Reacciones 1.10 y 1.15), que son menos reactivos que los radicales hidroxilo debido a que presentan un potencial de reducción de 1.5 eV; sin embargo presentan una vida media mayor que los HO^\bullet (10^{-5} vs 10^{-9} sec) (He *et al.*, 2016).

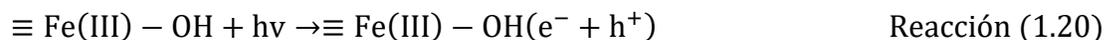


El proceso foto-Fenton heterogéneo es similar al proceso Fenton heterogéneo, la diferencia es la incorporación de la luz. Bajo la iluminación de la luz, la foto reducción del hierro (III) a hierro (II) puede producir radicales hidroxilo en un longitud de onda a 360nm (Reacción 1.19) (Mailhot *et al.*, 2002; Phan *et al.*, 2018).



La foto reducción de los óxidos de hierro depende de varios factores: longitud de onda e intensidad de la luz incidente, de la concentración de las fases de Fe (III) presentes, el área superficial y del pH del medio acuoso (Sulzberger y Laubscher, 1995).

Además, los óxidos de hierro pueden actuar como fotocatalizadores, es decir, pueden absorber fotones de la luz para generar un par electrón-hueco ($e^- - h^+$), pero este par electrón-hueco puede recombinarse y liberar la energía absorbida en forma de calor. Sin embargo, cuando están separados el hueco reacciona con el agua adsorbida en la superficie para producir radicales hidroxilo, mientras que el electrón puede reaccionar con el oxígeno para producir el radical superóxido (Reacciones 1.20-1.22); ambos radicales pueden contribuir a la degradación de compuestos orgánicos (Avella, 2018; Bora y Mewada, 2017).



En la Tabla 1.2 se muestra una comparación de diversos parámetros del proceso Fenton en fases homogénea y heterogénea.

Tabla 1.2. Comparación del proceso Fenton en fases homogénea y heterogénea (Soon y Hameed, 2011)

Parámetro	Fase homogénea	Fase heterogénea
Presencia de catalizador y oxidante	Catalizador y oxidante en la misma fase líquida	Catalizador y oxidante en fases sólida y líquida respectivamente
Mecanismo de remoción de contaminantes	Los radicales hidroxilo producidos, son los únicos implicados en el proceso de degradación	Se presentan procesos de adsorción y desorción física además de una degradación por los radicales hidroxilo producidos
Velocidad de la reacción de degradación	La velocidad de la reacción es rápida, y mejora con la aplicación de radiación UV-vis	La velocidad de la reacción es lenta, mejora con la aplicación de radiación UV-vis y de catalizadores nanométricos sólidos
Especies catalíticas activas	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , iones complejos de hierro	Están dispersas en la superficie del soporte en forma de óxidos de hierro, iones complejos de hierro e iones de hierro
pH de operación	Intervalo de pH ácido (2.5-3.5) muy estrecho y la necesidad de ajuste antes y después de la reacción (Martínez <i>et al.</i> , 2007)	Amplio intervalo de pH (de 4 a 10) (Wu <i>et al.</i> , 2006)
Generación de lodos	Gran cantidad del catalizador en el efluente tratado se precipita en forma de lodos de hidróxido de hierro cuando el pH de la solución se neutraliza	Se forma una mínima cantidad de hidróxido férrico debido a la baja lixiviación de las especies activas en la solución
Pérdida del catalizador	La pérdida es alta después de efectuar la reacción, se requiere un tratamiento para la recuperación del catalizador	La pérdida es limitada porque la fase activa está anclada en la superficie de materiales porosos
Recuperación del catalizador	Se puede efectuar, pero es un proceso ineficaz que consume dinero y tiempo	Facilidad de recuperación y reúso

1.3.2. Factores de influencia del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo

La eficiencia del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo en el tratamiento de aguas se ve influenciada por varios parámetros, entre los que se pueden mencionar a grandes rasgos al tipo y dosis de catalizador, dosis y tipo de oxidante, tipo y cantidad de irradiación, concentración del contaminante y componentes del medio de reacción. Además, cada uno de estos presenta características específicas por lo cual la búsqueda de los valores óptimos de estos factores sigue siendo estudiada para que el proceso pueda ser escalado, controlado y automatizado a nivel industrial. A continuación, se presenta un análisis detallado de la influencia de cada uno de estos factores.

- *Efecto del agente oxidante*

El tipo de oxidante es esencial para el proceso ya que es la principal fuente de radicales hidroxilos, por lo que un exceso o escasez puede disminuir la eficiencia del proceso. El H_2O_2 es el reactivo más utilizado, y cuando está en exceso atrapa o consume radicales hidroxilo dando especies menos reactivas como el radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet) (Reacción 1.23). También se produce la descomposición espontánea del H_2O_2 en O_2 y H_2O (Reacción 1.24), por lo cual la dosis óptima debe ser determinada para cada caso específico. Malato *et al.* (2000) proponen una relación molar H_2O_2 /contaminante de 10 a 100, y consideran que la concentración del contaminante es variable, debido a que puede existir una mezcla de contaminantes en la misma agua y esto repercute en la cantidad requerida de H_2O_2 . Por lo cual, el consumo de H_2O_2 es un factor crítico debido a su contribución en los costos de operación, no puede ser recuperado y por su toxicidad su concentración residual debe ser eliminada o neutralizada antes de disponer el efluente en cuerpos de agua (Mirzaei *et al.*, 2017).



Recientemente se ha evaluado al ácido hipocloroso (HClO), adicionado en forma de hipoclorito de sodio (NaClO), como una alternativa al uso de peróxido de hidrógeno en la

reacción de Fenton. El hipoclorito de sodio cuando se hidroliza forma ácido hipocloroso (Reacción 1.25), el ácido hipocloroso se disocia moderadamente debido a su pKa (7.5) en iones hidrógeno e hipoclorito (Reacción 1.26). En la Figura 1.2 se muestra el porcentaje de disociación y se observa la dependencia con el pH, siendo el HClO y ClO⁻ las especies que predominan a valores comprendidos entre 6 y 9, que corresponde a los que se tienen en efluentes de aguas residuales y aguas superficiales, por lo cual en este estudio no hubo la necesidad de ajustar el pH de los efluentes de agua para ser tratados con este oxidante.

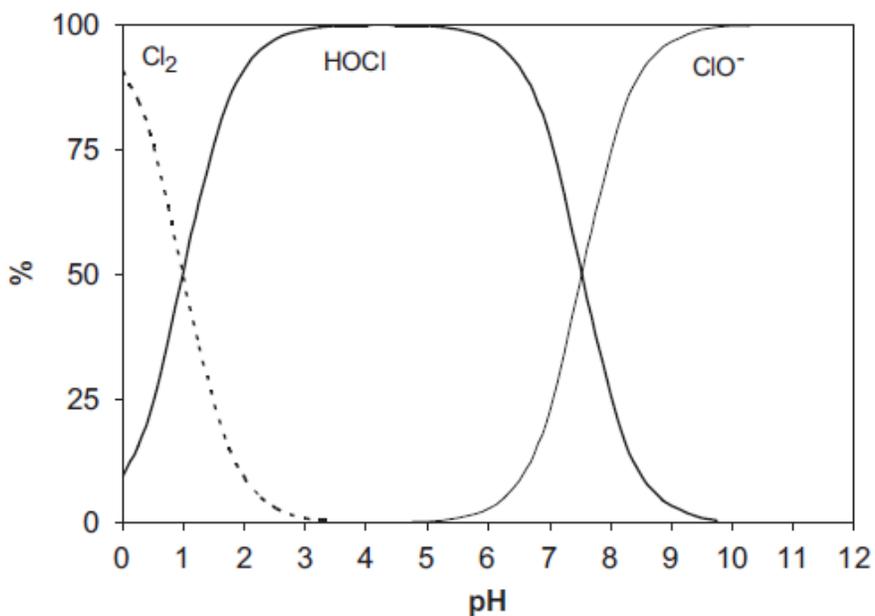
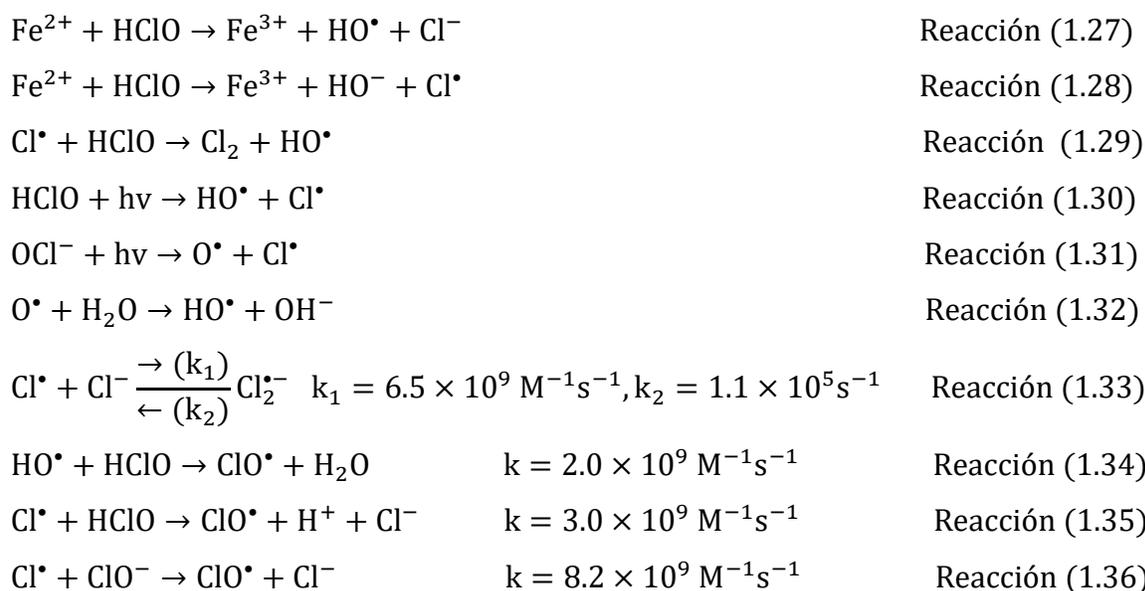


Figura 1.2. Distribución de especies de cloro como función de pH a 25 °C (Deborde y Gunten, 2008)

Cuando reacciona el hierro con el ácido hipocloroso produce radicales hidroxilo y cloruro (Reacciones 1.27 y 1.28). Candeias *et al.* (1994) demostraron que la reacción de un complejo de Fe²⁺ (ferrocianuro) con HClO produce radicales hidroxilo, y aunque la producción de radicales no fue cuantificada, identificaron que la velocidad de reacción fue tres órdenes de magnitud más rápida que la determinada para el H₂O₂. Estos autores no explicaron la razón de este resultado y no degradaron un contaminante. Sin embargo, esto se puede atribuir a que

el HClO produce una mayor cantidad de radicales hidroxilo como resultado de diversas reacciones del HClO con el ion ferroso (Reacción 1.27) (Kong *et al.*, 2016), con el radical Cl• (Reacción 1.29) y con la luz (hv) a una longitud de onda menor a 400 nm (Reacciones 1.30 a 1.36). En dichas reacciones se presenta la producción de especies de cloro reactivas como Cl•, Cl₂^{•-} y ClO•, las cuales poseen un poder oxidante de 2.4, 2.0 y 1.5-1.8 eV, respectivamente (Guo *et al.*, 2017).



Algunos estudios han sido realizados utilizando ácido hipocloroso como oxidante pero solamente ha sido aplicado en la reacción de Fenton en fase homogénea y sin luz; además, no compararon el impacto de este sistema sobre la toxicidad y la biodegradabilidad del agua tratada, respecto a las que se obtienen aplicando el peróxido de hidrógeno. Behin *et al.* (2017) estudiaron la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) de un efluente de agua residual simulada de la industria petroquímica por los procesos Fenton y NaClO/Fe²⁺, obtuvieron una eficiencia de remoción de 88.7% y 83.4% respectivamente, aplicando las condiciones óptimas encontradas para cada caso (Tabla 1.3). Este estudio mostró que el NaClO es una buena alternativa para reemplazar al H₂O₂ en el proceso Fenton aplicado en plantas a gran escala, ya que puede reducir hasta 50% el costo del proceso. Zhao *et al.* (2013) trataron el lixiviado de un relleno sanitario con NaClO/Fe²⁺ y obtuvieron una remoción de la

DQO de 53.5%. En la Tabla 1.3 se muestran las mejores condiciones encontradas en cada estudio.

Con las mejores condiciones experimentales, identificadas para el proceso $\text{NaClO}/\text{Fe}^{2+}$ (Tabla 1.3), en los dos estudios con matrices orgánicas diferentes para degradar, se observa que a pH ácido y una alta concentración de NaClO se incrementa la eficiencia de remoción de DQO. A pH cercano al neutral y con bajas dosis de NaClO disminuye la eficiencia de remoción de DQO, lo que puede atribuirse a las especies de cloro presentes bajo esas condiciones. En esos estudios, no se determinó una relación $\text{NaClO}/\text{contaminante}$ óptima para no tener un residual de oxidante excesivo, así como no realizaron cinéticas para establecer un tiempo mínimo de operación para calcular las dimensiones del reactor y no cuantificaron los radicales hidroxilo producidos en el proceso. Los radicales hidroxilo tienen un alto poder de oxidación (2.8 V) (De la Cruz *et al.*, 2013), por lo que un exceso o subdosificación afecta en la eficiencia de degradación (Omri *et al.*, 2020). Además, debido a que los radicales hidroxilo son poco selectivos por lo que pueden ser consumidos por la materia orgánica y diferentes iones inorgánicos como los bicarbonato presentes en la matriz del compuesto orgánico a degradar (Remucal y Manley, 2016). Estos parámetros se evaluaron en este trabajo.

Tabla 1.3. Estudios realizados aplicando el proceso $\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}$

Contaminante/Matriz	pH	$[\text{Fe}^{2+}]$ mg/L	$[\text{NaClO}]$ mg/L	t (min)	Resultado	Referencia
Efluente sintético de planta de tratamiento de aguas residuales de la industria petroquímica (DQO=20,000 mg/L)	3.5	2,100	100,800	60	83.4% de remoción de DQO	Behin <i>et al.</i> , 2017
Lixiviado (DQO=1,200 mg/L)	6.3	558	931	22	53.5% de remoción de DQO	Zhao <i>et al.</i> , 2013

A diferencia del H₂O₂, el uso del NaClO en el proceso Fenton y foto Fenton ha sido poco estudiado, y varios factores faltan de ser evaluados como es su efectividad para la degradación de plaguicidas, la eficiencia de catalizadores sólidos para su descomposición en radicales HO•, la determinación de la relación másica de HClO/contaminante y la influencia de la luz para aumentar la velocidad de degradación de contaminantes.

Considerando lo anterior, este trabajo propone utilizarlo como oxidante con escorias de cobre como catalizadores y luz solar simulada con el objetivo de aumentar la velocidad de la reacción de degradación y de disminuir los costos del proceso.

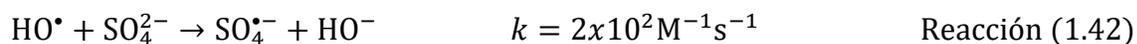
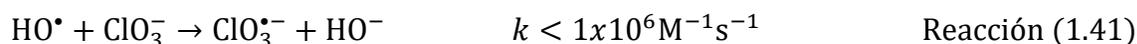
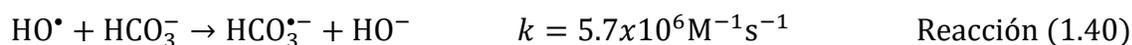
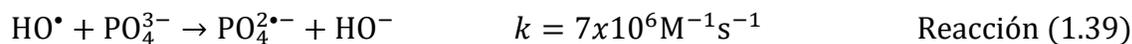
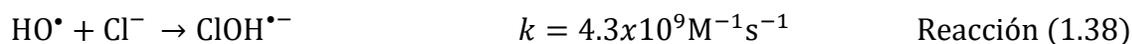
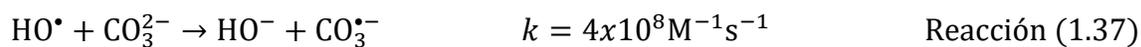
- ***Efecto del pH***

El pH es el parámetro más significativo en el proceso Fenton. La eficiencia del proceso Fenton en fase homogénea se ve favorecida cuando se utilizan valores ácidos de pH (Jung *et al.*, 2009), debido a que en estas condiciones el Fe²⁺ se encuentra presente de manera mayoritaria en el medio acuoso. Por otra parte, el mejor pH de operación del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo es variable (4 – 10) (Wang *et al.*, 2017). En condiciones ácidas, la degradación aumenta debido a la lixiviación de Fe²⁺ del catalizador sólido, es decir, se presenta el proceso Fenton homogéneo, mientras que a pH básico se forma hidróxido de férrico que es una especie estable del hierro. Tekbaş *et al.* (2008) evaluaron el desempeño de una zeolita con hierro y H₂O₂ para la degradación del colorante azo (naranja reactivo 16), aplicando diferentes valores de pH (de 3 a 9). Estos autores observaron que a pH 3 hay lixiviación de hierro, lo que mejora la eficiencia de remoción del colorante a diferencia de pH 7., sin embargo, esta diferencia disminuye, después de un tiempo de reacción muy largo, es decir, en condiciones de equilibrio, a pH 7 se obtiene la misma remoción a que a pH 3.

- ***Efecto de las características del medio de reacción***

La composición de la matriz en la que está presente el contaminante que va a ser tratado es también un factor que afecta la eficiencia del proceso, debido a que la materia orgánica y los iones orgánicos e inorgánicos, como carbonato, cloruro, fosfato, bicarbonato y sulfato

presentes en el agua, pueden reaccionar con los radicales hidroxilo (Reacciones 1.37 a 1.42). En estas reacciones, se presentan las constantes de reacción respectivamente en orden decreciente, los valores de mayor velocidad indican que los radicales hidroxilo son consumidos principalmente por los iones carbonatos y cloruro, formando los radicales $\text{CO}_3^{\bullet-}$ y $\text{ClOH}^{\bullet-}$ (con potenciales oxido reducción de 1.57 eV y 1.91 eV, respectivamente) que son menos reactivos que los HO^\bullet (Mirzaei *et al.*, 2017; He *et al.*, 2016; Wang y Xu, 2012; Bautitz y Nogueira, 2007; Truong *et al.*, 2004). Sin embargo, la presencia de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ depende del pH y de la concentración de los carbonatos en el medio (Mirzaei *et al.*, 2017), mientras que el $\text{ClOH}^{\bullet-}$ es una especie intermedia que se disocia rápidamente en $\text{HO}^\bullet + \text{Cl}^-$ ($6.1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$) o lentamente en $\text{Cl}^\bullet + \text{OH}^-$ (23s^{-1}) (Wang *et al.*, 2016).



Sin embargo, pocos estudios han evaluado si la presencia de radicales menos reactivos benefician la degradación de contaminantes. Los radicales $\text{HCO}_3^{\bullet-}$ y $\text{CO}_3^{\bullet-}$, formados por los iones bicarbonato y carbonato con los radicales hidroxilo (Reacciones 1.37 y 1.40), son menos reactivos que los radicales HO^\bullet (2.3 eV, pH 7), pero por su alta concentración en aguas naturales (10^{-13} – 10^{-15} mol/L) y mayor tiempo de vida en el medio de reacción puede inducir a la degradación de micro-contaminantes (Jawad *et al.*, 2016). Wu y Linden (2010) mostraron que la presencia de iones bicarbonato y carbonato reducen la velocidad de degradación atrapando radicales hidroxilo, pero también observaron que la formación de radicales carbonato contribuye a la degradación de paratión y clorpirifós. Peng *et al.* (2016) encontraron que la degradación de triclosán aumenta de 25 a 73% cuando se incrementa la concentración de HCO_3^- (0 a 5.0 y 10.0 mM).

El proceso $h\nu$ /cloruro produce especies de cloro reactivas (Reacciones 1.30 y 1.31) que pueden degradar diferentes compuestos orgánicos. Recientemente, Lee *et al.* (2018) mostraron que la presencia de iones cloruro incrementa de 11 a 96% la degradación de carbamazepina a pH 7 en el proceso Cu(II)/H₂O₂.

Por lo cual es de interés estudiar el efecto de los componentes de la matriz en la degradación de otros contaminantes como el tiabendazol usando el sistema Fenton con escorias metalúrgicas de cobre como catalizador.

- ***Efecto del tipo de radiación aplicada***

Diversos estudios han demostrado que la combinación de la reacción de Fenton con radiación ultravioleta (UV) y/o visible, simuladas con lámparas o radiación solar natural, incrementa la velocidad de degradación de una variedad de contaminantes: rodamina B, violeta de metilo y fenol (An *et al.*, 2013), atrazina (Du *et al.*, 2011), triamidinol (Al Momani *et al.*, 2007). Esto se atribuye al hecho que el Fe³⁺ es reducido por la luz a Fe²⁺ y, en consecuencia, se incrementa la velocidad y magnitud de la descomposición del H₂O₂. Además, debido a que el H₂O₂ (Reacción 1.6) tiene un coeficiente de absorción molar de 18.7 M⁻¹cm⁻¹ a 254 nm, se disocia mediante una reacción de fotólisis en dos moléculas de radicales hidroxilo (Pignatello *et al.*, 2006); mientras que las especies HClO y OCl⁻ (Reacciones 1.31 y 1.32) tienen un coeficiente de absorción molar de 98-101 M⁻¹cm⁻¹ a 234 nm y 359-365 M⁻¹cm⁻¹ a 292 nm, respectivamente, produciendo una mol de cada radical HO[•] y Cl[•] por la fotólisis de cada mol de HClO y un radical Cl[•] por una mol de OCl⁻ (Remucal y Manley, 2016). Debido a esto, se ha evaluado la influencia del tipo de lámpara (de Hg, de Xe, Led), así como el uso de la radiación solar natural por su disponibilidad, y del valor de la intensidad de radiación de éstas sobre el incremento de la descomposición del H₂O₂ (Pliego *et al.*, 2015).

El tipo de lámpara usado y su poder de radiación pueden afectar el desarrollo del proceso foto-Fenton. Lurascu *et al.* (2009) reportaron que el uso de una radiación UV-C muestra mejores resultados de degradación de fenol en tiempos cortos de radiación. A pesar del bajo poder de radiación UV-C comparada con UV-A (Unilux Philips lamps: 15 W UV-C, $\lambda_{\max} = 254$ nm y 40 W UV-A, $\lambda_{\max} = 365$ nm, con radiación de 6 y 16 W/m² por UV-C y UV-A,

respectivamente); los resultados obtenidos se atribuyeron al hecho de que H_2O_2 absorbe radiación UV-C para producir radicales hidroxilos.

Los simuladores solares son utilizados a nivel laboratorio para evaluar el efecto de la luz en el proceso. Un simulador solar (Suntest CPC +Atlas) consta de una lámpara de arco de Xenón con emisión de luz UV y visible, aproximadamente 5-6% de fotones son emitidos a longitudes de onda entre 290 y 400 nm (rango UV), mientras que la longitud de onda de 400 a 800 nm son del rango visible que sigue el espectro solar (Mosteo *et al.*, 2006). Varios estudios muestran que la presencia de luz simulada en el proceso foto-Fenton disminuye el tiempo de reacción, debido a que el H_2O_2 absorbe radiación UV emitida por la lámpara del Suntest utilizado en el desarrollo experimental (Arzate-Salgado *et al.*, 2016; Gonzalez-Olmos *et al.*, 2011).

- ***Tipo de fotorreactor***

Diferentes tipos de reactores se han usado para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, que pueden clasificarse de manera general como reactores de concentración y sin concentración de luz (Blanco-Galvez *et al.*, 2007). Los reactores con concentración de luz como el colector parabólico, colector cilíndrico-parabólico y el concentrador parabólico-compuesto (CPC), presentan varias desventajas como la necesidad de instalar un sistema de seguimiento del sol, pérdida de radiación difusa, pérdida del catalizador por impregnación en la superficie del reactor, material de aluminio pulido para su construcción además de complicado mantenimiento (Spasiano *et al.*, 2015; Rodríguez *et al.*, 2004; Ajona y Vidal, 2000).

Dentro de los reactores sin concentrador de luz se tienen al reactor de lecho fijo de capa fina, al reactor de doble capa y al fotorreactor de canal abierto. Dentro de los diferentes fotorreactores utilizados, destaca el reactor de canal abierto, debido a su relativa facilidad de diseño, mantenimiento y eficiencia (Bux y Chisti, 2016). Este tipo de reactor es una alternativa para la aplicación a gran escala del proceso Fenton, su eficiencia ha sido probada en el proceso foto-Fenton homogéneo y heterogéneo en la degradación de plaguicidas por Carra *et al.* (2014) y Portilla, (2020), respectivamente.

En la Figura 1.3 se muestran diferentes fotorreactores utilizados en el proceso foto-Fenton (Cassano y Alfano, 2000).

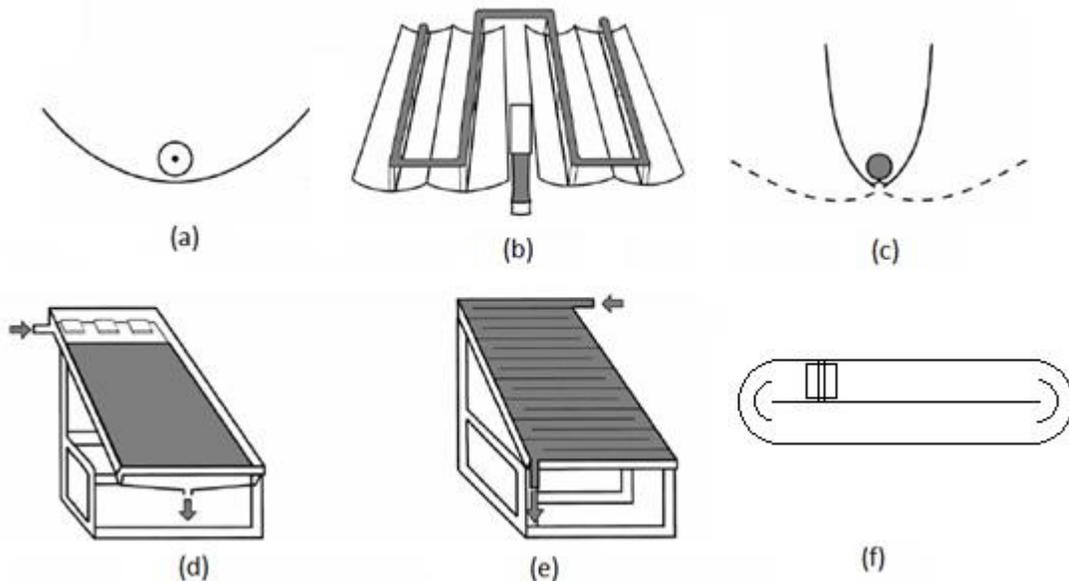


Figura 1.3. Reactores de concentración solar: a) Colector parabólico, b) Colector cilíndrico-parabólico, c) Concentrador parabólico-compuesto y reactores sin concentración solar: d) Reactor de lecho fijo de capa fina, e) Reactor de doble capa y f) Reactor de canal abierto (Cassano y Alfano, 2000)

- **Fotorreactor de canal abierto**

El fotorreactor sin concentración solar, denominado reactor de canal abierto (*raceway* en inglés) posee una geometría rectangular y orillas semicirculares con una pared en medio que divide la laguna en dos canales; es poco profundo (0.25-0.3 m) y consta de una paleta giratoria incorporada en un canal para mezclar y recircular el agua, el área superficial del reactor no excede 0.5 ha, pero puede ser mayor (Figura 1.4).

La relación recomendada de longitud/ancho del canal del reactor es de 5 a 15 (Hadiyanto *et al.*, 2013), si la relación es menor, la velocidad del fluido en la parte recta de los canales puede ser afectado por las perturbaciones causadas en las curvas del reactor. El volumen de trabajo (V) está relacionado con el área superficial (A) y la profundidad (P) del medio acuoso, de acuerdo a la ecuación 1.44.

$$V = AP \quad (1.44)$$

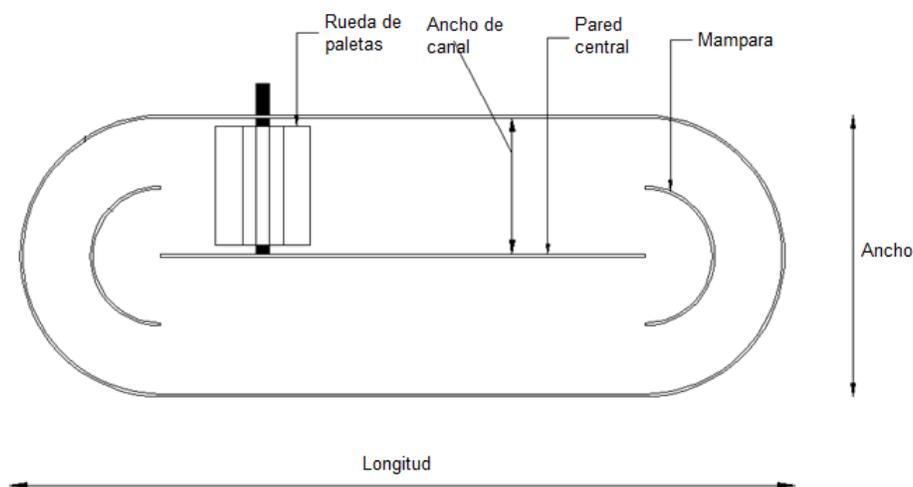


Figura 1.4. Diagrama de reactor de canal abierto (Bux y Chisti, 2016)

Una baja profundidad del medio acuoso incrementa la relación superficie volumen y mejora la penetración de la luz. Carra *et al.* (2014) evaluaron diferentes profundidades (5, 10 y 15 cm) en la degradación de acetamiprid por el proceso foto-Fenton homogéneo, y encontraron un valor óptimo de 5 cm, que disminuyó el tiempo de degradación con una radiación de 15 W/m². Rivas *et al.* (2015) demostraron que una mayor irradiación (30 W/m²) con mayor profundidad de líquido (20 cm) proporciona una mayor cantidad disponible de fotones que con baja irradiación (10 W/m²) y baja profundidad (10 cm).

El requerimiento de energía de las paletas depende de la velocidad del flujo., un valor de 0.2 m/s garantiza que la velocidad en todas las partes del reactor será superior a 0.1 m/s. El rango típico de consumo de energía se sitúa en un intervalo de 0.5-1.5 W/m³ para reactores comerciales; adicional a la velocidad, se sabe que el consumo de energía incrementa si la profundidad del líquido incrementa o disminuye desde 0.2 m (Mendoza *et al.*, 2013). La rueda de paletas utilizada para mezclar es efectiva y económica para producir el flujo en el canal del reactor, generalmente se usa solo una rueda de paletas.

La temperatura en este tipo de reactores depende de la luz solar recibida, evaporación y la temperatura del aire local.

Arzate *et al.* (2017) evaluaron el efecto del tiempo de retención hidráulica (20, 40 y 80 min) para utilizar este tipo de reactores en forma continua con una profundidad de 5 y 15 cm de líquido, en la degradación de un plaguicida (acetamiprid) presente en un efluente secundario sintético a pH 2.8. Estos autores encontraron una remoción máxima de 84% de acetamiprid con las mejores condiciones de operación: 5.5 mg/L Fe^{2+} y 30 mg/L H_2O_2 para un volumen de agua tratada de 450 L/m²/d, con una profundidad de 5 cm en modo continuo y con un tiempo de retención de 40 min por 6 h en días de invierno.

- ***Características del catalizador***

El catalizador heterogéneo es una parte fundamental del sistema Fenton para la producción de radicales hidroxilo. Surgió como una alternativa para superar el estrecho intervalo de pH (2.5-3.5) de generación de radicales hidroxilo (Martínez *et al.*, 2007) y para evitar la generación de lodo al final del proceso Fenton y tipo Fenton en fase homogénea. Por lo cual diversos catalizadores han sido estudiados, entre ellos destacan los minerales de hierro por su abundancia en la naturaleza y su bajo costo. Aunque estos materiales han sido evaluados en un intervalo amplio de pH aun muestran limitaciones. La degradación de los contaminantes orgánicos utilizando ferrihidrita, goethita y magnetita como catalizadores es mayor a pH 3 que a pH 7, lo que se atribuye a la presencia de iones de hierro lixiviados en la solución (Wang *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2014; Barreiro *et al.*, 2007).

Otra alternativa como catalizador es el uso de soportes con especies de hierro u óxidos de hierro inmovilizados., en este sentido, una gran variedad de soportes ha sido propuestos, entre los cuales destacan las arcillas, carbón activado, sílice, alúmina, zeolitas naturales y sintéticas, debido a las grandes áreas superficiales que permiten dispersar la especie activa (hierro). Las características que se han evaluado del soporte son: área superficial, tamaño de poro, dispersión de la especie activa, actividad del soporte y la carga de la especie de hierro depositada (Mazilu *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2017; Fontecha-Cámara *et al.*, 2016; di Luca *et al.*, 2015; Martínez *et al.*, 2007;). Por ejemplo, Lan *et al.* (2015) encontraron que las fibras

de carbono con un área de 1237 m²/g con hematita (Fe₂O₃) mostraron en cinéticas realizadas entre 0 y 180 minutos, un aumento en la velocidad de degradación de colorantes azo, conforme aumentó la concentración de hierro en el soporte de 0.6 a 5.0%. También se han estudiado soportes que presentan áreas pequeñas (0.3 m²/g) para los que la adición de hierro (0.001-0.01%) no incrementa significativamente la velocidad de degradación (Yuranova *et al.*, 2004), debido a que por su baja área no se puede depositar una gran cantidad de catalizador, lo que significa que para poder agregar dosis elevadas de éste, se tendría que aplicar grandes masas del material que no permitirían el paso eficiente de la irradiación.

La dosis de catalizador es otro factor a considerar, ya que se ha observado que, un incremento hasta cierto valor de éste aumenta la eficiencia de degradación del contaminante (Banić *et al.*, 2011). Un exceso puede causar alta turbiedad de la solución, evitando que el catalizador absorba luz y esto disminuye su actividad (Kasiri *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2005). Las mejores dosis que se han establecido para diferentes catalizadores oscilan desde 0.2 hasta 3 g/L.

Una opción para aumentar la sustentabilidad del proceso foto-Fenton consiste en emplear residuos y/o subproductos de la industria metalúrgica como catalizadores, varios estudios muestran la aplicación de las escorias de cobre para degradar compuestos orgánicos en procesos foto-Fenton y fotocátalisis (Avella, 2018; García, 2015; Arzate, 2015; Solís, 2014; Mercado, 2013; Huanosta, 2009) debido al alto contenido de hierro y presencia de fases cristalinas reactivas como la fayalita, magnetita, ferrihidrita y la goethita (Lee *et al.*, 2009), El uso de estos materiales constituye una alternativa para reducir los costos del catalizador del proceso, y una manera para reducir la cantidad para disposición de los mismos y los impactos ambientales relacionados.

1.4. Escorias metalúrgicas de la industria del cobre

La escoria metalúrgica, generada como resultado de la producción de metales, es una combinación de óxidos, de fundentes, de carga metálica, ceniza y revestimiento del horno, provenientes de los procesos siderúrgicos (SEMARNAT-CANACERO, 2004). Las escorias del proceso de extracción de cobre están principalmente constituidas por óxidos de hierro

(Fe₂O₃), óxido de silicio (SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxidos de calcio (CaO) (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Mayores componentes en las escorias de cobre (% peso) (Solís, 2014)

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	CuO	Referencia
55.82	26.26	0.48	0.329	4.84	-	-	Huanosta-Gutiérrez <i>et al.</i> , 2003
62	26	2.5	3.7	-	-	1.4	Moura <i>et al.</i> , 1999
41.53	37.13	-	-	-	0.11	0.79	Imris <i>et al.</i> , 2000
44.80	24.7	10.9	1.7	15.6	0.28	2.1	Mobasher <i>et al.</i> , 1996
60	30.07	0.6	0.75	3.97	0.32	0.79	Sánchez de Rojas <i>et al.</i> , 2008
41.55	39.41	5.61	2.63	2.84	-	0.22	Yang <i>et al.</i> , 2013
52	35.5	2.11	1.06	5.9	0.14	0.88	Ayano y Sakata, 2000
54.9	24.3	0.5	0.4	4.7	-	-	Arzate-Salgado <i>et al.</i> , 2016

Debido al alto contenido de óxidos de hierro, estos materiales han llamado la atención para probarse como catalizadores en los procesos de oxidación avanzada, como son tipo Fenton, foto-Fenton y fotocatalisis. Además, las fases mineralógicas identificadas en las escorias de cobre son magnetita (Fe₃O₄), maghemita (Fe₂O₃), fayalita (Fe₂SiO₄) y hematita (α -Fe₂O₃) (Khorasanipour y Esmailzadeh, 2016; Potysz *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2013; Maldonado y Rehren, 2009; Shanmuganathan *et al.*, 2008; Gorai, 2003). De estas fases cristalinas la magnetita y hematita han sido estudiada como catalizadores tipo Fenton heterogéneo debido a la presencia de Fe(II) y Fe(III) (Munoz *et al.*, 2015; Matta *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2001).

Otra característica de las escorias de cobre es que presentan un espectro de absorción de radiación en la región ultravioleta visible (longitudes de onda (λ) de 200 a 800nm), Varios estudios muestran que las escorias de cobre presentan una brecha energética o banda prohibida de 2.75 eV ($\lambda \leq 451\text{nm}$) (García, 2015), 2.3 eV ($\lambda \leq 539\text{nm}$) (Avella, 2018) y 2.5 eV ($\lambda \leq 478\text{nm}$) (Solís, 2013) que es suficiente para actuar como fotocatalizadores en el espectro visible. Por lo cual son una alternativa de catalizadores que pueden ser activados con luz

solar natural y con ello disminuir los gastos de síntesis de catalizadores y uso de lámparas específicas.

En el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México se han probado estos residuos como catalizadores en la fotocatalisis, y en los procesos tipo Fenton y foto-Fenton en fase heterogénea para degradar diversos contaminantes orgánicos y en la inactivación de huevos de *Ascaris summ*, dando un resultado exitoso (Tabla 1.5). En dichos estudios se ha mostrado que la escoria de cobre es la mejor para la descomposición de H₂O₂ en radicales hidroxilos, esto se atribuye al contenido de hierro y cobre en la superficie, puede usarse a pH ácido y cercano al valor neutro, con la ventaja de que en este último caso no se requiere ajustar previamente este parámetro en el efluente. Sin embargo, en esos estudios no se han evaluado las escorias de la industria del cobre en sistemas con luz solar natural y con oxidantes diferentes al H₂O₂. Este parámetro puede influir en la eficiencia del proceso, así como en el costo del mismo.

Tabla 1.5. Condiciones óptimas en el proceso tipo foto Fenton y tipo-Fenton utilizando escorias cobre como catalizador

Contaminante	[Escoria] g/L	Tamaño de partícula de escoria (mm)	Luz	pH	[H ₂ O ₂] mg/L	Resultado	Referencia
<i>Ascaris summ</i>	0.5	0.149	Sin luz	3	1000	88.89 % inactivación	Redondo, 2010
Fenol	2.48	0.100-0.325	LSS ^a	3-4	160	98.5 % degradación	Huanosta <i>et al.</i> , 2012
<i>Ascaris summ</i>	5.7	<0.037	LSS ^b	6	4 035	90 % inactivación	Solís, 2014
Diclofenaco	10	<0.037	LSS ^b	7	180	100 % degradación	Arzate-Salgado <i>et al.</i> , 2016

LSS: Luz solar simulada, a, 3 lámparas de 8W y b, Suntest con lámpara de Xenón a 500 W/m²

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental seguida para cumplir los objetivos planteados en este trabajo de tesis. En la Figura 2.1 se muestra de manera general las etapas seguidas en la metodología experimental. En los siguientes apartados se describen los aspectos importantes y los procedimientos analíticos utilizados en este trabajo.

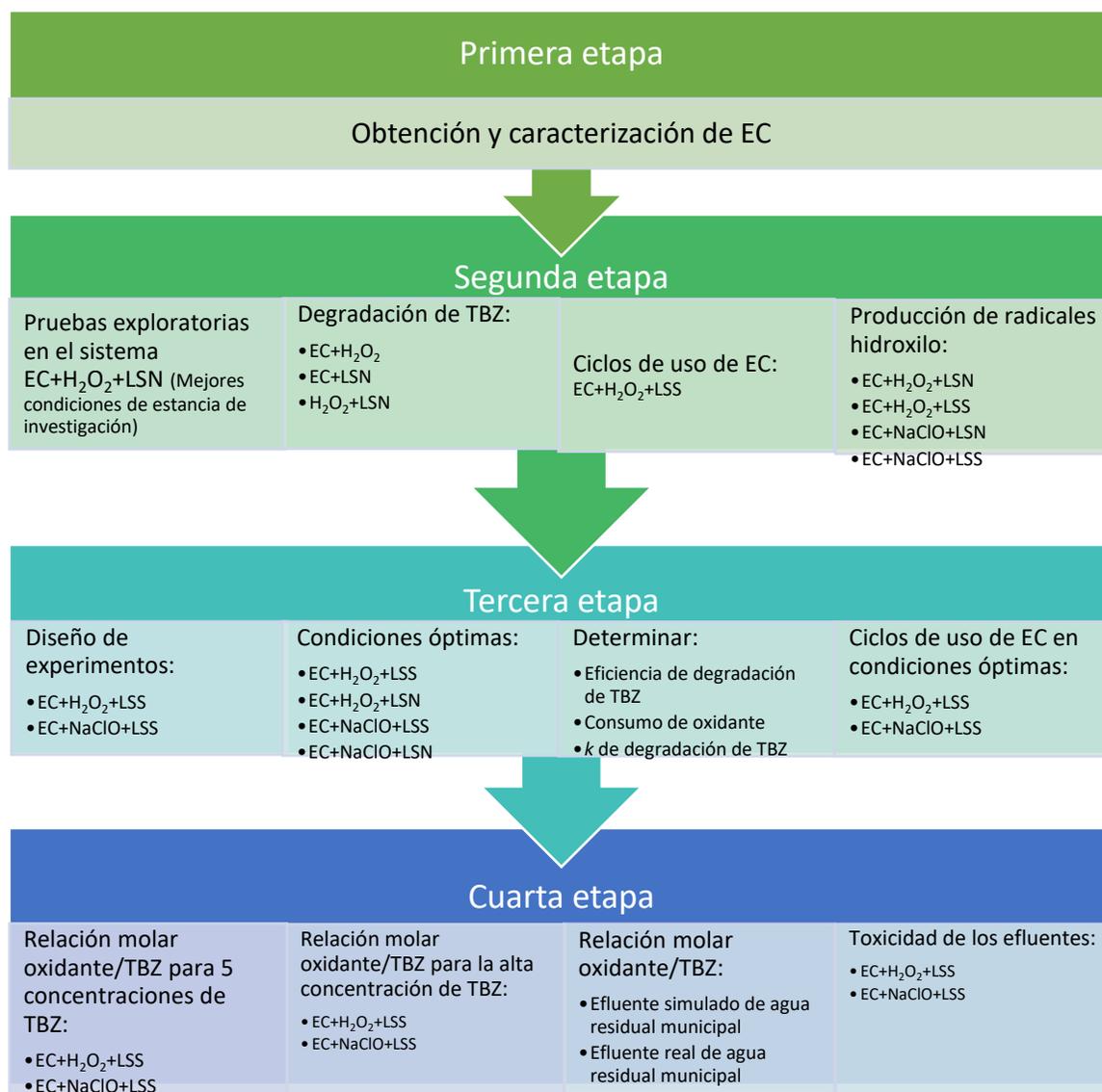


Figura 2.1. Diagrama general de la metodología experimental

2.1. Obtención y caracterización de la escoria de cobre

La escoria de cobre (EC) se obtuvo de una industria metalúrgica de extracción de cobre localizada en el norte de México. Este material fue molido y tamizado para obtener un tamaño de partícula de entre 180 a 250 μm y menor a 37 μm . La EC con tamaño entre 180 a 250 μm se utilizó en las pruebas del diseño de experimentos de los sistemas EC+H₂O₂ y EC+NaClO con luz solar simulada, mientras que la EC de 37 μm se usó para realizar la caracterización de este material.

La morfología y composición de la partícula de EC se determinó por microscopía electrónica de barrido (MEB) con un microscopio Philips XL20 equipado con un detector de estado sólido Oxford 7593.

La difracción de rayos-X (DRX) se utilizó para la identificación de las fases cristalinas de la escoria. El análisis se realizó en un difractómetro Empyrean equipado con filtro de Ni y tubo de cobre de foco fino, la medición se realizó en el intervalo angular 2Θ de 4° a 70° en escaneo por pasos de 0.003° y en un tiempo de integración de 40s por paso.

Otra técnica utilizada en esta caracterización fue la reflectancia difusa UV-vis, con el fin de calcular la energía de banda prohibida; en este caso se empleó un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 UV-vis desde 200 a 800 nm. El valor de banda prohibida se estimó usando la técnica gráfica de Tauc y los datos obtenidos de espectroscopia UV-vis. Los datos de $(F(R) \times hv)^2$ vs hv (eV) producen una gráfica con una región lineal cuya extrapolación al eje de las x provee el valor de banda prohibida.

La determinación de las características texturales de las escorias EC se realizó por la técnica de adsorción-desorción física del gas N₂ a -196 °C y utilizando la ecuación de BET (Brunauer, Emmet and Teller) en un Bel-Sorp mini II Japan Inc.

2.2. Pruebas de degradación de TBZ y de producción de radicales HO• por los sistemas EC+H₂O₂ y EC+NaClO con y sin luz solar natural

2.2.1. Materiales y reactivos

Para los experimentos de degradación de TBZ, se utilizó TBZ con 99% de pureza Sigma Aldrich, H₂O₂ al 33% y para el ajuste de pH se emplearon hidróxido de sodio y ácido sulfúrico (97%), tiosulfato de sodio 0.1N para detener la reacción, los tres de J.T. Baker. NaClO al 5.25% de Goldel Bell. Y escoria de cobre con tamaño de partícula menor a 37 μm.

2.2.2. Descripción del sistema experimental y técnicas experimentales

Las pruebas de degradación de 0.1mg/L de TBZ se realizaron entre 10:00 a 14:00 hrs con luz solar natural (LSN) en la azotea del edificio 5 del Instituto de Ingeniería-UNAM, en un reactor de vidrio circular cubierto alrededor con una altura de 7 cm y diámetro exterior de 7 cm, con un volumen total de 300 mL con un agitador orbital (Figura 2.2). Las pruebas se realizaron por lote durante una hora de reacción, con una agitación de 150 rpm. Este tipo de reactores se han utilizado en reacciones Fenton a nivel laboratorio.

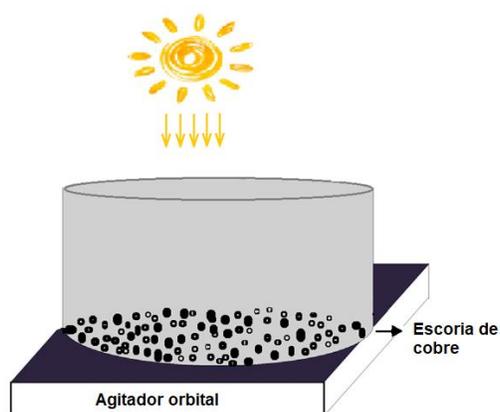


Figura 2.2. Reactor abierto con luz solar natural

También se realizaron pruebas sustituyendo la luz solar natural por luz solar simulada. Las pruebas con luz solar simulada se desarrollaron por lote en un fotorreactor de canal abierto

con una capacidad útil de 1L y agitación de 200 rpm, que se colocó dentro de un simulador solar (Figura 2.3). El equipo de luz solar simulada (marca Suntest) cuenta con una lámpara de luz de Xenón en la parte superior que emite fotones entre 400 y 800 nm a una intensidad de luz de 400 W/m². Este valor es la radiación global promedio en la República Mexicana (INIFAP; Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agropecuarias y Pecuarias).

El fotorreactor de canal abierto fue diseñado y construido considerando los materiales inertes para la reacción (acero inoxidable y teflón), además de los factores de diseño de reactores *raceway*, como son la relación longitud/ancho igual a 5, las ecuaciones reportadas en la literatura (ecuaciones 1.45 a 1.47) para establecer la longitud y ancho del fotorreactor (Hadiyanto *et al.*, 2013; Sawant *et al.*, 2019; Y. H. Wang *et al.*, 2008), la profundidad (6 cm) se estableció considerando que el lecho de agua de operación deseada de 5 cm, mientras que el ancho del fotorreactor (10 cm) se estableció considerando las dimensiones del Simulador solar. Para la agitación se colocó un rotor tipo cilíndrico con pequeñas paletas con diámetro de 5.05 cm y altura de 2.45 cm. acoplado a un motor para dar revoluciones por minuto de 50 a 500.

$$\frac{L}{W} = 5 \quad (1.45)$$

$$V=LWP \quad (1.46)$$

$$A = \frac{V}{P} \quad (1.47)$$

Donde:

L=longitud (cm)

w=ancho del canal (cm)

V=volumen del fotorreactor de canal abierto (cm³)

W=ancho del fotorreactor de canal abierto (cm)

P=profundidad (cm)

A=Área superficial (cm²)

Sustituyendo los valores en las ecuaciones 1.45 a 1.47 tenemos las dimensiones del fotorreactor:

$P=6\text{ cm}$

$L=25\text{ cm}$

$w=5\text{ cm}$

$V=1\ 500\text{ cm}^3$

$W=10\text{ cm}$

$A=250\text{ cm}^2$

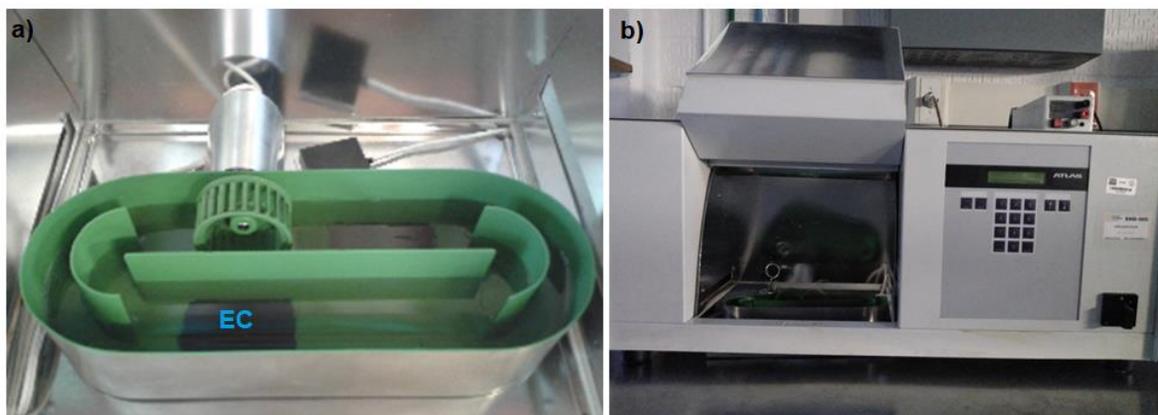


Figura 2.3. a) Fotorreactor de canal abierto, b) Simulador solar

La toma de muestras se realizó colectando una alícuota con ayuda de una jeringa a diferentes tiempos, se filtró mediante una membrana Millipore de $0.45\ \mu\text{m}$, posteriormente se adicionó tiosulfato de sodio $0.1\ \text{N}$ para detener la reacción en una relación volumétrica 1:10.

2.2.3. Técnicas analíticas

En este apartado se describen las técnicas de cuantificación de los principales parámetros de las pruebas de degradación de TBZ (concentración de TBZ, peróxido de hidrógeno y hierro), además de la técnica de producción de radicales hidroxilo.

La concentración residual de tiabendazol se determinó por medio de la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (en inglés High Performance Liquid Chromatography (HPLC)), usando un cromatógrafo de líquidos Agilent 1100 equipado con un detector de arreglo de diodos, $\lambda = 270\ \text{nm}$ con una columna ACE 5 C18-Ar (fenil) de

150x4.6 mm usando como fase móvil ácido fosfórico 0.1% CH₃CN 88:12 con un flujo de 1.0 mL/min.

Se cuantificó la concentración de hierro total lixiviado mediante el Kit Merck (Spectroquant #1.14761.0001). La concentración residual de NaClO mediante el método colorimétrico de DPD (N, N-dietil-p-fenilendiamina) como cloro libre y la concentración residual de H₂O₂ mediante la técnica espectrométrica del Ti(SO₄)₂ a 410 nm, desarrollada por Eisenberg (1943).

La producción de radicales hidroxilo se determinó utilizando el método propuesto por Jen *et al.* (1998), el cual consiste en la cuantificación de subproductos de ácido salicílico (AS) que se forman cuando este reacciona con los radicales hidroxilo: el 2,3 ácido dihidroxibenzoico y 2,5 ácido dihidroxibenzoico (2,3-DHBA y 2,5-DHBA respectivamente). Se utilizó una relación másica de ácido salicílico/oxidante de 5, el pH y dosis óptima de EC de cada sistema de oxidación; la reacción se llevó a cabo en los mismos reactores de degradación de TBZ. La cuantificación de 2,3-DHBA y 2,5-DHBA se realizó 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 y acoplado a un detector de fotodiodos, utilizando como fase móvil metanol:acetonitrilo:ácido fosfórico (0.1%) 10:8:82 (v/v), el AS y 2,5-DHBA se detectaron a una longitud de onda de 236 nm y el 2,3-DHBA a 246 nm.

2.3. Pruebas de degradación de tiabendazol con los sistemas EC+H₂O₂+Luz solar simulada y EC+NaClO+luz solar simulada: determinación de factores de influencia significativa

En este inciso se presenta la metodología aplicada para determinar los factores experimentales evaluados (concentración inicial del TBZ, dosis de oxidantes y de escoria) de influencia significativa en la eficiencia de los sistemas EC+H₂O₂+luz solar simulada y EC+NaClO+luz solar simulada. Se utilizó un diseño de experimentos y las variables de respuesta en las pruebas de laboratorio fueron la concentración residual de oxidante, la

eficiencia y velocidad de degradación del tiabendazol en agua destilada y la velocidad de consumo del oxidante.

2.3.1. Diseño de experimentos para los sistemas EC+H₂O₂+luz solar simulada y EC+NaClO+luz solar simulada

Para ambos sistemas de oxidación EC+H₂O₂+Luz solar simulada y EC+NaClO+luz solar simulada se aplicó el diseño experimental central compuesto el cual implica un diseño de experimentos factorial 2^k con 2k combinaciones adicionales llamadas puntos axiales y n_c número de réplicas del punto central, por lo que tienen cinco niveles para cada variable: el nivel bajo y alto (-1 y 1) del diseño factorial 2^k, dos puntos axiales o puntos estrella (-α y +α) y un punto central (0). El valor numérico de los puntos axiales representa la distancia del punto axial al valor central (0) como se muestra en la Figura 2.4.

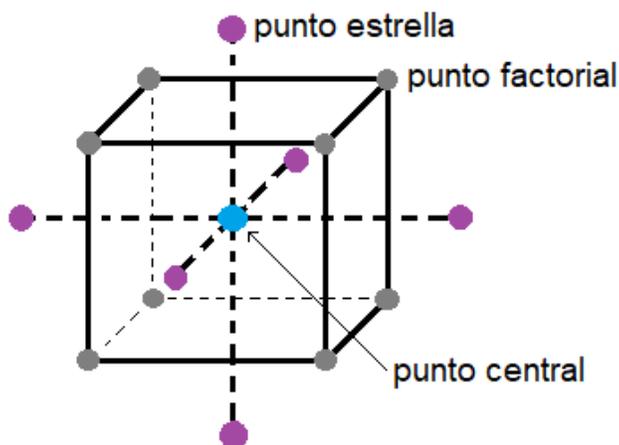


Figura 2.4. Diagrama del diseño central compuesto

El número total de experimentos se calculó con la Ecuación 1.48 (Montgomery, 1991), y sustituyendo los datos resultan 17 experimentos con tres réplicas del punto central.

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (1.48)$$

Donde:

N= Número total de experimentos

k=Número de factores=3

n_c=Número de réplicas del punto central = 3

2.3.1.1. Diseño de experimentos para el sistema EC+NaClO+luz solar simulada

El sistema EC+NaClO+Luz solar simulada fue evaluado en la degradación de TBZ, por medio de un diseño de experimentos central compuesto, con tres factores experimentales: dosis de NaClO, dosis de escoria de cobre y concentración de tiabendazol. Los factores de respuesta fueron: eficiencia de degradación del TBZ y de consumo de NaClO.

La Tabla 2.1 muestra los factores a evaluar con sus valores codificados y reales; la dosis de NaClO estequiométrica para oxidar 6 mg/L de TBZ es 75.46 mg/L que se redondeó a 75 para el nivel alto. El cálculo se presenta en el Anexo B.

Tabla 2.1. Factores evaluados con los valores codificados y reales de cada nivel

Factor	Nivel					Criterios de selección y/o Referencias
	- α (-1.6818)	-1	0	+1	+ α (+1.6818)	
Dosis de NaClO (mg/L)	7.96	25	50	75	92.04	Relación estequiométrica de moles de oxidante para degradar el TBZ
Dosis de escoria (g/L)	0.16	0.5	1	1.5	1.84	Huanosta-Gutiérrez <i>et al.</i> , 2012; Redondo, 2010
Concentración de TBZ (mg/L)	0.64	2	4	6	7.36	Jiménez-Tototzintle <i>et al.</i> , 2015; Tadeo, 2008

La Tabla 2.2 presenta la matriz de experimentos, que se obtuvo mediante el programa Statgraphics Centurion XVI, con los valores codificados y reales para los tres factores, de los 17 experimentos y 3 réplicas del punto central; los experimentos se listan de manera aleatoria. Se seleccionaron como factores constantes el pH y tiempo de reacción, el pH es el pH real en el efluente de las aguas municipales contaminadas con tiabendazol y el tiempo total de reacción de 30 min, aunque se colectaron muestras a diferentes tiempos para obtener cinéticas de degradación de TBZ y de consumo del oxidante.

Tabla 2.2. Matriz de experimentos de las pruebas de degradación de TBZ con el sistema EC+NaClO+luz solar simulada

No. Exp.	Valores codificados			Valores reales		
	NaClO	EC	TBZ	NaClO (mg/L)	EC (g/L)	TBZ (mg/L)
1	-1	-1	-1	25	0.5	2
2	1	1	-1	75	1.5	2
3	-1	1	1	25	1.5	6
4	0	0	0	50	1	4
5	1	-1	1	75	0.5	6
6	1	1	1	75	1.5	6
7	1	-1	-1	75	0.5	2
8	-1	-1	1	25	0.5	6
9	0	0	0	50	1	4
10	-1	1	-1	25	1.5	2
11	-1.6818	0	0	7.96	1	4
12	0	0	1.6818	50	1	7.36
13	0	-1.6818	0	50	0.16	4
14	1.6818	0	0	92.04	1	4
15	0	1.6818	0	50	1.84	4
16	0	0	0	50	1	4
17	0	0	-1.6818	50	1	0.64

2.3.1.2. Diseño de experimentos para el sistema EC+H₂O₂+luz solar simulada

La metodología aplicada para el sistema EC+H₂O₂+Luz solar simulada fue la misma que la que se utilizó en el diseño de experimentos del sistema EC+NaClO+Luz solar simulada. Se evaluaron tres factores experimentales: dosis de H₂O₂, dosis de escoria de cobre y

concentración de tiabendazol. Las variables de respuesta fueron: eficiencia de degradación del TBZ y de consumo de H₂O₂.

La Tabla 2.3 muestra los factores evaluados con sus valores codificados y reales; la dosis de H₂O₂ estequiométrica para oxidar 6 mg/L de TBZ es 34.5 mg/L que se redondeó a 35 mg/L para el nivel alto. El cálculo se presenta en el Anexo C.

Tabla 2.3. Factores evaluados con los valores codificados y reales de cada nivel

Factor	Nivel					Criterios de selección y/o Referencias
	- α (-1.6818)	-1	0	+1	+ α (+1.6818)	
Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	2.82	11	23	35	43.18	Relación estequiométrica de moles de oxidante para degradar el TBZ
Dosis de escoria (g/L)	0.16	0.5	1	1.5	1.84	Huanosta-Gutiérrez <i>et al.</i> , 2012; Redondo, 2010
Concentración de TBZ (mg/L)	0.64	2	4	6	7.36	Jiménez-Tototzintle <i>et al.</i> , 2015; Tadeo, 2008

La Tabla 2.4 presenta la matriz de experimentos, que se obtuvo mediante el programa Statgraphics Centurion XVI, con los valores codificados y reales para los tres factores a evaluar, de los 17 experimentos y 3 réplicas del punto central; los experimentos se listan de manera aleatoria. Se seleccionaron como factores constantes el pH y tiempo de reacción, el pH es el pH real en el efluente de las aguas municipales contaminadas con tiabendazol y el tiempo total de reacción de 180 min, aunque se colectaron muestras a diferentes tiempos para obtener cinéticas de degradación de TBZ y de consumo del oxidante.

Tabla 2.4. Matriz de experimentos de las pruebas de degradación de TBZ con el sistema EC+ H₂O₂+luz solar simulada

No. Exp.	Valores codificados			Valores reales		
	H ₂ O ₂	EC	TBZ	H ₂ O ₂ (mg/L)	EC (g/L)	TBZ (mg/L)
1	-1	-1	-1	11	0.5	2
2	1	1	-1	35	1.5	2
3	-1	1	1	11	1.5	6
4	0	0	0	23	1	4
5	1	-1	1	35	0.5	6
6	1	1	1	35	1.5	6
7	1	-1	-1	35	0.5	2
8	-1	-1	1	11	0.5	6
9	0	0	0	23	1	4
10	-1	1	-1	11	1.5	2
11	-1.6818	0	0	2.82	1	4
12	0	0	1.6818	23	1	7.36
13	0	-1.6818	0	23	0.16	4
14	1.6818	0	0	43.12	1	4
15	0	1.6818	0	23	1.84	4
16	0	0	0	23	1	4
17	0	0	-1.6818	23	1	0.64

2.4. Identificación y evaluación del valor mínimo y común de la relación molar oxidante/TBZ para diferentes concentraciones de TBZ, con base en la gráfica de superficie de respuesta

El diseño experimental central compuesto se utilizó para evaluar el efecto de los factores: concentración de TBZ, dosis de escoria y dosis de oxidante (NaClO o H₂O₂) en la eficiencia

de degradación de TBZ. Los resultados experimentales obtenidos de la aplicación del diseño se ajustan a un modelo cuadrático representado como una superficie de respuesta, donde los principales factores significativos son graficados, para obtener una figura como una montaña con la región experimental de mayor degradación ubicada en la cima (Figura 2.5) (Gutiérrez y De la Vara, 2008). Considerando la zona de mayor degradación de TBZ, se identificaron los valores de los factores y se determinó la relación mínima y común de oxidante/TBZ para las concentraciones de TBZ (0.64, 2, 4, 6 y 7.36 mg/L). La relación oxidante/TBZ se probó en los efluentes (simulado y real) de plantas de tratamiento de aguas residuales.

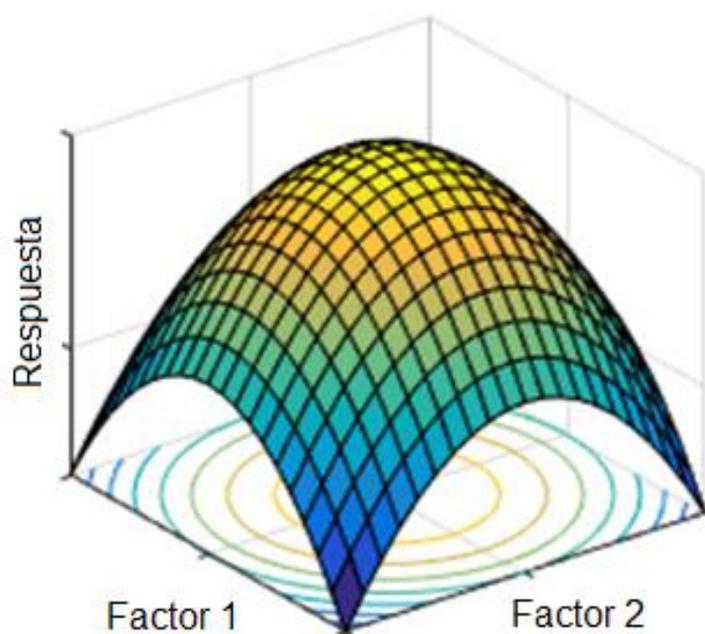


Figura 2.5. Gráfica de superficie de respuesta

2.5. Pruebas de degradación de TBZ con los sistemas EC+NaClO+luz solar simulada y EC+H₂O₂+luz solar simulada en diferentes matrices de agua

La mínima y común relación molar oxidante/TBZ identificada en cada sistema fue evaluado en tres tipos de matrices acuosas para degradar 7.36 mg/L de TBZ, el pH de agua destilada y efluente secundario urbano fue pH 7 ± 0.5 y el pH del efluente real fue tratado sin modificar.

Las matrices de agua fueron:

- a) Agua destilada (AD)
- b) Efluente simulado de agua residual municipal (EAS) de una planta de tratamiento de agua residual municipal con 20 mg L^{-1} de carbono orgánico disuelto (COD) cuya composición es: 96 mg L^{-1} de NaHCO_3 , 7 mg L^{-1} de NaCl , 60 mg L^{-1} de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 60 mg L^{-1} de MgSO_4 , 4 mg L^{-1} de KCl , 4 mg L^{-1} de $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 6 mg L^{-1} de urea, 32 mg L^{-1} de peptona y 22 mg L^{-1} de extracto de carne comercial (Ortega-Gómez *et al.*, 2016).
- c) Efluente real de agua residual municipal (EAR), procedente del tratamiento secundario de una planta de tratamiento situada en Ciudad de México.

2.6. Pruebas de toxicidad inicial de TBZ y en los efluentes producidos en los sistemas EC+NaClO+luz solar simulada y EC+H₂O₂+luz solar simulada con diferentes matrices de agua

En los tres tipos de agua la toxicidad de la solución inicial de 7.36 mg/L de TBZ y de los efluentes producidos a diferentes tiempos 30, 60, 90, 120 y 180 min de los sistemas EC+ NaClO+luz solar simulada y EC+H₂O₂+Luz solar simulada fue medida. La toxicidad se midió usando la bacteria marina *Vibrio fischeri*, la disminución de emisión de luz de la bacteria después de un periodo de contacto de 5, 15 y 30 min fue medida y comparada con una solución control de 2% NaCl, la emisión de la luz se midió con un equipo LUMISTox 300 Hach y una incubadora LUMIStherm para mantener la temperatura 15°C , siguiendo el procedimiento ISO 11348-3:1998 (Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri*).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica y óptica de la escoria de cobre

La fluorescencia de rayos X muestra la composición química general y análisis semicuantitativo de la escoria de cobre, donde los óxidos de hierro, silicio y aluminio (Fe_2O_3 ($59.26\pm 2.56\%$), SiO_2 ($26.34\pm 1.54\%$) y Al_2O_3 ($4.2\pm 0.51\%$)) son los componentes principales, además de óxidos como titanio, calcio y magnesio, con cantidades traza de cobre, cromo, cobalto, zinc, entre otros (Tabla 3.1). Los compuestos de hierro han sido reportados como catalizadores heterogéneos tipo Fenton debido a su habilidad para descomponer peróxido de hierro en radicales hidroxilo (Zhong *et al.*, 2013). Además, la presencia de otros metales transición como titanio, cobalto, cromo y manganeso en la escoria de cobre puede tener un efecto benéfico en la actividad catalítica, debido a que contribuyen en la descomposición del H_2O_2 en el proceso foto-Fenton y mejoran la separación del par electrón-hueco para incrementar la generación de radicales hidroxilo (Costa *et al.*, 2006; Zhong *et al.*, 2013)

Tabla 3.1. Composición química de las escorias de cobre determinada por fluorescencia de rayos X

Compuesto	% peso (n=4)
Fe_2O_3	59.26 ± 2.56
SiO_2	26.34 ± 1.54
Al_2O_3	4.2 ± 0.51
SO_3	1.33 ± 0.16
K_2O	1.15 ± 0.03
CaO	0.46 ± 0.02
TiO_2	0.31 ± 0.03
Na_2O	0.28 ± 0.04
MgO	0.30 ± 0.02
P_2O_5	0.09 ± 0.01
MnO	0.05 ± 0.01

La imagen de MEB (Figura 3.1) muestra la morfología heterogénea de algunas partículas de la escoria de cobre como partículas de diferentes tamaños con forma irregular no porosas; esta característica podría limitar el uso de las escorias debido a que una alta porosidad significa mayor área de contacto entre los reactivos. Este material por su baja área ($0.63 \text{ m}^2/\text{g}$) podría presentar una cinética lenta de producción de radicales HO^\bullet , y en consecuencia de degradación de contaminantes orgánicos, ya que como refieren (Leofanti *et al.*, 1997; Solís, 2014) la velocidad se incrementa con áreas grandes (3.39 a $27.52 \text{ m}^2/\text{g}$ para óxidos de hierro o de 160 a $880 \text{ m}^2/\text{g}$ de zeolitas). El análisis de la superficie de las partículas con el detector EDS muestra la presencia de los siguientes elementos en seis diferentes partículas tomadas aleatoriamente Fe, Cu, Al, Zn, Si, S, Na y K en la superficie de la escoria, donde el análisis semicuantitativo indica que la superficie es rica en Fe.

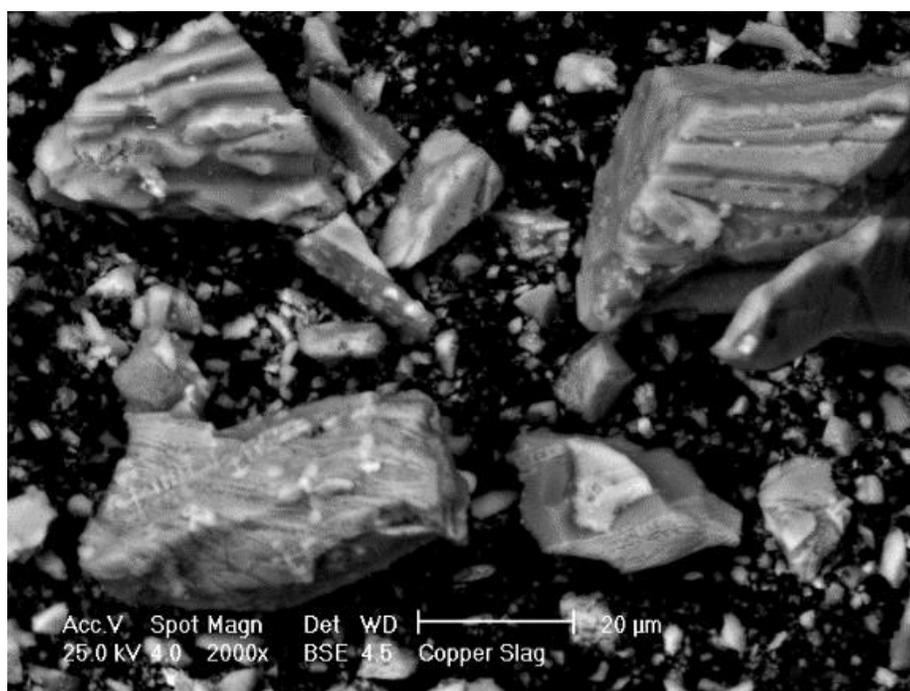


Figura 3.1. Morfología de la escoria de cobre observada en MEB

La Figura 3.2 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX), donde se identificaron las fases cristalinas presentes en la escoria de cobre: fayalita, Fe_2SiO_4 (Ficha PDF ICSD 98 000 4353) y magnetita, Fe_3O_4 (Ficha PDF ICSD 98 003 5001). La fayalita, pertenece al grupo de olivinos con estructura cristalina ortorrómbica, donde las unidades tetraédricas aisladas de SiO_4^{4-} están unidas unas a otras por medio de enlaces iónicos con cationes Fe^{2+} de los sitios

octaédricos (Mihailova y Mehandjiev, 2010). La magnetita es un mineral de óxidos de hierro que presenta Fe(II) y Fe(III) en su estructura, donde los cationes Fe(III) ocupan sitios octaédricos y tetraédricos mientras que los cationes Fe(II) están ubicados en sitios octaédricos, a la posición de Fe(II) se atribuye la actividad catalítica (Liang *et al.*, 2012). La presencia de ambas especies puede estar afectada por el pH del medio de reacción, y con ello su abundancia; si el pH es ácido, la reacción de descomposición del H₂O₂ en radicales hidroxilo puede iniciar con las reacciones 1.1 y 1.2, en las que el Fe(II) puede estar disuelto en el medio por la lixiviación. Esto genera una mayor eficiencia de degradación del contaminante orgánico, debido a la mayor interacción de hierro con el peróxido en la solución, sin embargo también causa una pérdida del hierro, mientras que a pH alcalino el Fe(III) puede iniciar con las reacciones 1.8 y continuar con las reacciones del mecanismo Fenton. Debido a esto, la magnetita ha sido utilizada como catalizador en el proceso tipo foto-Fenton para la degradación de compuestos orgánicos como fenol (Chen *et al.*, 2017), rodamina B (Pastrana-Martínez *et al.*, 2015), tetraciclina (Jonidi *et al.*, 2017), en forma adicional permite la fácil recuperación del catalizador debido sus propiedades magnéticas.

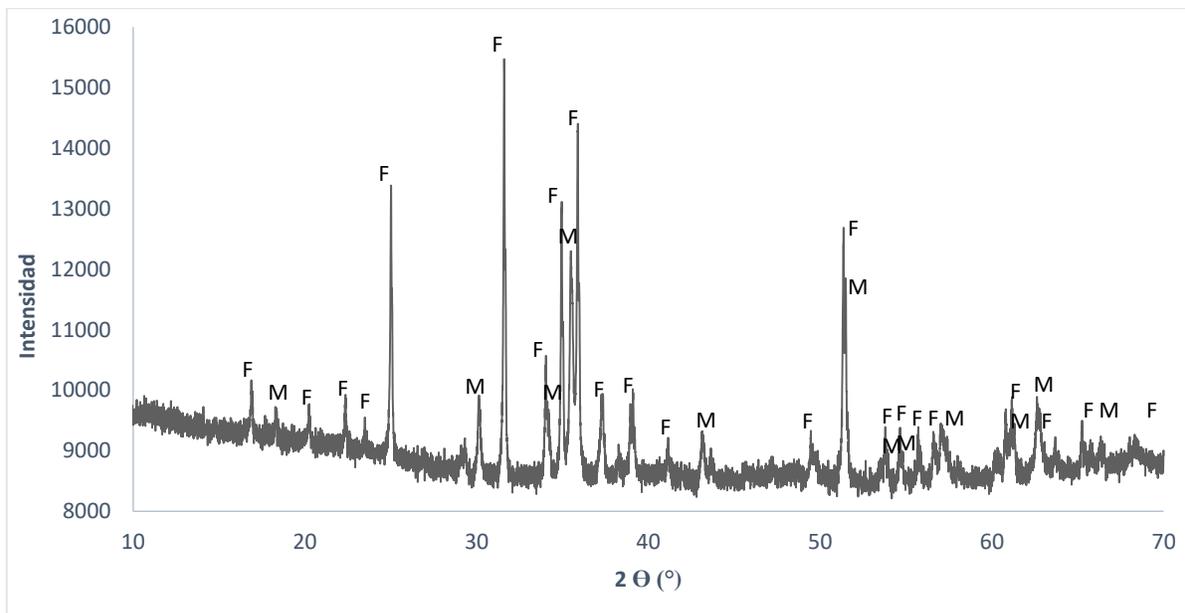


Figura 3.2. Identificación de fases cristalinas en escorias metalúrgicas de cobre por DRX (F = Fayalita y M=Magnetita)

El espectro de absorción UV-Vis de la escoria de cobre (Figura 3.3a) muestra una fuerte absorbancia en toda la región UV-vis (200-600 nm) asociada a los óxidos de hierro (Mechakra *et al.*, 2016). Se observa una banda de absorción amplia e intensa entre 250 y 450 nm con un pico máximo alrededor de 395 nm. Este pico ha sido asignado a transiciones energéticas en las interacciones Fe-O y a transiciones indirectas Fe-Fe que permiten la absorción de la luz en la región visible (Li *et al.*, 2007).

La energía de banda prohibida fue calculada por el método de Tauc mediante la gráfica de $(F(R) \cdot hv)^2$ en función de la energía fotónica (eV) (Figura 3.3b). La gráfica muestra una parte lineal la cual al ser extrapolada hacia el eje X proporciona un valor aproximado de 2.42 eV. Esta banda prohibida sugiere que la fayalita y la magnetita, así como trazas de Cu, Cr, Co, Zn presentes en la escoria, pueden ser responsables del comportamiento del material como semiconductor, el cual puede activar el mecanismo de degradación fotocatalítica bajo luz visible y UV-A como describe Sherman (2005) y Li *et al.* (2007), respectivamente. Esto indica que la escoria de cobre puede ser activada con radiación visible, proporcionando una ventaja frente a otros catalizadores más estudiados como es el caso del dióxido de titanio (TiO₂) que posee una energía de banda prohibida entre 3.2 y 3.0 eV en sus fases anatasa y rutilo, respectivamente. Estas fases necesitan una energía menor de 400 nm para que sean activadas como fotocatalizadores, limitando su activación con radiación UV.

La eficiencia fotocatalítica de los óxidos de hierro puede depender de otras propiedades, como son los sitios activos, la estructura cristalina y el valor de la banda prohibida. Sin embargo, los óxidos de hierro como semiconductores muestran una rápida recombinación del par electrón-hueco lo que limita su aplicación como fotocatalizadores (Leland y Bard 1987; Singh *et al.*, 2019). Esta limitación puede superarse modificando la estructura química del óxido de hierro, a través de la síntesis de óxidos de hierro con otros metales como cobre (Krehula *et al.*, 2019), oro (Wang, 2007), plata (Saranya *et al.*, 2020) entre otros, O bien mediante la combinación de otros óxidos metálicos, como ZnO/Fe₂O₃ (Achouri *et al.*, 2014), CuO/Fe₂O₃/ZnO (Shekoohiyan *et al.*, 2020), donde los átomos del metal adicional (oro, plata, cobre, zin) capturan al electrón en la superficie del óxido de hierro dejando libre el hueco para formar los radicales hidroxilo.

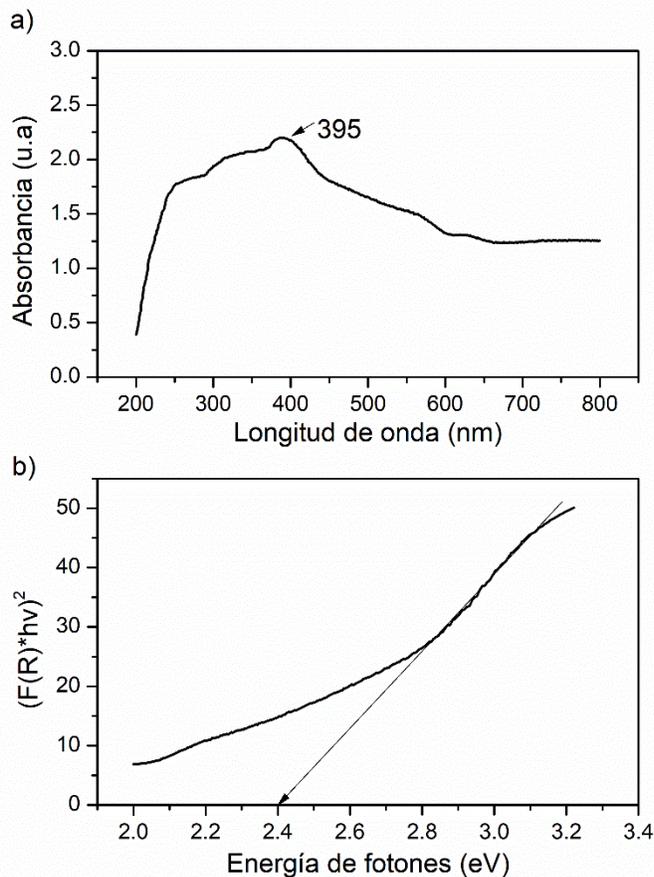


Figura 3.3. a) Espectro de absorción UV-vis de EC y b) Gráfica de Tauc para la determinación de la banda prohibida

Las características texturales de la escoria de cobre fueron establecidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción con nitrógeno. Se obtuvo una isoterma tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Lowell *et al.*, 2004), característica de materiales no porosos. El área superficial calculada de acuerdo al método BET es de $0.63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esta característica puede ser una limitante para usar la EC como catalizador debido a la gran superficie específica requerida para tener más área de contacto en la reacción. Sin embargo, la eficiencia de degradación de contaminantes por catalizadores heterogéneos Fenton depende de las fases cristalinas de hierro y la concentración de la especie activa (Zhao *et al.*, 2018). Por sus características fisicoquímicas y ópticas de la escoria de cobre identificadas en esta sección, la escoria de cobre se utilizó como catalizador en la degradación de tiabendazol presente en agua destilada, utilizando NaClO y H_2O_2 como oxidantes en presencia de luz, en la siguiente

sección se muestran los resultados del diseño de experimentos para identificar la mejor dosis aplicada y su efecto en cada sistema como una de las variables que influyen en el desarrollo del proceso.

3.2. Degradación de TBZ por los sistemas EC+H₂O₂+Luz solar natural y EC+NaClO+Luz solar natural

La escoria de cobre como catalizador tipo Fenton se evaluó utilizando las mejores condiciones experimentales que se identificaron en una estancia realizada en el Centro de Investigación en Energía Solar, ubicado en la Universidad de Almería, España (3g EC/L, 15mg H₂O₂/L (0.44mM) y 0.1mg TBZ/L con luz solar natural (LSN)). Los resultados se presentan en la Figura 3.4, en la que se observa que la EC presenta una capacidad como catalizador heterogéneo tipo Fenton con y sin luz solar natural, debido a que estos sistemas presentan las mayores eficiencias de degradación de TBZ (62 y 82% en los sistemas EC+H₂O₂ y EC+H₂O₂+Luz solar natural), respectivamente. Para estos dos sistemas y para el H₂O₂, las constantes cinéticas de degradación de este contaminante se presentan en la Tabla 3.2. Los datos experimentales se ajustaron a una cinética de segundo orden (Anexo D)

La velocidad producción de radicales HO• es de 0.170 y 0.376 μM·min⁻¹ respectivamente, en consecuencia, la luz solar natural y la EC aumenta dos veces la velocidad de degradación de TBZ (0.0004 Lμg⁻¹min⁻¹) respecto al valor obtenido cuando se aplica H₂O₂ (0.0002 Lμg⁻¹min⁻¹). Lo anterior, se debe a que la escoria de cobre presenta especies de Fe (II) y Fe (III) en su composición química, en las fases mineralógicas fayalita (Fe₂SiO₄) y magnetita (Fe₃O₄). Estos cationes pueden generar radicales hidroxilo en combinación con la luz solar y/o con el H₂O₂, es decir, se generan radicales hidroxilo cuando el Fe (III) puede fotorreducirse a Fe (II) por acción de la luz, también pueden generarse cuando la EC descompone en la superficie el H₂O₂ debido a que el Fe (II) es oxidado rápidamente a Fe (III) y en combinación de estos tres elementos EC+H₂O₂+Luz solar natural (Reacciones 1.8 a 1.18) (Lin y Gurol, 1998).

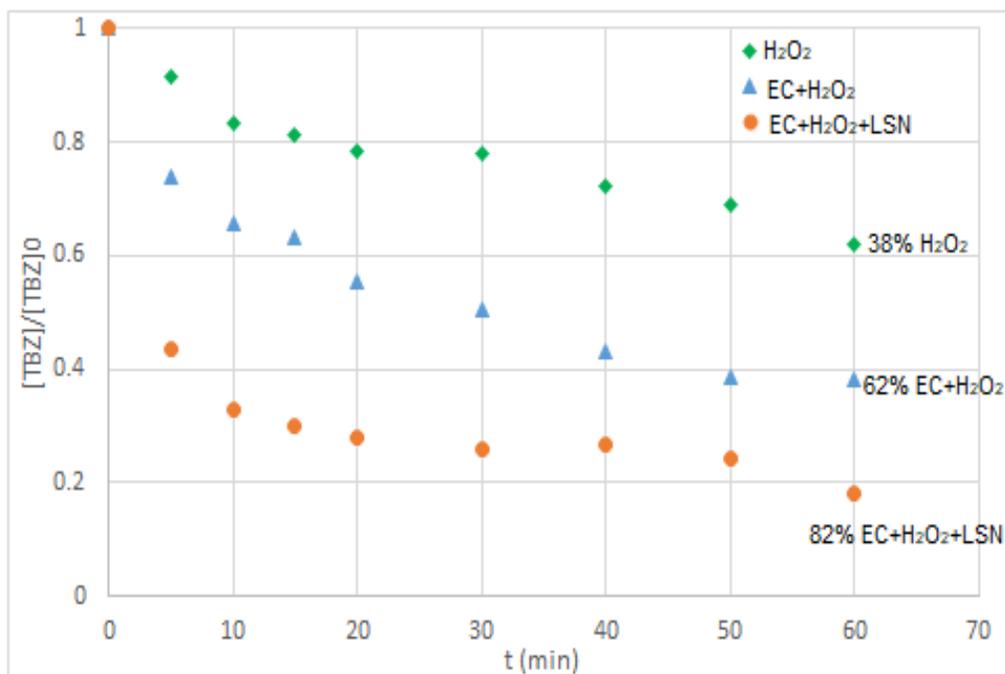


Figura 3.4. Cinéticas de degradación de TBZ utilizando los elementos y diferentes combinaciones del sistema EC+H₂O₂+luz solar natural con EC= 3 g/L, H₂O₂= 15 mg/L (0.44 mM) y TBZ= 0.1 mg/L.

Tabla 3.2. Constantes cinéticas de degradación de TBZ y producción de HO• en los sistemas H₂O₂, EC+H₂O₂ y EC+H₂O₂+LSN

Proceso	Degradación de TBZ			Producción de HO•
	k (Lμg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)	k (μM min ⁻¹)
H ₂ O ₂	0.0002	0.9875	50	NC
EC+H ₂ O ₂	0.0003	0.9914	33	0.170
EC+H ₂ O ₂ +LSN	0.0004	0.9733	25	0.376

NC: no cuantificado

De manera adicional, aplicando las mismas condiciones experimentales anteriores, se realizaron pruebas en el simulador solar y radiación solar natural para cuantificar la producción de radicales hidroxilo en los sistemas EC+H₂O₂ y EC+NaClO. En la Figura 3.5 se observa que la producción de radicales HO• es la misma con ambas fuentes de luz en el sistema EC+H₂O₂ (alrededor de 22 μmol·L⁻¹); además, de que la producción de radicales

hidroxilo para el sistema EC+NaClO es el casi el doble del sistema EC+H₂O₂ (41.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para la LSS).

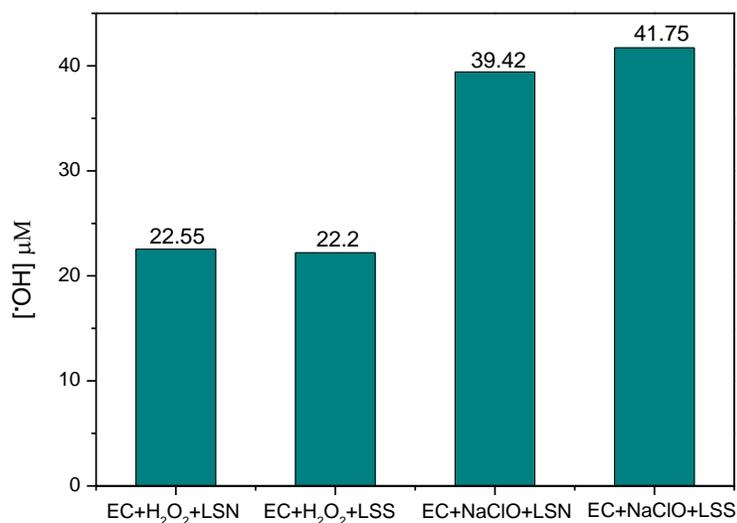


Figura 3.5. Producción de radicales hidroxilo en los sistemas EC+H₂O₂ y EC+NaClO con luz solar simulada y natural con EC= 3 g/L, H₂O₂= 15 mg/L (0.44 mM), NaClO= 33 mg/L (0.44mM), 60 min de reacción, pH= 7, Ac.Salicílico/H₂O₂= 5 y Ac.Salicílico/NaClO= 5

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas de degradación y de producción de radicales HO•, se determinó que la escoria de cobre presentó una capacidad como catalizador tipo Fenton que es adecuada para la degradación de tiabendazol. Se observó que la luz solar natural en el sistema EC+H₂O₂ aumenta la velocidad de degradación de TBZ. También se identificó que se obtiene la misma producción de radicales con luz solar natural y simulada, debido a que la luz solar simulada proviene de una lámpara de arco de Xenón que proporciona longitudes de onda cercanas a la luz solar natural. Bajo las mismas condiciones experimentales, cuando se sustituyó al H₂O₂ por NaClO, se cuantificó 1.75 más moles de radicales hidroxilo con una velocidad de formación de 0.68min⁻¹, disponibles para la degradación de compuestos orgánicos. Este valor es 30% superior al teórico (1.3), calculado con base en las reacciones químicas publicadas entre catalizadores sólidos de Fe, ambos oxidantes y la luz. Esta diferencia se puede deber a probables errores experimentales y analíticos. Sin embargo, estos resultados demuestran de manera experimental que el NaClO produce con la escoria y la luz más radicales que los obtenidos con H₂O₂, lo cual es una ventaja.

3.3. Cinéticas de degradación de TBZ con los sistemas EC+NaClO+Luz solar simulada y EC+H₂O₂+Luz solar simulada utilizando un diseño de experimentos central compuesto

En la Figura 3.6 se muestra la cinética de degradación de TBZ de los 17 experimentos realizados en los sistemas EC+NaClO+Luz solar simulada (Tabla 2.2, pág. 55) y EC+H₂O₂+luz solar simulada (Tabla 2.4, pág. 57). En el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada (Figura 3.6a) se observa que en todos los experimentos a los 10 min se ha llegado al equilibrio químico. Los experimentos que presentan una degradación mayor a 90% de TBZ y altas constantes de velocidad son 2, 7, 14 y 17 (Tabla 3.3).

En el sistema EC+H₂O₂+luz solar simulada (Figura 3.6b) la cinética de degradación de TBZ es más lenta, requiere más de 30 min para que la concentración de TBZ sea constante durante la reacción con el H₂O₂ y EC se observa que los experimentos 5, 10, 16 y 17 llegan al equilibrio químico a los 120 min con 100% de eficiencia de degradación de TBZ y mayores constantes de velocidad (Tabla 3.4). En ambos sistemas de oxidación, la alta eficiencia de degradación en los 4 experimentos se atribuye a las dosis de oxidante más elevadas y las concentraciones de TBZ bajas. Lo anterior, debido a que el oxidante es la fuente de radicales hidroxilo y cloro, a medida que la concentración de radicales aumenta también aumenta la degradación de TBZ. Además las constantes de velocidad de consumo de NaClO son mayores a las de H₂O₂ lo que se atribuye al efecto del pH, ya que a pH cercano al neutral el HClO es la especie predominante para producir radicales Cl[•] y HO[•].

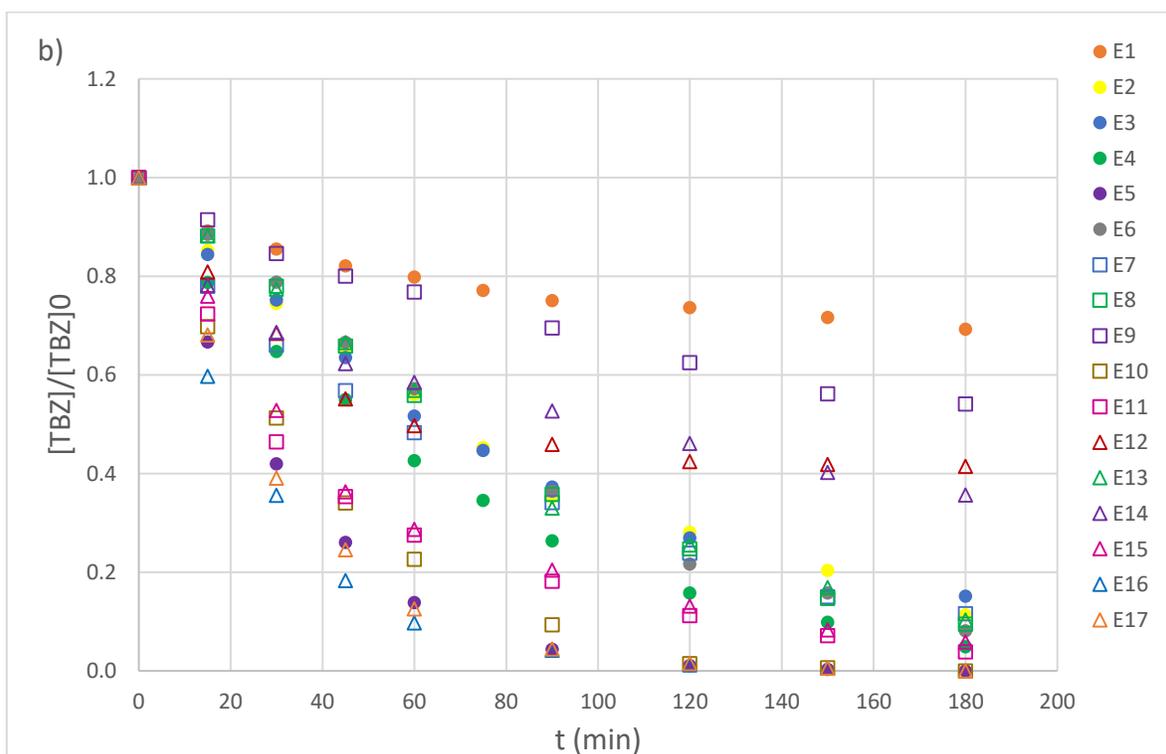
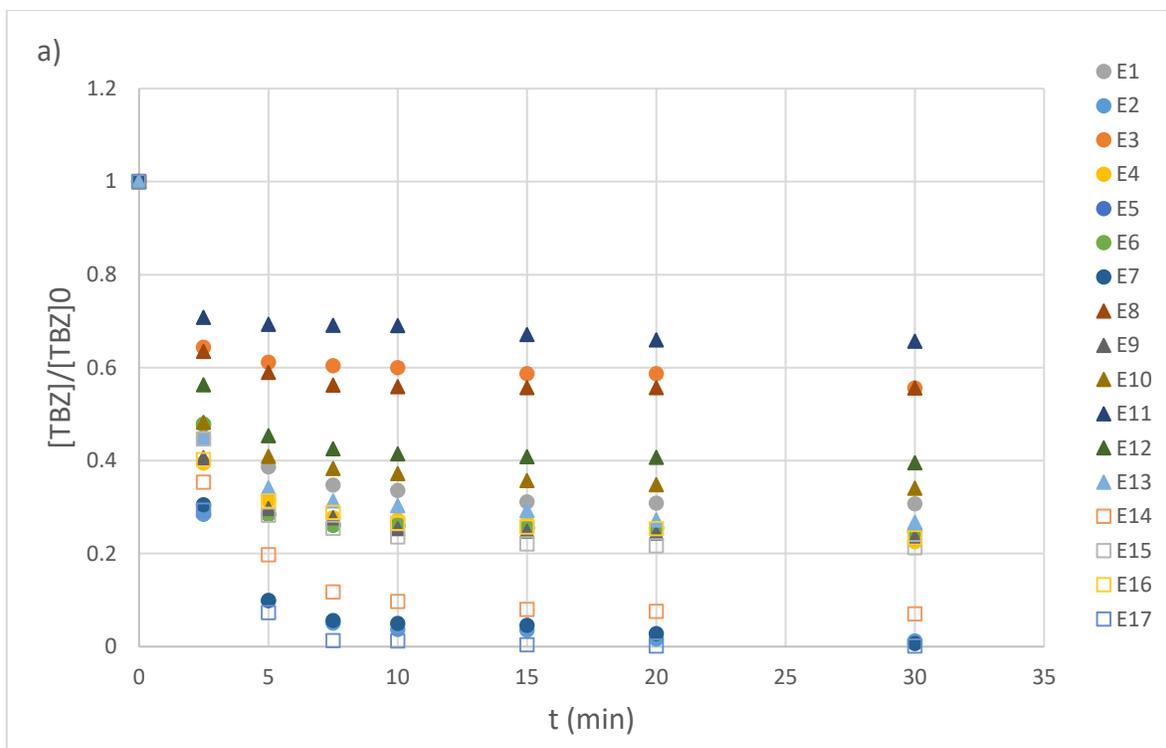


Figura 3.6. Cinéticas de degradación de TBZ de las pruebas realizadas con base en un diseño de experimentos central compuesto a) Sistema EC+NaClO+luz solar simulada y b) EC+H₂O₂+luz solar simulada

Tabla 3.3. Constantes de velocidad de degradación de TBZ y consumo de NaClO

No. Exp.	Degradación de TBZ		Consumo de NaClO	
	k (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
1	0.056	0.948	0.475	0.978
2	1.568	0.979	0.425	0.996
3	0.003	0.826	0.440	0.931
4	0.090	0.916	0.466	0.972
5	0.053	0.943	0.425	0.957
6	0.059	0.995	0.530	0.985
7	1.048	0.982	0.434	0.975
8	0.005	0.899	0.435	0.928
9	0.096	0.911	0.397	0.938
10	0.043	0.898	0.456	0.947
11	0.014	0.944	0.390	0.923
12	0.012	0.856	0.390	0.960
13	0.079	0.918	0.457	0.974
14	0.272	0.994	0.387	0.974
15	0.097	0.968	0.395	0.972
16	0.083	0.908	0.422	0.969
17	1.759	0.954	0.223	0.991

Tabla 3.4. Constantes de velocidad de degradación de TBZ y consumo de H₂O₂

No. Exp.	Degradación de TBZ		Consumo de H ₂ O ₂	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (mgL ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
1	0.001	0.996	0.014	0.999
2	0.004	0.993	0.056	0.998
3	0.009	0.984	0.028	0.998
4	0.004	0.985	0.053	0.991
5	0.032	0.951	0.076	0.998
6	0.002	0.990	0.059	0.997
7	0.008	0.998	0.027	0.991
8	0.003	0.988	0.050	0.996
9	0.001	0.992	0.028	0.999
10	0.027	0.960	0.061	0.994
11	0.014	0.999	0.053	0.982
12	0.004	0.998	0.016	0.989
13	0.003	0.989	0.063	0.991
14	0.001	0.987	0.053	0.991
15	0.012	0.995	0.053	0.999
16	0.303	0.922	0.032	0.999
17	0.019	0.951	0.080	0.999

En la Figura 3.7 se observa el consumo de oxidante en ambos sistemas. En la Figura 3.7^a el consumo del NaClO es mayor del 90% en 10 minutos y presentan una constante de velocidad de primer orden, con valores similares en la mayoría de los experimentos, entre 0.223 y 0.530 min^{-1} (Tabla 3.3). La rápida descomposición del HClO se debe a varios factores del sistema de oxidación, como son el pH 7 de la solución, además de la presencia de hierro que cataliza la descomposición del HClO (Reacciones 1.27 y 1.28), incluyendo el efecto de la luz solar simulada ya que el HClO se descompone por acción de la luz (Reacciones 1.30 y 1.31). En el sistema EC+H₂O₂+luz solar simulada, el consumo de H₂O₂ es menor al consumo del NaClO y presenta constantes de velocidad de orden cero, entre 0.014 y 0.080 $\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ (Tabla 3.4). La lenta descomposición del H₂O₂ en radicales hidroxilo se debe a varios factores como son el pH de operación del sistema (7) así como a una lenta interacción entre la EC con el H₂O₂.

Considerando los resultados de diseño de experimentos de ambos sistemas EC+H₂O₂+luz solar simulada y EC+NaClO+luz solar simulada para la degradación de TBZ, se observa que el último sistema es el que presenta la mayor constante velocidad de degradación y eficiencia de degradación en tiempos menores, por lo cual el NaClO es mejor que el H₂O₂.

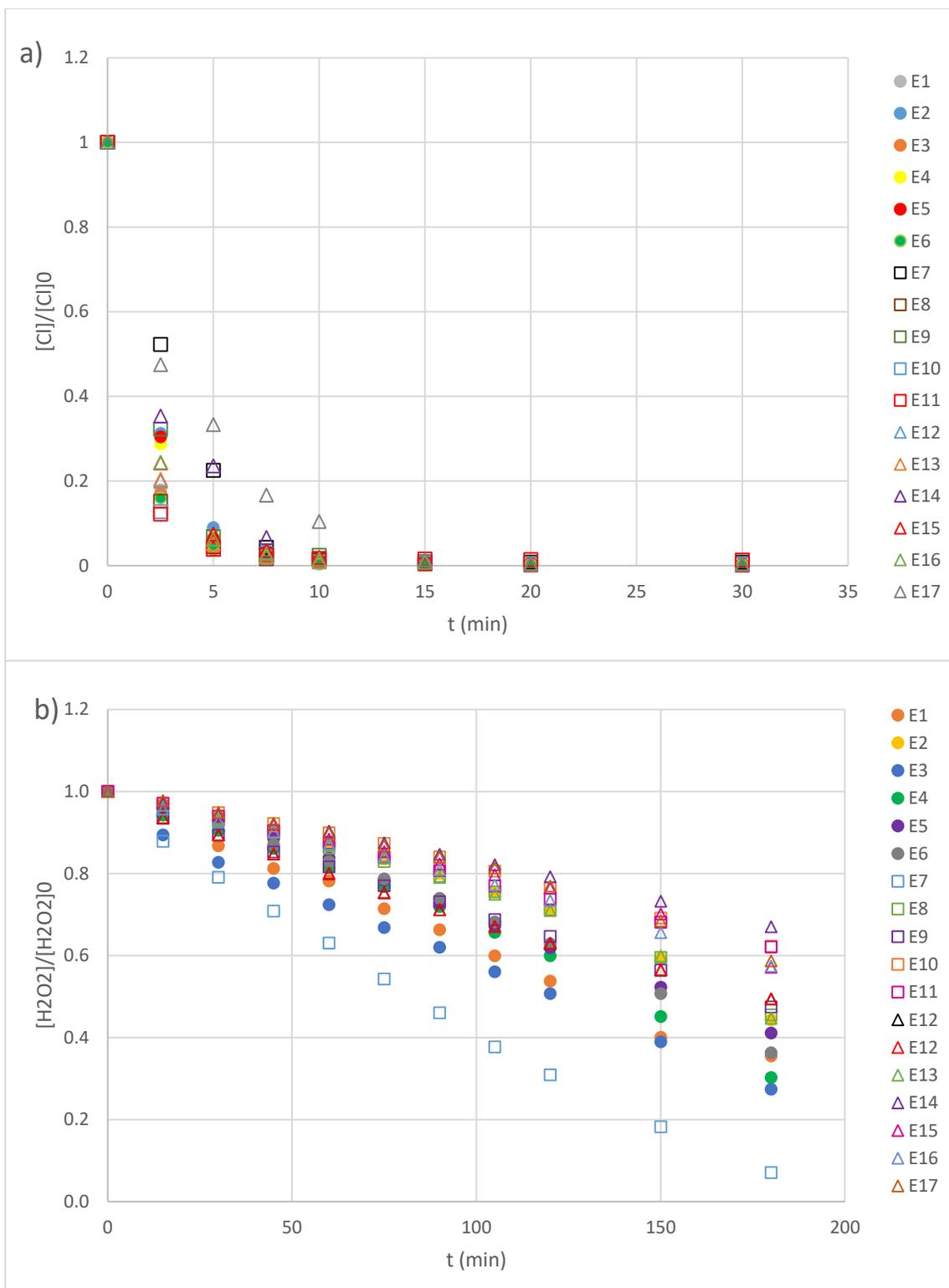


Figura 3.7. Cinéticas de consumo de oxidante a) Cinética de primer orden para el sistema $EC+NaClO+Luz$ solar simulada y b) Cinética de orden cero para el sistema $EC+H_2O_2+Luz$ solar simulada

3.3.1. Análisis estadístico de resultados

Los resultados de degradación de TBZ se analizaron con el software Statgraphics Centurion XVI para determinar los efectos principales de los factores. En las Tablas 3.4 y 3.5 se muestra el análisis de varianza de los efectos principales y las interacciones entre ellos de los sistemas EC+NaClO+luz solar simulada y EC+H₂O₂+luz solar simulada, donde los factores con P-valor menor a 0.05 son los factores que tienen influencia significativa en el proceso. El P-valor es un límite establecido en donde se tiene el 95% de nivel de confianza.

El análisis de varianza para la degradación de TBZ en ambos sistemas reportado en las Tablas 3.5 y 3.6, muestran que los factores dosis de oxidante (Factor A), concentración de TBZ (Factor C) y la interacción oxidante:oxidante (AA) fueron los factores estadísticamente significativos, debido a que presentan P-valor menor a 0.05. La dosis de oxidante es significativa debido a que el oxidante genera los radicales HO• que degradan el TBZ (Bello *et al.*, 2019; Reddy y Kim, 2015), mientras que la interacción oxidante:oxidante indica que un exceso de H₂O₂ o NaClO puede consumir radicales HO• y Cl• (Reacciones 1.23, 1.34 y 1.36), lo que disminuye la eficiencia de degradación (Wang *et al.*, 2016). La concentración inicial de TBZ en ambos sistemas presenta un efecto negativo, debido que altas concentraciones de contaminantes compiten para absorber la luz, lo que disminuye el número disponible de fotones para formar radicales HO• en el proceso foto Fenton heterogéneo (Babuponnusami y Muthukumar, 2014; Herney-Ramirez *et al.*, 2010). Este efecto también fue identificado por (Portilla Sangabriel, 2020) para la degradación de TBZ; en ese estudio se utilizó NaClO y H₂O₂ y como catalizador mena de titanio, y se determinó que mientras aumentaba la concentración de TBZ de 0.65, 2, 4, 6 a 7.35mg/L la degradación disminuía.

Tabla 3.5. Análisis de varianza para la degradación de TBZ en el sistema EC+NaClO+luz solar simulada (t= 30 min)

Factor/ interacción	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Coefficiente F	P-Valor
A:NaClO	3827.62	1	3827.62	1577.74	0.00
B:EC	8.62	1	8.62	3.55	0.10
C:TBZ	1757.49	1	1757.49	724.43	0.00
AA	279.41	1	279.41	115.17	0.00
AB	8.53	1	8.53	3.52	0.10
AC	2.31	1	2.31	0.95	0.36
BB	3.89	1	3.89	1.60	0.25
BC	11.00	1	11.00	4.53	0.07
CC	9.01	1	9.01	3.71	0.10
Error total	16.98	7	2.43		
Total	5980.75	16			

Tabla 3.6. Análisis de varianza para la degradación de TBZ en el sistema EC+H₂O₂+luz solar simulada (t= 180 min)

Factor/ interacción	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Coefficiente F	P-Valor
A:H ₂ O ₂	3137.06	1	3137.06	124.13	0.00
B:EC	24.51	1	24.51	0.97	0.37
C:TBZ	2110.71	1	2110.71	83.52	0.00
AA	274.61	1	274.61	10.87	0.02
AB	9.01	1	9.01	0.36	0.58
AC	875.92	1	875.92	34.66	0.00
BB	5.35	1	5.35	0.21	0.66
BC	60.01	1	60.01	2.37	0.18
CC	172.04	1	172.04	6.81	0.05
Error total	126.36	5	25.27		
Total	6900.1	16			

El análisis estadístico para la degradación de TBZ mediante la gráfica de Pareto (Figura 3.8) mostró que para ambos sistemas la concentración de oxidante, la concentración de TBZ y la interacción oxidante:oxidante como parámetros significativos. Además de las interacciones H₂O₂:TBZ y TBZ:TBZ en el sistema EC+H₂O₂+Luz solar simulada (Figura 3.8b).

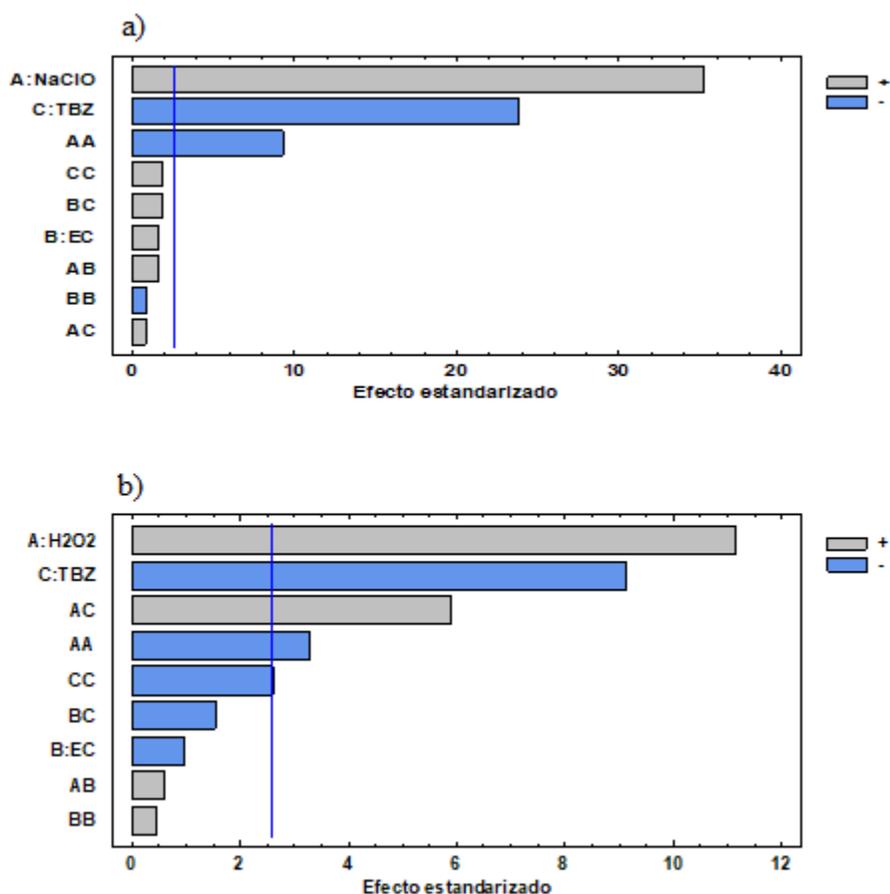


Figura 3.8. Diagrama de Pareto para los sistemas a) EC+NaClO+Luz solar simulada (t= 30 min) y b) EC+H₂O₂+Luz solar simulada (t= 180 min)

Las ecuaciones de regresión que se han ajustado a los datos experimentales para cada sistema son:

Degradación TBZ = 58.032 + 1.328*dosis de NaClO - 3.443*dosis de EC - 9.429*concentración de TBZ - 0.008*dosis de NaClO² + 0.083*dosis de NaClO*dosis de EC + 0.011*dosis de NaClO*concentración de TBZ - 1.892*dosis de EC² + 1.173*dosis de EC*concentración de TBZ + 0.255*concentración de TBZ²

Degradación de TBZ = 90.176 + 0.932*dosis de H₂O₂ - 1.342* dosis de EC - 5.654*concentración de TBZ - 0.034*dosis de H₂O₂² + 0.177*dosis de H₂O₂*dosis de EC + 0.436*dosis de H₂O₂*concentración de TBZ + 2.772*dosis de EC² - 2.739*dosis de EC*concentración de TBZ - 0.983*concentración de TBZ²

En la Figura 3.9 se muestran las gráficas de superficie de respuesta de los resultados de degradación de TBZ del diseño central compuesto; En la Figura 3.9a se observa el efecto de los factores individuales NaClO y EC sobre la respuesta de degradación de tiabendazol en el sistema EC+NaClO+LSS. El incremento en la concentración de NaClO produce un aumento de la degradación de TBZ, independientemente de la dosis de escoria de cobre que se aplique en todo el intervalo evaluado. Esto muestra que el factor significativo en la degradación del TBZ es la dosis de NaCl, que es la fuente de los radicales responsable de la degradación.

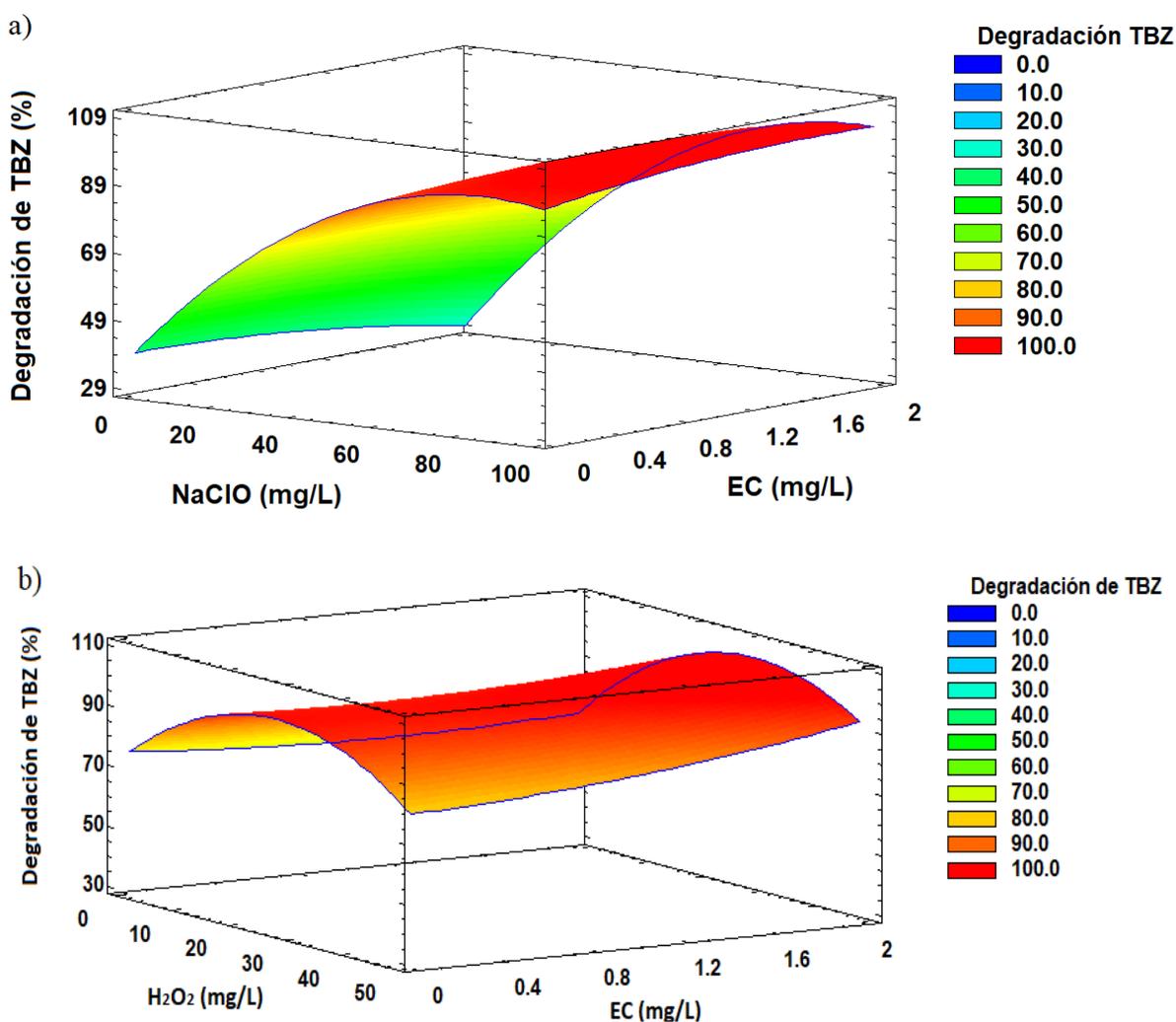


Figura 3.9. Gráfica de superficie de respuesta para la degradación de TBZ por el sistema a) EC+NaClO+Luz solar simulada (t= 30 min) y b) EC+H₂O₂+Luz solar simulada (t= 180 min)

La superficie de respuesta del sistema EC+H₂O₂+LSS (Figura 3.9b) muestra que en todo el intervalo de estudio de las dosis de H₂O₂ y de escoria de cobre se obtiene altas eficiencias, entre 80 y 100% de degradación de TBZ. En este caso, ambos factores presentaron una influencia significativa, como se observa también en la Figura 3.9b. Esta diferencia de comportamiento entre los dos sistemas de oxidación se podría atribuir a que a cada sistema presentó tiempos diferentes de oxidación (30 min para NaClO y 180 min para H₂O₂).

3.3.2. Optimización de las condiciones experimentales de degradación del TBZ por el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada y EC+H₂O₂+Luz solar simulada

En la Figura 3.9 se muestran las superficies de respuesta para ambos sistemas, con las cuales se identificaron las condiciones óptimas de degradación de TBZ por medio del diseño central compuesto (Tablas 3.7 y 3.8). Las condiciones se verificaron aplicando luz solar simulada y luz solar natural (Figuras 3.10 y 3.11).

En el sistema EC+NaClO+Luz, aplicando luz solar simulada (LSS) la degradación del 100% de TBZ se observa desde los 10 min mientras que con luz solar natural se observa hasta los 30 min. Estos resultados se deben principalmente a la intensidad de irradiación recibida, en el Suntest se estableció de 400 W/m², que es la irradiación global (directa más difusa) recibida en todo el país en un año (INIFAP), por lo cual los experimentos en el Suntest reciben la irradiación directa donde no hay interferencias con la fuente de luz, a diferencia de los experimentos con LSN que recibieron radiación solar directa y/o difusa; por lo anterior, sería necesario determinar la irradiación acumulada en el fotorreactor durante el tiempo que dura la reacción. Como consecuencia, se obtuvieron diferencias significativas de las velocidades de reacción de degradación de TBZ: 0.443 vs 0.089 min⁻¹ respectivamente (Tabla 3.9).

Un efecto similar se observó en el sistema EC+H₂O₂+Luz con ambos tipos de luz, sin embargo, se requiere más de 30 minutos para la degradación del 100% de TBZ. La degradación de TBZ usando simuladores solares y luz solar natural ha sido estudiada por el

proceso foto-Fenton homogéneo, en donde han requerido valores ácidos de pH, dosis de H₂O₂ mayores a 100 mg/L y Fe²⁺ mayor a 20 mg/L (Caram *et al.*, 2018; Sánchez Pérez *et al.*, 2014).

Tabla 3.7. Condiciones experimentales óptimas del sistema EC+NaClO+LSS

Factor	Valor real
NaClO	70.08 mg/L
EC	1.11 g/L
TBZ	1.23 mg/L

Tabla 3.8. Condiciones experimentales óptimas del sistema EC+H₂O₂+LSS

Factor	Valor real
H ₂ O ₂	30 mg/L
EC	1.17 g/L
TBZ	2.01 mg/L

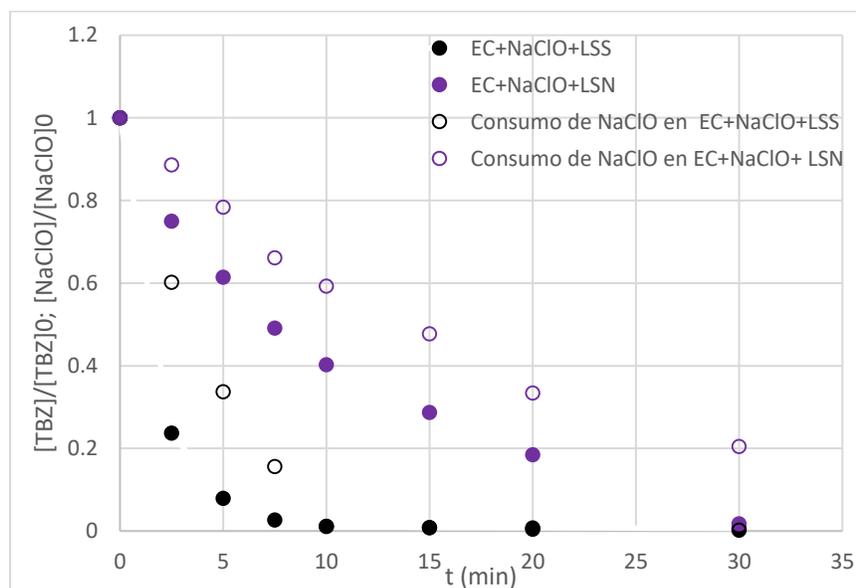


Figura 3.10. Cinéticas de degradación de TBZ y de consumo de oxidante con condiciones óptimas con luz solar simulada y luz solar natural, en el sistema EC+NaClO+Luz (EC= 1.11 g/L, NaClO= 70.08 mg/L, TBZ= 1.23 mg/L, pH= 7)

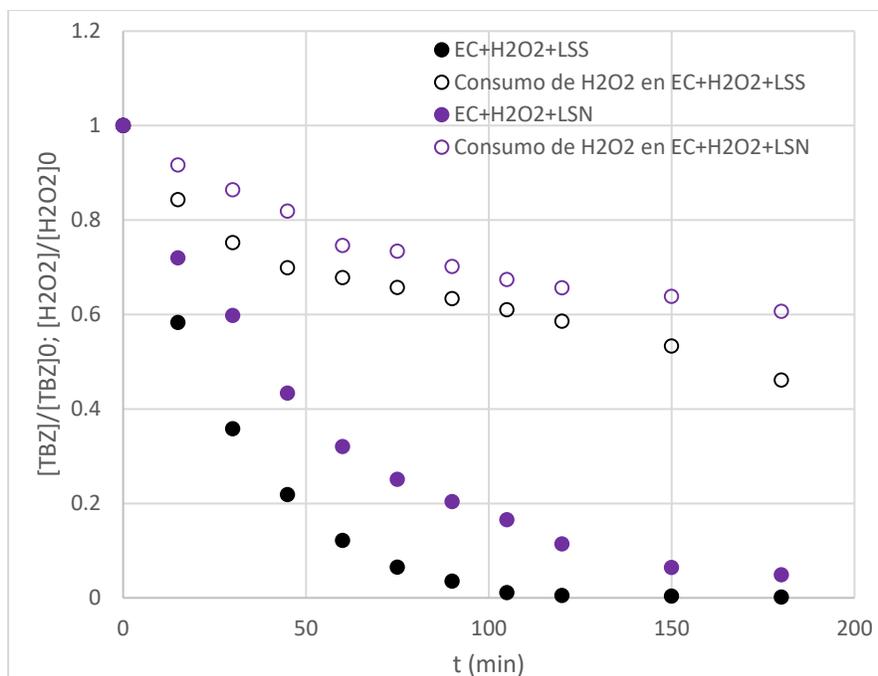


Figura 3.11. Cinéticas de degradación de TBZ y de consumo de oxidante con condiciones óptimas con luz solar simulada y luz solar natural, en el sistema $EC+H_2O_2+Luz$ ($EC= 1.17$ g/L, $H_2O_2= 30$ mg/L, $TBZ= 2.01$ mg/L, $pH= 7$)

Tabla 3.9. Constantes de velocidad de los procesos $EC+Oxidante+Luz$

Proceso	k (min ⁻¹)	R ²	t1/2 (min)
NaClO+EC+LSS	0.443	0.991	1.57
NaClO+EC+LSN	0.089	0.995	7.74
H ₂ O ₂ +EC+LSS	0.0347	0.999	19.98
H ₂ O ₂ +EC+LSN	0.0203	0.999	34.15

El consumo de oxidante por el sistema $EC+NaClO+Luz$ fue de 100% con LSS y de 80% con LSN, mientras que el consumo de H_2O_2 se sitúa entre 40 y 50% en el sistema $EC+H_2O_2+Luz$. Esta diferencia de resultados se debe a que la eficiencia de la fotólisis de los oxidantes depende del pH de la solución y de la irradiación recibida. El HClO está presente a pH 7.5 y produce especies reactivas (Cl^{\bullet} y HO^{\bullet}) a longitudes de onda menores a 400 nm (Remucal y Manley, 2016), mientras que el H_2O_2 en solución alcalina se disocia en radicales HO^{\bullet} cuando

absorbe luz a 254nm. Aunado al pH inicial (7) y final 5.49 ± 0.11 y 6.31 ± 0.5 para los sistemas $H_2O_2+EC+Luz$ y $EC+NaClO+Luz$, respectivamente, el cual influye en el poder de oxidación de los radicales hidroxilo principalmente ya que en condiciones básicas (1.8 eV) es menor que en condiciones ácidas (2.8 eV), mientras que el potencial del radical cloro se mantiene constante en pH básico (Armstrong *et al.*, 2016).

3.3.3. Reúso cíclico de la escoria de cobre como catalizador tipo Fenton aplicando condiciones experimentales óptimas

Las Figuras 3.12 y 3.13 se presentan para ambos sistemas de oxidación, usando luz solar simulada, los resultados de degradación de TBZ, utilizando la escoria de cobre como catalizador durante cinco ciclos de reúso en condiciones experimentales óptimas. En ambos sistemas, la eficiencia de degradación de TBZ no disminuyó, debido a que la cantidad de hierro lixiviado de la escoria a la solución no fue significativa (menor a 0.05 mg/L). La baja disolución del hierro en la escoria de cobre se debe al pH de la solución. La EC es comparable con catalizadores sintetizados. En la Tabla 3.10 se observa que a pH entre 3 y 5 hay pérdida de hierro en cada ciclo de reúso de catalizador. Esto conduce a una disminución en la degradación del compuesto orgánico en el último ciclo, a diferencia del pH 6 donde la lixiviación del hierro y la degradación permanecen constantes. Ferroudj *et al.*, (2017) mencionan que valores relativamente bajos de hierro lixiviado indican buena estabilidad química del catalizador dentro de la reacción, además de cumplir con los límites (0.3 mg/L de hierro) establecidos por la Organización Mundial de la Salud para agua potable (Kakavandi *et al.*, 2016) o para agua tratada (2.0 mg/L de hierro) establecido por la Unión Europea (Pastrana-Martínez *et al.*, 2015). Esta característica es de gran interés para escalar el sistema a un nivel industrial, ya que facilita el uso varias veces sin necesidad de adquirir nuevo catalizador en cada prueba.

Tabla 3.10. Condiciones de reuso cíclico de diferentes catalizadores

Catalizador	Condiciones de reuso	Resultado	Referencia
Fe ₃ O ₄ @C	No. Ciclos de reuso = 5 [Tetraciclina] = 20 mg/L [Fe ₃ O ₄ @C] = 0.15 g/L [H ₂ O ₂] = 3 mM pH = 3±0.2 t = 120 min	Lixiviación de hierro < 0.3 mg/L en cada ciclo. Reducción de degradación de 99 a 87% del primero al quinto ciclo.	Kakavandi <i>et al.</i> , 2016
Fe-Zeolita	No. Ciclos de reuso= 3 [Colorante] = 50 mg/L [Fe-Zeolita] = 1.0 g/L [H ₂ O ₂] = 15 mM T = 35 °C pH = 5.2 t = 90 min	Lixiviación de hierro < 0.5mg/L en cada ciclo. Reducción de degradación de 100 a 75% del primero al tercer ciclo.	Tekbaş <i>et al.</i> , 2008
Fe ₃ O ₄ -GO	No. Ciclos de reuso= 5 [Fenol] = 20 mg/L [Fe ₃ O ₄ -GO] = 0.25 g/L [H ₂ O ₂] = 10 mM T = 30 °C pH = 5.0 t = 120 min	Lixiviación de hierro < 0.3 mg/L en cada ciclo. Reducción de degradación de 100 a 90.1% del primero al quinto ciclo.	Yu <i>et al.</i> , 2016
ZnFe ₂ O ₄	No. Ciclos de reuso= 5 [Colorante] = 100 mg/L [ZnFe ₂ O ₄] = 0.5 g/L [H ₂ O ₂] = 5 mM T = 20±2°C pH = 6.0 t = 60 min	Lixiviación de hierro en el primer y quinto reuso fue 0.054 y 0.048 mg/L, respectivamente. La degradación del primer al quinto ciclo de reuso fue de 94.9 y 95.1% respectivamente.	Cai <i>et al.</i> , 2016

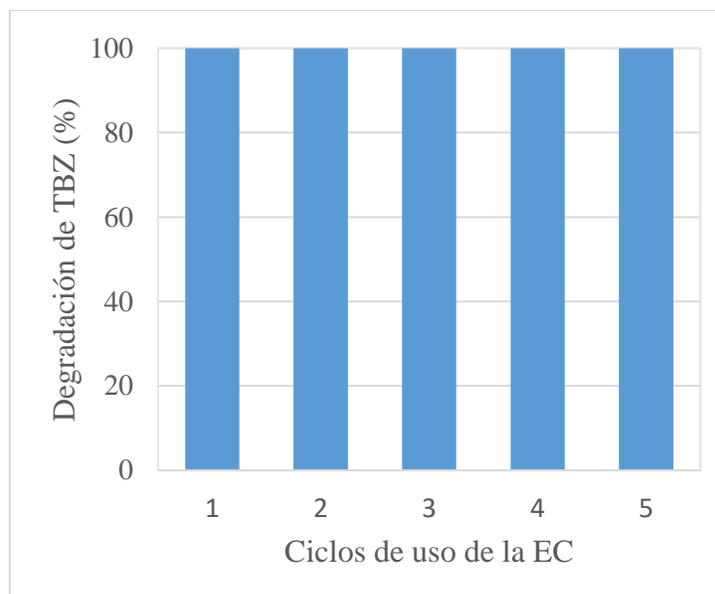


Figura 3.12. Degradación de TBZ en cinco ciclos de reúso de la EC en el sistema EC+NaClO+Luz en condiciones experimentales óptimas (EC= 1.11 g/L, NaClO= 70.08 mg/L, TBZ= 1.23 mg/L, pH= 7, 30 min de reacción) en luz solar simulada

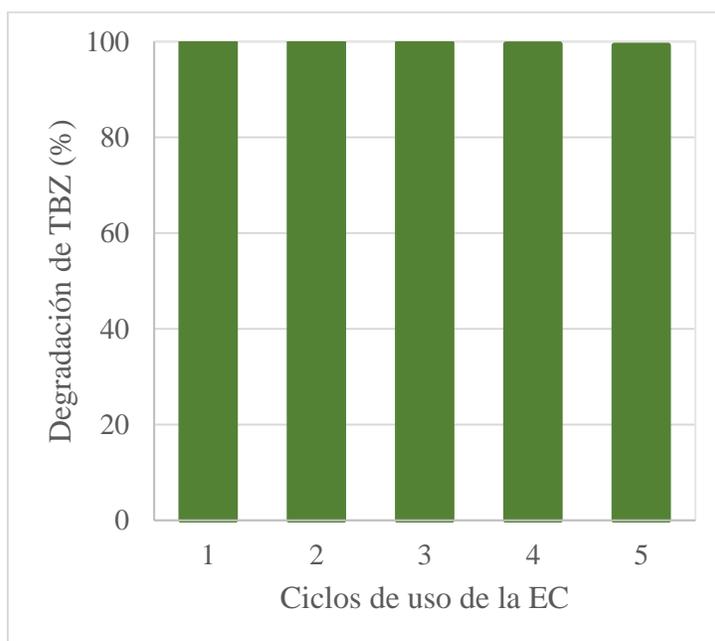


Figura 3.13. Degradación de TBZ en ciclos de reúso de la EC en el sistema EC+H₂O₂+Luz en condiciones experimentales óptimas (EC= 1.17 g/L, H₂O₂= 30 mg /L, TBZ= 2.01 mg/L, pH= 7, 180 min de reacción) en luz solar simulada.

3.4. Identificación y evaluación del valor mínimo y común de la relación molar oxidante/TBZ para diferentes concentraciones de TBZ, con base en la gráfica de superficie de respuesta

En la superficie de respuesta de cada sistema de estudio (Figuras 3.9a y 3.9b) para las dosis de oxidante y de escoria, se observa una zona roja en la cual se obtiene el 100% degradación del TBZ. Para el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada, el 100% de degradación se obtiene en el intervalo de NaClO de 60 a 100mg/L mientras que para el sistema EC+H₂O₂+Luz solar simulada se obtiene en el intervalo de 20 a 50 mg/L de H₂O₂; con dichos valores de oxidante (H₂O₂ y/o NaClO) se determinó una relación molar mínima y común para cada concentración inicial de TBZ utilizada en el diseño de experimentos, debido a que la concentración de TBZ identificada en agua superficial y efluentes de aguas residuales tratadas es variable.

En las Tablas 3.11 y 3.12 se muestran las concentraciones de TBZ y oxidante, así como las relaciones obtenidas para cada sistema, aunque las relaciones molares para las diferentes concentraciones de TBZ varían, se seleccionaron los valores mínimos comunes. Para el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada se obtuvo de 36 y para el sistema EC+H₂O₂+Luz solar simulada de 44, las cuales se verificaron experimentalmente.

Tabla 3.11. Relación molar NaClO/TBZ considerando el intervalo de NaClO

TBZ (mg/L)	TBZ (mol/L)	Intervalo de NaClO (mg/L)	NaClO (mol/L)	Relación NaClO/TBZ (mol/mol)
0.6364	3.16E-06	60	8.00E-04	253.16
		100	1.34E-03	425.12
2	9.94E-06	60	8.00E-04	80.48
		100	1.34E-03	135.11
4	1.99E-05	60	8.00E-04	40.20
		100	1.34E-03	67.51
6	2.98E-05	60	8.00E-04	26.85
		80	1.08E-03	36.06
		100	1.34E-03	45.08
7.3636	3.66E-05	60	8.00E-04	21.86
		100	1.34E-03	36.70

Tabla 3.12. Relación molar de H_2O_2 /TBZ considerando el intervalo de H_2O_2

TBZ (mg/L)	TBZ (mol/L)	Intervalo de H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 (mol/L)	Relación H_2O_2 /TBZ (mol/mol)
0.6364	3.16E-06	20	6.00E-04	186.15
		50	1.47E-03	465.19
2	9.94E-06	20	6.00E-04	60.36
		50	1.47E-03	147.89
4	1.99E-05	20	6.00E-04	30.15
		30	9.00E-04	44.34
		50	1.47E-03	73.87
6	2.98E-05	20	6.00E-04	20.13
		45	1.30E-03	44.41
		50	1.47E-03	49.33
7.3636	3.66E-05	20	6.00E-04	16.39
		50	1.47E-03	40.16

En las Figuras 3.14 y 3.15 se muestran las cinéticas de degradación de TBZ de cada sistema, en las que se observa que aplicando las relaciones molares mínimas y comunes, se obtuvieron las mismas eficiencias para cinco concentraciones iniciales de este contaminante. Esta relación indica que puede utilizarse para degradar concentraciones de TBZ de 0.64 a 7.36 mg/L de TBZ. Es conveniente mencionar que en la literatura no se identificó alguna relación molar para degradar este contaminante específicamente, por lo que no se puede determinar si el valor obtenido es mejor.

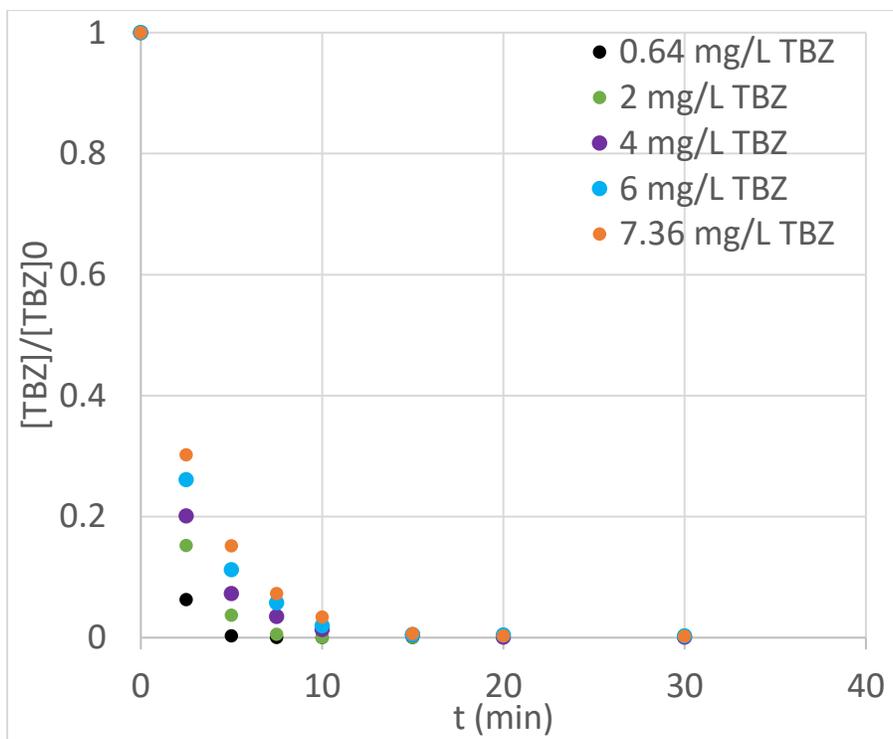


Figura 3.14. Cinéticas de degradación de TBZ con una relación molar $\text{NaClO/TBZ} = 36$ y aplicando luz solar simulada ($\text{EC} = 1.11 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7$, 30 min de reacción)

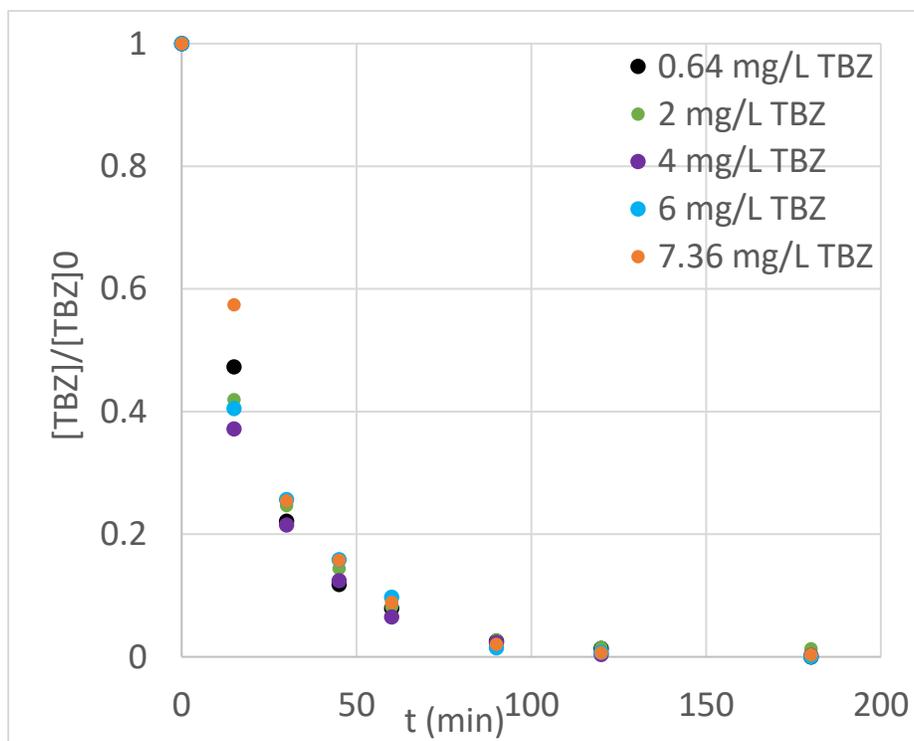


Figura 3.15. Cinéticas de degradación de TBZ con una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBZ} = 44$ y aplicando luz solar simulada ($\text{EC} = 1.17 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7$, 180 min de reacción)

3.5. Influencia del tipo de matriz acuosa sobre la degradación de TBZ en ambos sistemas

Para evaluar el efecto de la matriz en la velocidad y eficiencia de degradación de TBZ, se usaron dos tipos de agua: un efluente real de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales (EAR) y un efluente simulado o sintético de una planta de tratamiento de aguas residuales (EAS) con las características de la Tabla 3.13. Se determinó la cinética de degradación utilizando 7.36 mg/L de TBZ para ambos sistemas de oxidación con la relación molar mejorada Oxidante/TBZ correspondiente.

Tabla 3.13. Características fisicoquímicas de los efluentes de agua residual municipal (real y simulado)

Parámetro	Efluente real de agua residual municipal	Efluente simulado de agua residual municipal
pH	7.37	7.94
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	846	298
Color verdadero	50	0
Color aparente	60	20
Turbiedad (UTN)	0.83	1.7
Sólidos totales (mg/L)	550	ND
Sólidos suspendidos (mg/L)	523	ND
Sólidos filtrables (mg/L)	27	ND
DQO (mg /L)	22.5	50.5
DBO ₅ (mg/L)	10	25
COD (mg/L)	18.7	16.58
Cloruros (mg/L)	55.86	7.59
Nitratos (mg/L)	265.35	52.59
Sulfatos (mg/L)	2.63	2.61

ND: No detectado

En el sistema EC+NaClO+Luz la degradación de TBZ (Figura 3.16) en agua destilada, EAR y EAS la matriz no tuvo efecto significativo en la eficiencia ya que el 100% de degradación se obtuvo a los 15 min en las tres matrices de agua; debido a que se producen dos especies reactivas Cl^\bullet y HO^\bullet con alto poder de oxidación, estas especies además de reaccionar con TBZ pueden reaccionar con iones carbonato, cloruros y nitratos de los EAS y EAR para generar radicales $\text{CO}_3^{\bullet-}$ y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Reacciones 1.37, 1.38, 1.40, 1.42 a 1.45) (Yin *et al.*, 2018; Fang *et al.*, 2014), las cuales son especies menos reactivas para compuestos orgánicos, sin embargo pueden participar en la degradación, por lo que se refleja en las constantes de velocidad de reacción 0.310 min^{-1} , 0.365 min^{-1} y 0.385 min^{-1} en AD, EAS y EAR respectivamente (Tabla 3.14).

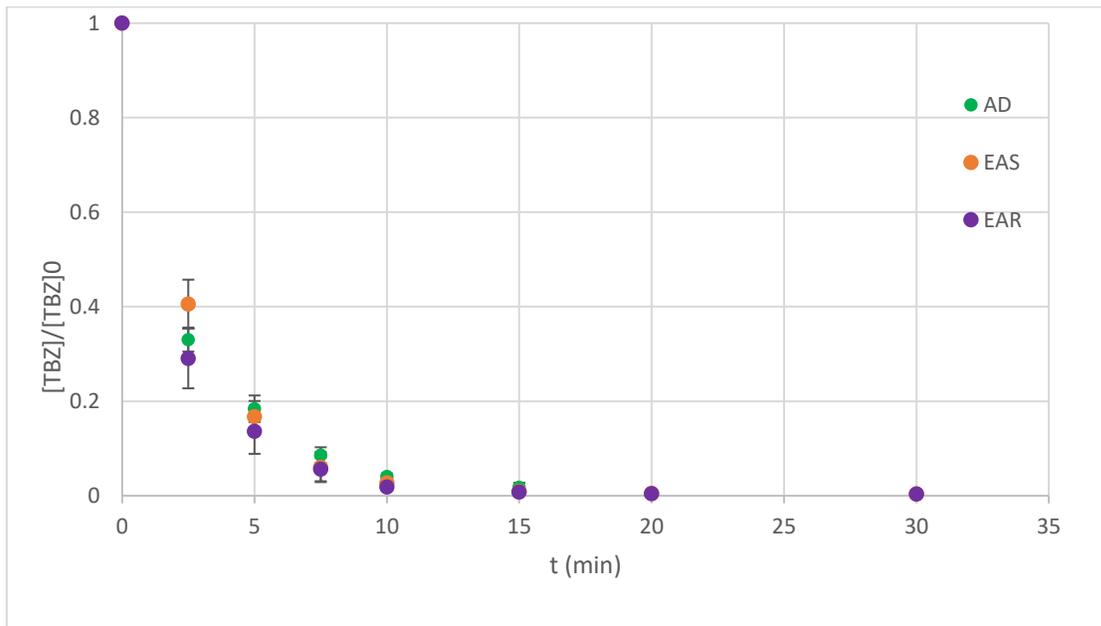
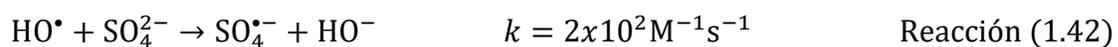
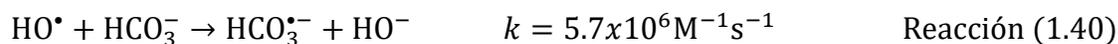
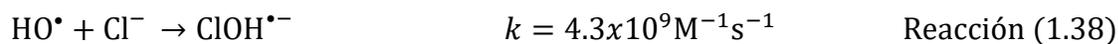
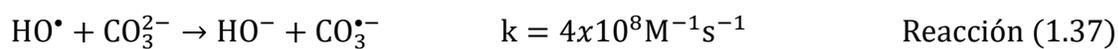


Figura 3.16. Cinéticas de degradación de 7.36 mg/L de TBZ con una relación molar NaClO/TBZ de 36 y aplicando luz solar simulada a diferentes matrices de agua (condiciones experimentales EC= 1.11 g/L, TBZ= 7.36 mg/L ($3.66\text{E-}5 \text{ M}$), NaClO= 100 mg/L ($1.34\text{E-}3 \text{ M}$), 30 min de reacción)



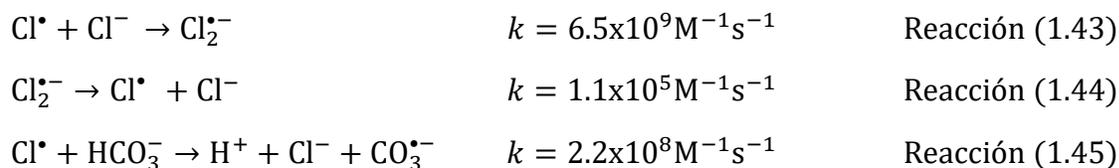


Tabla 3.14. Degradación de TBZ en diferentes matrices de agua con el sistema EC+NaClO+Luz solar natural

	Agua destilada	Efluente simulado de agua residual municipal	Efluente real de agua residual municipal
Degradación de TBZ (%)	100	100	100
k (min ⁻¹)	0.310	0.365	0.385
R ²	0.990	0.999	0.994
t (1/2) min	2.235	1.899	1.801

Sin embargo, en el sistema EC+H₂O₂+Luz (Figura 3.17) se observa que la influencia de la matriz en la velocidad de degradación de TBZ fue significativa, ya que en agua destilada y EAS se obtiene el 100% de degradación a 90 y 180 min respectivamente, mientras que en EAR la degradación de TBZ disminuye a 98% en 180 min. Lo anterior, debido a la presencia de iones carbonato, cloruro y sulfatos que están presentes en las matrices de EAR y EAS que pueden consumir radical hidroxilo (De Laat *et al.*, 2004); aunado a esto disminuyen las constantes de velocidad en cada matriz de agua (Tabla 3.15). Estos resultados son similares a los obtenidos en otros estudios que aplicaron el proceso foto-Fenton en fase homogénea.

La degradación de 0.1 mg/L TBZ por el proceso-foto Fenton homogéneo en un efluente simulado de una planta de tratamiento de aguas residuales fue evaluada por Rivas *et al.* (2015); estos investigadores obtuvieron 100% de degradación de TBZ aplicando un pH 2.8, 1 mg/L de ion ferroso y 50 mg/L de peróxido de hidrógeno en 30 min de tratamiento siendo su consumo de peróxido de hidrógeno de tan solo un 20%. Sin embargo, cuando el TBZ a

esta misma concentración se encuentra en un efluente procedente de un biorreactor de membrana a pH 2.8, obtuvieron 100% de degradación de TBZ con 3 adiciones de 20 mg/L de ion ferroso y con 150 mg/L de H₂O₂ en 20 min (Sánchez-Pérez *et al.* 2014).

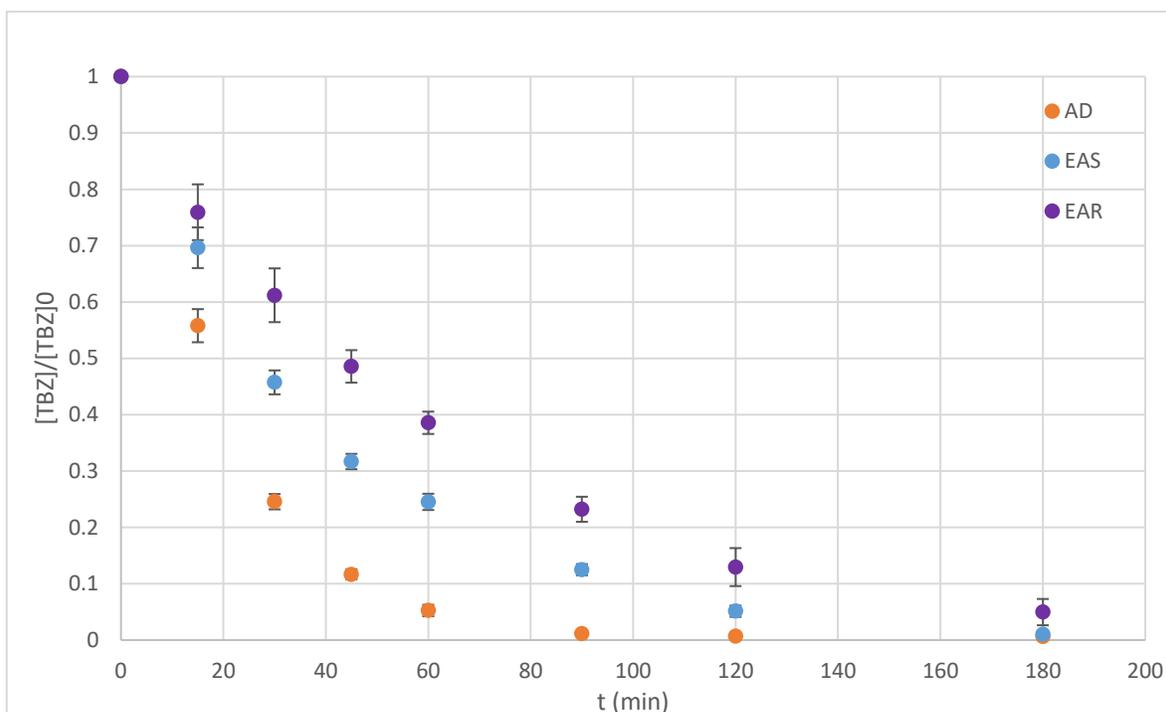


Figura 3.17. Cinéticas de degradación de 7.36 mg/L de TBZ con relación molar H₂O₂/TBZ de 44 y aplicando luz solar simulada a diferentes matrices de agua (condiciones experimentales EC= 1.17 g/L, TBZ= 7.36 mg /L (3.66E-5 M), H₂O₂= 55 mg/L (1.60E-3 M), 180 min de reacción)

Tabla 3.15. Degradación de TBZ en diferentes matrices de agua con el sistema EC+H₂O₂+Luz solar natural

	Agua destilada	Efluente simulado de agua residual municipal	Efluente real de agua residual municipal
Degradación de TBZ (%)	100	100	98
k (min ⁻¹)	0.049	0.024	0.016
R ²	0.997	0.994	0.999
t (1/2) min	13.94	28.88	44.14

Sí se comparan los resultados obtenidos para la degradación de TBZ en el efluente real de agua residual municipal, el sistema EC+NaClO+LSN, presenta degradación completa de TBZ a 30 minutos de reacción. Sin embargo, aún es necesario determinar la calidad de los efluentes producidos por ambos sistemas, a través de la toxicidad de los subproductos generados en la degradación de TBZ. En este último caso, estos resultados se presentan en la siguiente sección.

3.6. Toxicidad aguda en diferentes matrices de agua tratadas por los sistemas de EC+Oxidante+Luz solar simulada

La toxicidad del TBZ y de los subproductos de oxidación generados por la aplicación del sistema EC+Oxidante+Luz solar simulada fue evaluada con la bacteria *Vibrio fischeri* en las diferentes matrices de agua, debido a que la toxicidad de los efluentes producidos puede ser mayor a la de las soluciones iniciales de tiabendazol. En algunos estudios se ha observado que la toxicidad del efluente original incrementa durante el tratamiento debido a la formación de subproductos tóxicos (Lizama *et al.*, 2002; Pérez-Estrada *et al.*, 2007)

En las Figuras 3.18 y 3.19 se muestran los resultados de las toxicidades, inicial y a diferentes tiempos de operación, del sistema EC+Oxidante+Luz solar simulada para cada matriz de agua. Los efluentes de disoluciones de TBZ preparadas en agua destilada, presentaron una disminución de la toxicidad inicial de 43% para EC+NaClO+LSS y de 41% para EC+H₂O₂+LSS, a los 30 y 180 min respectivamente para cada sistema. Estos tiempos de medición se establecieron con base en las cinéticas de degradación del TBZ con cada sistema. Sin embargo, cuando se encuentran presentes otros contaminantes orgánicos e inorgánicos, como son los efluentes de agua simulada y el de agua real, se requirieron tiempos mayores para disminuir la toxicidad cuando se aplicó el sistema EC+NaClO+LSS.

Con el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada (Figura 3.18), los efluentes producidos a los 30 min utilizando EAS y EAR presentaron una mayor toxicidad, respecto a las disoluciones iniciales de tiabendazol. Lo anterior, debido a que los radicales hidroxilo y cloro producidos

por este sistema también reaccionan con otros contaminantes presentes en las matrices de agua, y posiblemente se forman intermediarios más tóxicos, como los trihalometanos (Pignata *et al.*, 2012), a los 30 min. Esta toxicidad disminuye a medida que se aumenta el tiempo de reacción hasta llegar a ser menor que la inicial a los 90 min y nula a los 180 min en EAR y, ligeramente menor que la inicial y por debajo del umbral de inhibición de las bacterias bioluminiscentes del 50% para EAS a estos dos tiempos.

En el sistema EC+H₂O₂+Luz solar simulada (Figura 3.19) se observa que, en general, la toxicidad inicial del TBZ es superior a la de los efluentes producidos en las tres matrices de agua (AD, EAS y EAR) en los tres tiempos de reacción evaluados. Estos resultados demuestran que los subproductos formados por la aplicación del sistema EC+H₂O₂+LSS son significativamente menos tóxicos que los generados con el del NaClO, cuando se incrementa el tiempo de tratamiento a los 90 min, probablemente la concentración de subproductos disminuye en ambos tipos de agua. A los 180 min, ambos sistemas presentan resultados muy similares en EAS y EAR, debido a que la luz realiza una fotólisis de los subproductos generados por cada proceso.

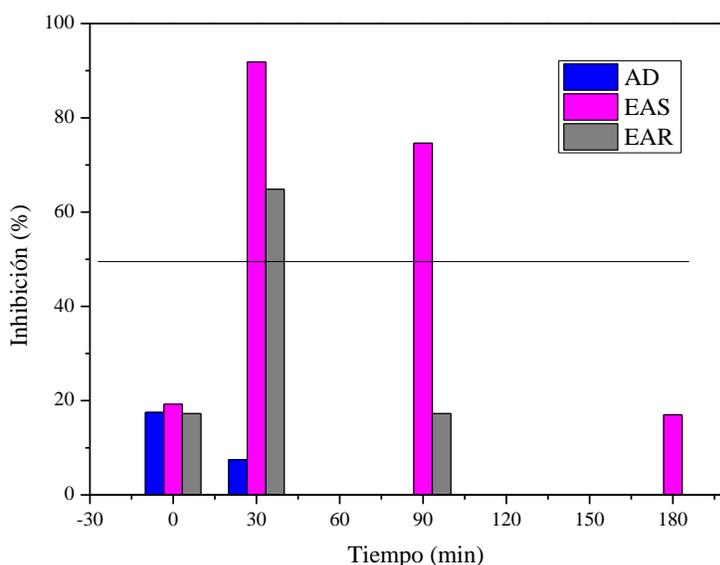


Figura 3.18. Toxicidad inicial y final a diferentes tiempos de reacción de disoluciones del TBZ en cada matriz de agua por el sistema EC+NaClO+Luz solar simulada

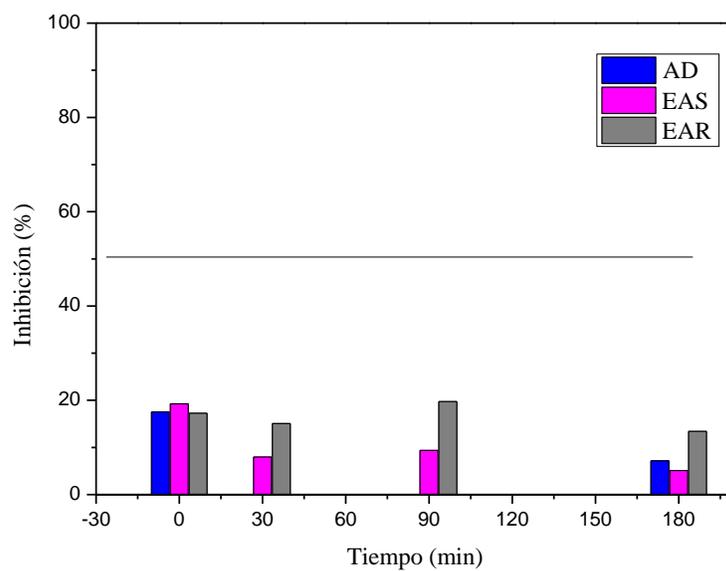


Figura 3.19. Toxicidad inicial y final a diferentes tiempos de reacción de disoluciones del TBZ en cada matriz de agua por el sistema EC+H₂O₂+Luz solar simulada

CONCLUSIONES

De manera general se concluye que, al evaluar la degradación de TBZ en las tres matrices de agua, aplicando el sistema escoria metalúrgica de cobre, luz solar y dos oxidantes, en condiciones óptimas, se obtuvieron eficiencias superiores a 98%. Se comprobó la hipótesis planteada debido a que, en condiciones óptimas experimentales, la degradación de TBZ, el tiempo de reacción y la constante de velocidad del sistema EC+NaClO+Luz solar simulada (LSS) fueron superiores a los valores presentados por EC+H₂O₂+LSS. Lo anterior debido a que como se establece en las reacciones de producción de radicales por cada sistema, en la descomposición del NaClO por la escoria metalúrgica y la luz solar se genera un mayor número de moles de radicales HO• respecto al número de moles producido a partir del H₂O₂, además de que también se generan radicales cloro (Cl•, Cl₂⁻ y ClO•) que contribuyen a la degradación de este contaminante.

De manera específica se concluye que:

1. Se determinó que la EC presenta capacidad catalítica en el proceso tipo Fenton debido a que la degradación de TBZ aumentó de 62 a 82% en el sistema EC+H₂O₂ sin luz y con luz solar natural, además del doble de producción de radicales hidroxilo respectivamente. Este material también presentó capacidad catalítica para descomponer el NaClO, con luz solar simulada y natural, en la misma proporción que utilizando H₂O₂.
2. Se optimizaron las condiciones experimentales de los sistemas EC+NaClO+Luz solar simulada (LSS) y EC+H₂O₂+LSS, alcanzando una degradación de TBZ del 100% en ambos casos, a los 30 y 180 min respectivamente. En el sistema EC+NaClO+LSS, las condiciones óptimas, calculadas y verificadas experimentalmente son 1.11g EC/L, 1.23 mg/L de TBZ y 70 mg/L de NaClO y, en el sistema EC+H₂O₂+Luz las condiciones óptimas son 1.17g EC/L, 2.01 mg/L de TBZ y 30 mg/L de H₂O₂.
3. Con base en el análisis de las superficies de respuesta obtenidas del diseño de experimentos, se identificaron los siguientes valores mínimos y comunes de relación molar

de: $\text{NaClO}/\text{TBZ}=36$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBZ}=44$, para el intervalo de concentración TBZ de 0.63 a 7.36 mg/L. Con estas relaciones, se obtuvo experimentalmente 100% de degradación de TBZ en agua destilada, utilizando tiempos de contacto de 30 min y 120 min para NaClO y H_2O_2 respectivamente, así como consumos de 100% de NaClO y 50% de H_2O_2 .

4. La aplicación de la EC presentó mayor efecto en el sistema EC+NaClO+LSS, debido a que se obtuvo una eficiencia de 100% de degradación de TBZ y consumo de NaClO, así con mayor velocidad de formación de 0.68 min^{-1} y producción (1.75 veces mayor) de radicales hidroxilo en agua destilada, respecto al valor obtenido con H_2O_2 . Este material presentó eficiencias de remoción de TBZ similares, después de cinco ciclos de reuso con ambos oxidantes.

5. El mejor oxidante de los dos evaluados fue NaClO debido a que muestra el 100% de degradación de TBZ y 100% de consumo de oxidante, a un tiempo menor de reacción. Este oxidante provee efluentes de aguas residuales tratadas reales sin incremento significativo de la toxicidad, a un tiempo de tratamiento de 180 min y a 30 min en agua destilada.

6. Los resultados de la degradación de TBZ para el sistema EC+NaClO+LSS en agua destilada, EAR y EAS mostraron que la matriz no tuvo efecto significativo en la eficiencia, ya que el 100% de degradación se obtuvo a los 15 min en los tres tipos de agua. Sin embargo, en el sistema EC+ H_2O_2 +LSS se observó que la influencia de la matriz en la velocidad de degradación de TBZ fue significativa, ya que en agua destilada y EAS se obtiene el 100% de degradación a 90 y 180 min respectivamente, mientras que en EAR la degradación de TBZ fue de 98% en 180 min. Lo anterior, debido a la presencia de iones carbonato, cloruro y sulfatos que están presentes en las matrices de EAR y EAS que pueden consumir radicales hidroxilo; aunado a esto los valores de las constantes de velocidad en EAS y EAR fueron significativamente menores respecto al obtenido en agua destilada.

RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados y las conclusiones antes mencionadas se presentan las siguientes recomendaciones para futuros trabajos:

- ❖ Identificar las concentraciones mínima y máxima de los iones presentes en la matriz que tienen un efecto significativo en el sistema EC+NaClO+Luz, que permitan el establecimiento de un esquema de pretratamiento para que no disminuya la eficiencia de tratamiento del sistema.
- ❖ Determinar las concentraciones de radicales cloro que participan en el sistema EC+NaClO+Luz, para lograr disminuir la toxicidad final. Asimismo, identificar los subproductos generados para establecer un esquema de reacción y confirmar que estos compuestos son menos tóxicos que el contaminante original.
- ❖ Establecer la factibilidad técnico-económica del sistema EC+NaClO+Luz solar natural, con base en pruebas de tratamiento realizadas a nivel piloto.

REFERENCIAS

- Achouri, F., Corbel, S., Aboulaich, A., Balan, L., Ghrabi, A., Ben Said, M., & Schneider, R. (2014). Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(10), 1081–1087. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.05.013>
- Ajona, J. I., & Vidal, A. (2000). The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results. *Solar Energy*, 68(1), 109–120. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(99\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(99)00047-X)
- Armstrong, D. A., Huie, R. E., Koppenol, W. H., Lyman, S. V., Merényi, G., Neta, P., Ruscic, B., Stanbury, D. M., Steenken, S., & Wardman, P. (2016). Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report). *Department of Chemistry and Biochemistry*, 38(2). <https://doi.org/10.1515/ci-2016-0217>
- Arzate-Salgado, S.-Y., Morales-Pérez, A.-A., Solís-López, M., & Ramírez-Zamora, R.-M. (2016). Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. *Catalysis Today*, 266, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.026>
- Arzate, S., García Sánchez, J. L., Soriano-Molina, P., Casas López, J. L., Campos-Mañas, M. C., Agüera, A., & Sánchez Pérez, J. A. (2017). Effect of residence time on micropollutant removal in WWTP secondary effluents by continuous solar photo-Fenton process in raceway pond reactors. *Chemical Engineering Journal*, 316, 1114–1121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.089>
- Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*, 87(1), 826–838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>
- Asghar, M., Yaqoob, M., Munawar, N., & Nabi, A. (2016). Flow-injection determination of thiabendazole fungicide in water samples using a diperiodatocuprate(III)-sulfuric acid-chemiluminescence system. *Analytical Sciences*, 32(3), 337–342. <https://doi.org/10.2116/analsci.32.337>
- Avella Fernández, E. I. (2018). *Degradación de glicerol con producción simultánea de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea usando como catalizadores escoria de la industria de cobre y Au/TiO₂*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Banić, N., Abramović, B., Krstić, J., Šojić, D., Lončarević, D., Cherkezova-Zheleva, Z., & Guzsvány, V. (2011). Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(3–4), 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.037>
- Barreiro, J. C., Capelato, M. D., Martin-Neto, L., & Bruun Hansen, H. C. (2007). Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. *Water Research*, 41(1), 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.016>
- Bautitz, I. R., & Nogueira, R. F. P. (2007). Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology* A: *Chemistry*, 187(1), 33–39.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.09.009>
- Behin, J., Akbari, A., Mahmoudi, M., & Khajeh, M. (2017). Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale. *Water Research*, 121, 120–128. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.05.015>
- Bello, M. M., Abdul Raman, A. A., & Asghar, A. (2018). Withdrawn: A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.034>
- Bello, M. M., Abdul Raman, A. A., & Asghar, A. (2019). A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 119–140. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2019.03.028>
- Benzaquén, T. B., Cuello, N. I., Alfano, O. M., & Eimer, G. A. (2017). Degradation of Atrazine over a heterogeneous photo-fenton process with iron modified MCM-41 materials. *Catalysis Today*, 296(March), 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.021>
- Bernabeu, A., Vercher, R. F., Santos-Juanes, L., Simón, P. J., Lardín, C., Martínez, M. A., Vicente, J. A., González, R., Llosá, C., Arques, A., & Amat, A. M. (2011). Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161(1), 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.025>
- Blanco-Galvez, J., Fernández-Ibáñez, P., & Malato-Rodríguez, S. (2007). Solar photo catalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 129(1), 4–15. <https://doi.org/10.1115/1.2390948>
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(April), 1393–1421. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Brahim, S., Errami, M., Bouya, H., Salghi, R., Gharibi, E. K., Serrano, K., Jodeh, S., & Chakir, A. (2016). Electrochemical degradation of thiabendazole by BDD anode. *Der Pharma Chemica*, 8(18), 219–227.
- Bux, F., & Chisti, Y. (2016). Algae biotechnology. Products and processes. *Green Energy and Technology*, March, 344. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-12334-9>
- Cai, C., Zhang, Z., Liu, J., Shan, N., Zhang, H., & Dionysiou, D. D. (2016). Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe₂O₄ for the degradation of Orange II in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 456–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.056>
- Calza, P., Baudino, S., Aigotti, R., Baiocchi, C., & Pelizzetti, E. (2003). Ion trap tandem mass spectrometric identification of thiabendazole phototransformation products on titanium dioxide. *Journal of Chromatography A*, 984(1), 59–66. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01837-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01837-X)
- Candeias, L. P., Stratford, M. R. L., & Wardman, P. (1994). Formation of hydroxyl radicals on reaction of hypochlorous acid with ferrocyanide, a model iron (II) complex. *Free Radical Research*, 20(4), 241–249. <https://doi.org/10.3109/10715769409147520>
- Caram, B., García-Ballesteros, S., Santos-Juanes, L., Arques, A., & García-Einschlag, F. S.

- (2018). Humic like substances for the treatment of scarcely soluble pollutants by mild photo-Fenton process. *Chemosphere*, 198, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.074>
- Carra, I., García Sánchez, J. L., Casas López, J. L., Malato, S., & Sánchez Pérez, J. A. (2014). Phenomenological study and application of the combined influence of iron concentration and irradiance on the photo-Fenton process to remove micropollutants. *Science of the Total Environment*, 478, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.066>
- Carra, I., Santos-Juanes, L., Acién Fernández, F. G., Malato, S., & Sánchez Pérez, J. A. (2014). New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.010>
- Carra, I., Sirtori, C., Ponce-Robles, L., Sánchez Pérez, J. A., Malato, S., & Agüera, A. (2015). Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. *Chemosphere*, 130, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.001>
- Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today*, 1(1), 167–197.
- Castillo, L. E., Ruepert, C., & Solis, E. (2000). Pesticide residues in the aquatic environment of banana plantation: Areas in the north Atlantic zone of Costa Rica. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(8), 1942–1950. <https://doi.org/10.1002/etc.5620190802>
- Ccancapa, A., Masiá, A., Navarro-Ortega, A., Picó, Y., & Barceló, D. (2016). Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution*, 211, 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.059>
- Chavaco, L. C., Arcos, C. A., & Prato-Garcia, D. (2017). Decolorization of reactive dyes in solar pond reactors: Perspectives and challenges for the textile industry. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 198, pp. 203–212). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.077>
- Chen, F., Xie, S., Huang, X., & Qiu, X. (2017). Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.073>
- Costa, R. C. C., Lelis, M. F. F., Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Rios, R. R. V. A., Silva, C. N., & Lago, R. M. (2006). Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xM_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.028>
- De la Cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., de Alencastro, L. F., & Pulgarín, C. (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Research*, 47(15), 5836–5845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>
- Deborde, M., & von Gunten, U. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42(1–2), 13–51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>
- di Luca, C., Ivorra, F., Massa, P., & Fenoglio, R. (2015). Iron-alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. *Chemical Engineering*

- Journal*, 268, 280–289. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.074>
- Dumancas, G. G., Hikkaduwa Koralege, R. S., Mojica, E. R. E., Murdianti, B. S., & Pham, P. J. (2014). Thiabendazole. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 4, 533–536. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01173-8>
- Ekman, E., Faniband, M. H., Littorin, M., Maxe, M., Jönsson, B. A. G., & Lindh, C. H. (2014). Determination of 5-hydroxythiabendazole in human urine as a biomarker of exposure to thiabendazole using LC/MS/MS. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 973, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.10.003>
- Farré, M. J., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Oller, I., Malato, S., Domènech, X., & Peral, J. (2008). Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere*, 72(4), 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.043>
- Feng, J., Hu, X., & Yue, P. L. (2005). Discoloration and mineralization of Orange II by using a bentonite clay-based Fe nanocomposite film as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research*, 39(1), 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.037>
- Ferroudj, N., Talbot, D., Michel, A., Davidson, A., & Abramson, S. (2017). Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible lamp. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 338, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.01.029>
- Fontecha-Cámara, M. A., Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V., & Álvarez, M. A. (2016). Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.032>
- Gamba, M., Olivelli, M., Lázaro-Martínez, J. M., Gaddi, G., Curutchet, G., & Sánchez, R. M. T. (2017). Thiabendazole adsorption on montmorillonite, octadecyltrimethylammonium- and Acremonium sp.-loaded products and their copper complexes. *Chemical Engineering Journal*, 320, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.034>
- Gonzalez-Olmos, R., Holzer, F., Kopinke, F. D., & Georgi, A. (2011). Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 398(1–2), 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.005>
- Guo, K., Wu, Z., Shang, C., Yao, B., Hou, S., Yang, X., Song, W., & Fang, J. (2017). Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water. *Environmental Science and Technology*, 51(18), 10431–10439. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>
- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (M.-H. Editores (ed.); Segunda Ed). McGraw-Hill.
- Hadiyanto, H., Elmore, S., Van Gerven, T., & Stankiewicz, A. (2013). Hydrodynamic evaluations in high rate algae pond (HRAP) design. *Chemical Engineering Journal*, 217, 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.015>
- He, J., Yang, X., Men, B., & Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 39, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>
- Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A., & Madeira, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied*

- Catalysis B: Environmental*, 98(1–2), 10–26.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.004>
- 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, 325–330.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.004>
- Ikehata, K., & El-Din, M. G. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5(2), 81–135.
<https://doi.org/10.1139/s05-046>
- Jawad, A., Chen, Z., & Yin, G. (2016). Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 37(6), 810–825. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61100-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61100-7)
- Jiménez-Tototzintle, M., Oller, I., Hernández-Ramírez, A., Malato, S., & Maldonado, M. I. (2015). Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 273, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.060>
- Jiménez, M., Ignacio Maldonado, M., Rodríguez, E. M., Hernández-Ramírez, A., Saggiaro, E., Carra, I., & Sánchez Pérez, J. A. (2015). Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90(1), 149–157. <https://doi.org/10.1002/jctb.4299>
- Jonidi, A., Kakavandi, B., Jaafarzadeh, N., Rezaei, R., Ahmadi, M., & Akbar, A. (2017). Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC @ Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.09.044>
- Jung, Y. S., Lim, W. T., Park, J. Y., & Kim, Y. H. (2009). Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*, 30(2), 183–190.
<https://doi.org/10.1080/09593330802468848>
- Kakavandi, B., Takdastan, A., Jaafarzadeh, N., Azizi, M., Mirzaei, A., & Azari, A. (2016). Application of Fe₃O₄@C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 314, 178–188.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.08.008>
- Kałuzna-Czaplińska, J., Gutowska, A., & Józwiak, W. K. (2010). The chemical degradation of C.I. Acid Brown 349 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation. *Dyes and Pigments*, 87(1), 62–68.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.02.005>
- Kasiri, M. B., Aleboye, H., & Aleboye, A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1–2), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.024>
- Kong, X., Jiang, J., Ma, J., Yang, Y., Liu, W., & Liu, Y. (2016). Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products. *Water Research*, 90, 15–23.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.068>
- Krehula, S., Ristić, M., Petrović, Ž., Kratočil Krehula, L., Mitar, I., & Musić, S. (2019). Effects of Cu doping on the microstructural, thermal, optical and photocatalytic properties of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ 1D nanoparticles. *Journal of Alloys and*

- Compounds*, 802, 290–300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.133>
- Lee, H., Seong, J., Lee, K. M., Kim, H. H., Choi, J., Kim, J. H., & Lee, C. (2018). Chloride-enhanced oxidation of organic contaminants by Cu(II)-catalyzed Fenton-like reaction at neutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, 344(October 2017), 1174–1180. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.020>
- Leland, J. K., & Bard, A. J. (1987). Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron Oxide Polymorphs. *J. Phys. Chem.*, 91, 5076–5083.
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., & Zecchina, A. (1997). *Catalyst characterization : characterization techniques*. 34, 307–327.
- Li, F. B., Li, X. Z., Liu, C. S., & Liu, T. X. (2007). Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation. 149, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.069>
- Liang, X., Zhong, Y., He, H., Yuan, P., Zhu, J., Zhu, S., & Jiang, Z. (2012). The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 191, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.001>
- Lin, S. S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science and Technology*, 32(10), 1417–1423. <https://doi.org/10.1021/es970648k>
- Lin, Z. R., Ma, X. H., Zhao, L., & Dong, Y. H. (2014). Kinetics and products of PCB28 degradation through a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. *Chemosphere*, 101, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.063>
- Liu, Y., Jin, W., Zhao, Y., Zhang, G., & Zhang, W. (2017). Enhanced catalytic degradation of methylene blue by A-Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 642–652. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.075>
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., & Mansilla, H. D. (2002). Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 76(2–4), 235–246. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00222-5)
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003). Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science*, 24(1–2), 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.005>
- Lombardi, B. M., Torres Sanchez, R. M., Eloy, P., & Genet, M. (2006). Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 33(1), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.03.010>
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science Business Media, LLC.
- Mailhot, G., Sarakha, M., Lavedrine, B., Cáceres, J., & Malato, S. (2002). Fe(III)-solar light induced degradation of diethyl phthalate (DEP) in aqueous solutions. *Chemosphere*, 49(6), 525–532. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00418-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00418-6)
- Martínez, F., Calleja, G., Melero, J. A., & Molina, R. (2007). Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1–4), 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.034>
- Masiá, A., Campo, J., Vázquez-Roig, P., Blasco, C., & Picó, Y. (2013). Screening of

- currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 263, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.035>
- Mazilu, I., Ciotonea, C., Chiriac, A., Dragoi, B., Catrinescu, C., Ungureanu, A., Petit, S., Royer, S., & Dumitriu, E. (2017). Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 326–337. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.024>
- Mechakra, H., Sehili, T., Kribeche, M. A., Ayachi, A. A., Rossignol, S., & George, C. (2016). Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 317, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.019>
- Mihailova, I., & Mehandjiev, D. (2010). *Characterization of fayalite from copper slags*. 317–326.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., & Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*, 174, 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>
- Mosteo, R., Ormad, P., Mozas, E., Sarasa, J., & Ovelleiro, J. L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research*, 40(8), 1561–1568. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.008>
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- Omri, A., Hamza, W., & Benzina, M. (2020). Photo-Fenton oxidation and mineralization of methyl orange using Fe-sand as effective heterogeneous catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 393, 112444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112444>
- Ortega-gómez, E., Martín, M. M. B., & García, B. E. (2016). *Applied Catalysis B: Environmental Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: The role of solar radiation intensity*. 181, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.059>
- Pastrana-Martínez, L. M., Pereira, N., Lima, R., Faria, J. L., Gomes, H. T., & Silva, A. M. T. (2015). Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 261, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.117>
- Peng, J., Shi, H., Li, J., Wang, L., Wang, Z., & Gao, S. (2016). Bicarbonate enhanced removal of triclosan by copper(II) catalyzed Fenton-like reaction in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 306, 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.088>
- Pérez-Estrada, L. A., Malato, S., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2007). Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs. Identification of intermediate products and toxicity assessment. *Catalysis Today*, 129(1-2 SPEC. ISS.), 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.008>
- Phan, T. T. N., Nikoloski, A. N., Bahri, P. A., & Li, D. (2018). Heterogeneous photo-Fenton degradation of organics using highly efficient Cu-doped LaFeO₃ under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.046>

- Pignata, C., Fea, E., Rovere, R., Degan, R., Lorenzi, E., De Ceglia, M., Schilirò, T., & Gilli, G. (2012). Chlorination in a wastewater treatment plant: Acute toxicity effects of the effluent and of the recipient water body. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(4), 2091–2103. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2102-y>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pliengo, G., Zazo, J. A., Garcia-Muñoz, P., Munoz, M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2015). Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(24), 2611–2692. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1025646>
- Portilla Sangabriel, M. (2020). *Degradación de tiabendazol en agua por medio de dos oxidantes, una mena de titanio y luz solar simulada*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A. A., & Wan Daud, W. M. A. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
- Reddy, P. V. L., & Kim, K. H. (2015). A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>
- Redondo, V. (2010). *Inactivación de huevos de Ascaris suum presentes en agua utilizando escoria de cobre como catalizador en la reacción de Fenton*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Remucal, C. K., & Manley, D. (2016). Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2(4), 565–579. <https://doi.org/10.1039/c6ew00029k>
- Rivas, G., Carra, I., García Sánchez, J. L., Casas López, J. L., Malato, S., & Sánchez Pérez, J. A. (2015). Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.015>
- Roca Jalil, M. Eugenia, Baschini, M., Rodríguez-Castellón, E., Infantes-Molina, A., & Sapag, K. (2014). Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 87, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.014>
- Roca Jalil, Ma Eugenia, Vieira, R. S., Azevedo, D., Baschini, M., & Sapag, K. (2013). Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 71, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.11.005>
- Rodríguez, S. M., Gálvez, J. B., Rubio, M. I. M., Ibáñez, P. F., Padilla, D. A., Pereira, M. C., Mendes, J. F., & De Oliveira, J. C. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77(5), 513–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.020>
- Sánchez Pérez, J. A., Carra, I., Sirtori, C., Agüera, A., & Esteban, B. (2014). Fate of thiabendazole through the treatment of a simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at $\mu\text{g/L}$ scale. *Water Research*, 51, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.039>

- Saranya, A., Alomayri, T., Ramar, K., Priyadharsan, A., Raj, V., Murugan, K., Murad, A., & Maheshwaran, P. (2020). Facile one pot microwave-assisted green synthesis of Fe₂O₃/Ag nanocomposites by phytoreduction: Potential application as sunlight-driven photocatalyst, antibacterial and anticancer agent. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 207(April), 111885. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111885>
- Sawant, S. S., Gosavi, S. N., Khadamkar, H. P., Mathpati, C. S., Pandit, R., & Lali, A. M. (2019). Energy efficient design of high depth raceway pond using computational fluid dynamics. *Renewable Energy*, 133, 528–537. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.016>
- Séide, M., Marion, M., Mateescu, M. A., & Averill-Bates, D. A. (2016). The fungicide thiabendazole causes apoptosis in rat hepatocytes. *Toxicology in Vitro*, 32, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2015.12.018>
- Shekoohiyan, S., Rahmania, A., Chamack, M., Moussavi, G., Rahmanian, O., Alipour, V., & Giannakis, S. (2020). A novel CuO/Fe₂O₃/ZnO composite for visible-light assisted photocatalytic oxidation of Bisphenol A: Kinetics, degradation pathways, and toxicity elimination. *Separation and Purification Technology*, 242(January), 116821. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116821>
- Singh, P., Sharma, K., Hasija, V., Sharma, V., Sharma, S., Raizada, P., Singh, M., Saini, A. K., Hosseini-Bandegharai, A., & Thakur, V. K. (2019). Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Materials Today Chemistry*, 14, 100186. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.005>
- Sirtori, C., Agüera, A., Carra, I., & Sánchez Pérez, J. A. (2014). Identification and monitoring of thiabendazole transformation products in water during Fenton degradation by LC-QTOF-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(22), 5323–5337. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7942-1>
- Solís-López, M., Durán-Moreno, A., Rigas, F., Morales, A. A., Navarrete, M., & Ramírez-Zamora, R. M. (2014). Assessment of Copper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection. In *Water Reclamation and Sustainability*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00009-2>
- Solís, M. (2014). *Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con escorias de Cu para la desinfección de agua contaminada con huevos de parásitos (Ascaris suum)*. UNAM.
- Soltani, T., & Lee, B. K. (2016). Improving heterogeneous photo-Fenton catalytic degradation of toluene under visible light irradiation through Ba-doping in BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.009>
- Soon, A. N., & Hameed, B. H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269(1–3), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.002>
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170–171, 90–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>
- Sulzberger, B., & Laubscher, H. (1995). Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution. *Marine Chemistry*, 50(1–4), 103–115. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00030-U](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00030-U)

- Tekbaş, M., Yatmaz, H. C., & Bektaş, N. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, *115*(3), 594–602. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.03.001>
- Truong, G. Le, De Laat, J., & Legube, B. (2004). Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Water Research*, *38*(9), 2384–2394. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.033>
- Vilar, V. J. P., Moreira, F. C., Ferreira, A. C. C., Sousa, M. A., Gonçalves, C., Alpendurada, M. F., & Boaventura, R. A. R. (2012). Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. *Water Research*, *46*(15), 4599–4613. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.038>
- Wang, C. T. (2007). Photocatalytic activity of nanoparticle gold/iron oxide aerogels for azo dye degradation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *353*(11–12), 1126–1133. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.028>
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *42*(3), 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- Wang, J., Liu, C., Li, J., Luo, R., Hu, X., Sun, X., Shen, J., Han, W., & Wang, L. (2017). In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *207*, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.032>
- Wang, W. L., Wu, Q. Y., Huang, N., Wang, T., & Hu, H. Y. (2016). Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species. *Water Research*, *98*, 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>
- Wang, Y. H., Turton, R., Semmens, K., & Borisova, T. (2008). Raceway design and simulation system (RDSS): An event-based program to simulate the day-to-day operations of multiple-tank raceways. *Aquacultural Engineering*, *39*(2–3), 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2008.06.002>
- Wang, Y., Priambodo, R., Zhang, H., & Huang, Y. H. (2015). Degradation of the azo dye Orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *RSC Advances*, *5*(56), 45276–45283. <https://doi.org/10.1039/c5ra04238k>
- Wu, C., & Linden, K. G. (2010). Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. *Water Research*, *44*(12), 3585–3594. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.011>
- Yu, L., Chen, J., Liang, Z., Xu, W., Chen, L., & Ye, D. (2016). Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Separation and Purification Technology*, *171*, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.020>
- Yuranova, T., Enea, O., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Albers, P., & Kiwi, J. (2004). Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. *Applied Catalysis B: Environmental*, *49*(1), 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.008>
- Zhao, L., Lin, Z. R., Ma, X. hong, & Dong, Y. H. (2018). Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. *Chemical Engineering Journal*, *352*(November 2017), 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.035>

- Zhao, X., Wei, X., Xia, P., Liu, H., & Qu, J. (2013). Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by Fe²⁺/NaClO and Fenton oxidation. *Separation and Purification Technology*, 116, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.030>
- Zhong, Y., Liang, X., Tan, W., Zhong, Y., He, H., Zhu, J., Yuan, P., & Jiang, Z. (2013). A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.01.038>
- Zhong, Y., Liang, X., Zhong, Y., Zhu, J., Zhu, S., Yuan, P., He, H., & Zhang, J. (2012). Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products. *Water Research*, 46(15), 4633–4644. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.025>

ANEXOS

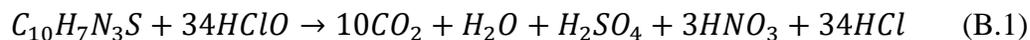
Anexo A. Límite máximos permitidos de plaguicidas en agua potable

Tabla A.1 Límites máximos permitidos de plaguicidas en agua potable (NOM-127-SSA1-1994)

Plaguicidas	µg/L
Aldrín y dieldrín (separados o combinados)	0.03
Clordano (total de isómeros)	0.2
DDT (total de isómeros)	1.0
Gamma-HCH (lindano)	2.0
Hexaclorobenceno	1.0
Heptano y epóxido de heptacloro	0.03
Metoxicloro	20.0
2,4-D	30.0

Anexo B. Cálculo para determinar la dosis estequiométrica de NaClO

Para determinar la dosis de NaClO se tiene la ecuación B.1



$$\left(\frac{6 \text{ mg TBZ}}{L}\right) \left(\frac{34 \text{ mol HClO}}{1 \text{ mol TBZ}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol TBZ}}{201.25 \text{ g}}\right) \left(\frac{1 \text{ g TBZ}}{1000 \text{ mg TBZ}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NaClO}}{1 \text{ mol HClO}}\right)$$

$$\left(\frac{74.44 \text{ g}}{1 \text{ mol NaClO}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg NaClO}}{1 \text{ g NaClO}}\right) = 75.46 \frac{\text{mg NaClO}}{L}$$

Considerando que se requiere 75.46 mg/L (75 mg/L redondeando) de NaClO para mineralizar 6 mg/L de TBZ.

Anexo C. Cálculo para determinar la dosis estequiométrica de H_2O_2

Para determinar la dosis de H_2O_2 se tiene la ecuación C.1



$$\left(\frac{6 \text{ mg TBZ}}{L}\right) \left(\frac{34 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol TBZ}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol TBZ}}{201.25 \text{ g}}\right) \left(\frac{1 \text{ g TBZ}}{1000 \text{ mg TBZ}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NaClO}}{1 \text{ mol } H_2O_2}\right)$$

$$\left(\frac{34 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2O_2}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg } H_2O_2}{1 \text{ g } H_2O_2}\right) = 34.5 \frac{\text{mg } H_2O_2}{L}$$

Considerando que se requiere 34.5 mg/L (35 mg/L redondeando) de H_2O_2 para mineralizar 6 mg/L de TBZ.

Anexo D. Cálculo de las constantes de velocidad de degradación de TBZ y consumo de oxidante

En este estudio, los resultados experimentales de degradación de TBZ y consumo de oxidante de cada sistema, se analizaron mediante las gráficas concentración de TBZ residual vs t y consumo de oxidante vs t para identificar el orden de reacción y determinar la constante de velocidad (k). Los órdenes evaluados fueron de orden cero, primer orden y segundo orden, los cuales se representan por una ecuación lineal y se determina el valor de R² para elegir el mejor ajuste lineal.

Reacciones de orden cero

En este caso la velocidad de reacción no depende de la concentración de alguno de los reactivos.

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (D.1)$$

Donde:

C_{A0}: Concentración inicial del reactivo A

C_A: Concentración del reactivo A en el tiempo

t: tiempo de reacción (min)

k: constante de velocidad (mgL⁻¹min⁻¹)

Mientras que el tiempo de vida media (t_{1/2}) (Ecuación D.2), es el tiempo necesario para que haya reaccionado la mitad de la concentración inicial de un reactivo.

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k} \quad (D.2)$$

Reacciones de primer orden

Se caracterizan por que a velocidad de reacción está en función de la concentración.

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt \quad (D.3)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (D.4)$$

Donde:

C_{A0}: Concentración inicial del reactivo A

C_A : Concentración del reactivo A en el tiempo

t: tiempo de reacción (min)

k: constante de velocidad (min^{-1})

Reacciones de segundo orden

En las reacciones de segundo orden la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de una sola concentración de reactivo (Reacción D.5) o bien, aquellas cuya velocidad es proporcional al producto de dos concentraciones de diferente reactivos, previamente elevadas a la primera potencia (Reacción D.6).



La velocidad de reacción en función de la concentración es

$$v = kC_A^2 \quad (\text{D. 7})$$

$$v = \frac{dC_A}{dt} \quad (\text{D. 8})$$

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (\text{D. 9})$$

Integrando y linealizando la ecuación D.9, tenemos:

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}} \quad (\text{D. 10})$$

Donde:

C_{A0} : Concentración inicial del reactivo A

C_A : Concentración del reactivo A en el tiempo

t: tiempo de reacción (min)

k: constante de velocidad ($\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

Graficando $1/C_A$ vs t, se obtiene el de la constante de velocidad (Figura D.1). Mientras que el tiempo de vida media (Ecuación D.11) es:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k * C_{A0}} \quad (\text{D. 11})$$

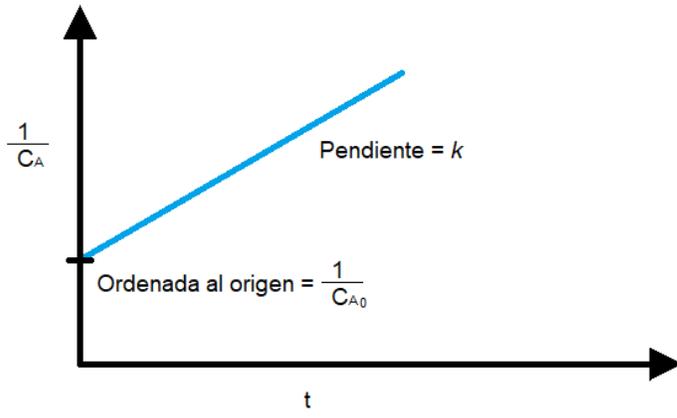


Figura D.1. Linealización de la ecuación D.10

Anexo E. Producción científica

R. García-Estrada, B. Esteban García, R. M. Ramírez-Zamora, J. A. Sánchez Pérez, Micropollutant degradation by the heterogeneous solar photo-Fenton process at circumneutral pH using copper slag. *Journal of Water Process Engineering* 3, (2020) 101562. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101562>

Reyna García-Estrada, Sandra Arzate, Rosa-María Ramírez-Zamora, Thiabendazole degradation in real wastewater effluent by heterogeneous photo-Fenton like and photo-NaOCl/Fe processes using copper slag as iron photocatalyst, a la revista *Environmental Science and Pollution Research* (En revisión).

R. García-estrada, R. M. Ramírez-Zamora. Degradación del tiabendazol utilizando escoria metalúrgica de cobre, luz solar y dos oxidantes. Taller de tratamiento de agua con tecnologías sustentables, Cinvestav-Zacatenco, Ciudad de México, 25 y 26 de febrero de 2020.

B. Esteban García, R. García, R. M. Ramírez, J. A. Sánchez Pérez. Micropollutant degradation by solar heterogeneous photo-Fenton at neutral pH using metallurgical copper slag. Environmental applications of advanced oxidation processes (EAAOP5) Praga, Republica Checa, 25 a 29 de junio de 2017.



Micropollutant degradation by the heterogeneous solar photo-Fenton process at circumneutral pH using copper slag

R. García-Estrada^a, B. Esteban García^{b,c}, R.M. Ramírez-Zamora^a, J.A. Sánchez Pérez^{b,c,*}

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 04530, Ciudad de México, México

^b Solar Energy Research Centre (CIESOL), Joint Centre University of Almería-CIEMAT, Ctra. de Sacramento s/n, 04120, Almería, Spain

^c Chemical Engineering Department, University of Almería, 04120, Almería, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Iron oxides
Thiabendazole
Fungicide
Secondary effluent
Wastewater

ABSTRACT

This work evaluates the catalytic capacity of a metallurgical copper slag (CS) for the removal of the pesticide Thiabendazole (TBZ) in real wastewater by the heterogeneous photo-Fenton process at circumneutral pH under natural solar irradiation (NSI). The material consists mainly of magnetite and fayalite. The best experimental condition was 17 mg of CS/cm², settled at the bottom of the reactor, and 0.44 mM H₂O₂ illuminated with solar radiation. Under this condition, 80% TBZ degradation (100 µg/L initial spiked concentration) was reached in real WWTP secondary effluent, after 120 min with 50% of H₂O₂ consumption. The CS-H₂O₂-NSI system produced 2-fold more hydroxyl radicals (HO•) with respect to the CS-H₂O₂. The CS-NSI system did not produce HO• radicals, probably due to the fast electron-hole combination reported for one of the iron oxides present in CS, even though it showed a bandgap value of 2.42 eV, which indicates that the material can absorb solar irradiation. Thus, TBZ was oxidized mainly through the heterogeneous photo-Fenton-like reaction, with similar degradation efficiencies after five utilization cycles. This study demonstrates that CS is a chemically stable and efficient Fenton type catalyst for microcontaminant degradation in wastewater.

1. Introduction

Fenton's reaction is one of the most extensively studied advanced oxidation processes (AOPs) for the degradation of organic compounds in water, due to its efficiency and the general availability of the reagents involved. The reaction is characterised by the creation of hydroxyl radicals (HO•) due to hydrogen peroxide decomposition by Fe-ions under acidic conditions. Iron is soluble at pH 2.8 but it will precipitate if the pH is increased, resulting in the loss of the catalyst [1]. To avoid this problem, catalysts have been developed which consist of iron oxides supported on mesoporous materials (activated carbon) [2], TiO₂ [3], zeolites [4], clays [5] and resins [6]. These materials are categorised as heterogeneous Fenton-like catalysts and they reduce the need for low pH and the loss of the catalyst through sludge formation. The synthesis of these compounds requires long reaction times and may produce undesired residues, which increases the operation costs of the heterogeneous Fenton-like process.

An interesting alternative for the application of conventional heterogeneous Fenton-like catalysts is the use of industrial solid residues rich in Fe-based minerals. These wastes are produced in large volumes,

e.g. in the form of metallurgical slag produced from copper extraction. Previous data found in bibliography show that worldwide production of copper slag (CS) is approximately 68 MT [7]. The main chemical elements of CS are Fe, Si, Al and Ca, with lesser quantities of Mg, Cu, Ni, As and Pb as well as other metals and metalloids which depend on the specific metallurgical process used, the type of furnace and ore composition. Depending on the specific composition of the slag, CS may be classified as a hazardous waste [8]. Nonetheless, several long-term studies on the toxicity and leaching under ambient conditions, produced in different copper smelting plants indicate that no significant leaching of potential toxic metals is observed, and that CS does not present an environmental hazard [9,10].

Problems associated with landfill disposal of these wastes have induced the development of alternative usages of CS, such as its use in cement, aggregates for mortars and concretes [11,12], for primary metal recovery [13,14] and for heterogeneous Fenton-like processes [15–19]. The use of CS in heterogeneous photo-Fenton-like process using solar light has not been reported to date. Furthermore, no reports are available on its use in the degradation of recalcitrant organic microcontaminants in wastewater, such as is the case of thiabendazole

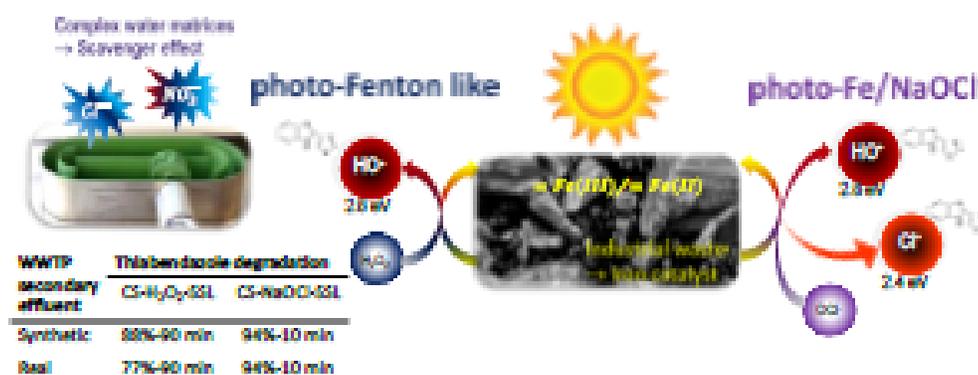
* Corresponding author at: Solar Energy Research Centre (CIESOL), Joint Centre University of Almería-CIEMAT, Ctra. de Sacramento s/n, 04120, Almería, Spain.
E-mail address: sanchez@ual.es (J.A. Sánchez Pérez).

Thiabendazole degradation in real wastewater effluent by heterogeneous photo-Fenton like and photo-NaOCl/Fe processes, using copper slag as iron photocatalyst

Reyna García Estrada¹, Sandra Arzate¹, Rosa-María Ramírez-Zamora^{1*}

¹Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D.F. 04510, México

*Corresponding author: ramirezz@ingen.unam.mx



Abstract

On the basis of copper slag (CS) with high iron content acts as a heterogeneous Fenton-type photocatalyst, and considering that the reaction between iron and NaOCl produces hydroxyl radicals, CS-H₂O₂-SSL and CS-NaOCl-SSL systems were evaluated for thiabendazole (TBZ) degradation. Firstly, optimum operating conditions for TBZ degradation were set in distilled water, achieving 90% of TBZ degradation at 60 min for CS-H₂O₂-SSL system, while the use of NaOCl decreased the reaction time 12 times with the same efficiency, owing to reactive chlorine and oxygen species formed during photo-NaOCl/Fe processes. Later, the stability of CS as iron catalyst was tested along 5 cycles of use for TBZ depletion, with minimum variations (1-3%) 80±3% and 90±1%, for CS-H₂O₂-SSL (45 min) and CS-NaOCl-SSL (5 min) systems, respectively. Then, the processes performance was tested on synthetic and real secondary effluents from urban wastewater treatment plants. CS-H₂O₂-SSL system achieved a TBZ degradation of 88 and 77%, for SE and RE, respectively, after 90 min of reaction time; while no difference in TBZ degradation, 94% at 10 min, was observed using the photo-NaOCl/Fe process regardless the water matrix. Thus, CS-NaOCl-SSL is an attractive option to continue studying in deep, due to its fast MP degradation regardless the matrix effect.

DEGRADACIÓN DEL TIABENDAZOL UTILIZANDO ESCORIA METALÚRGICA DE COBRE, LUZ SOLAR Y DOS OXIDANTES

R. García-Estrada¹, R.M. Ramírez-Zamora¹

(1) Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Cd. México, México.

El objetivo de este estudio fue evaluar la degradación del tiabendazol presente en tres matrices de agua, utilizando escoria metalúrgica de cobre (EC), luz solar y dos oxidantes (hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno) en un fotorreactor de canal abierto. La degradación del tiabendazol fue realizada aplicando dos sistemas: EC+NaClO+Luz y EC+H₂O₂+Luz, para cada sistema se utilizó un diseño de experimentos central compuesto para determinar las condiciones de mayor degradación de tiabendazol y mayor consumo de oxidante, con lo mínimo de reactivos. Con la superficie de respuesta obtenida, se identificó una relación molar mínima y constante de dosis de oxidante/concentración inicial de tiabendazol para seis valores diferentes de contenido de este fungicida en agua. La degradación de 7.36mg/L de TBZ fue en tres matrices de agua (agua destilada, agua de efluente sintético y efluente de una planta de tratamiento de agua residual municipal). La degradación de tiabendazol en las tres matrices presenta mayor degradación en el sistema EC+NaClO+Luz respecto a la del EC+H₂O₂+Luz, ya que se reduce significativamente el tiempo de tratamiento, es decir, su constante cinética es ocho veces mayor. Además, el primer sistema, presentó ligeramente una mejor eficiencia de degradación de tiabendazol (100 vs 98%), en las tres matrices de agua evaluadas.

Palabras Clave

Peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, tipo foto-Fenton, tiabendazol, escoria metalúrgica de cobre, catalizador.



5th European Conference on

Prague, Czech Republic, June 25-29, 2017

Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5)

Prof. Josef Krýsa
Institute of Chemical Technology, Prague
Technická 5
166 28 Prague
Czech Republic
Tel: +420 220 444 112 Fax: +420 444 410
E-mail: Josef.Krysa@vscht.cz

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

I confirm that

Belén Esteban García

from:

University of Almería - CIESOL
Spain

attended 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5) held from 25th to 29th June 2017 in Prague, Czech Republic and presented poster contribution:

B. Esteban García, R. García, R.M. Ramírez, J.A. Sánchez Pérez

**MICROPOLLUTANT DEGRADATION BY SOLAR HETEROGENEOUS PHOTO-FENTON AT
NEUTRAL pH USING METALLURGICAL COPPER SLAG**

Prof. Josef Krýsa
chairman of the EAAOP5 conference

25.6.2017, Prague