

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE UNA EMPRESA PROCESADORA DE
CÍTRICOS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTO-FENTON SOLAR**

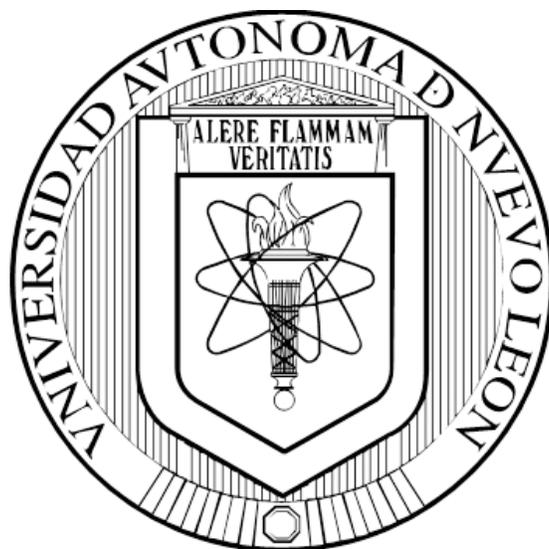
PRESENTADA POR

JAVIER CAHUICH RAMÍREZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

JUNIO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE UNA EMPRESA PROCESADORA DE
CÍTRICOS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTO-FENTON SOLAR**

PRESENTADA POR

Q.F.B. JAVIER CAHUICH RAMÍREZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

JUNIO, 2016

**TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE UNA EMPRESA PROCESADORA DE
CÍTRICOS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTO-FENTON SOLAR**

Aprobación de Tesis:

DRA. MA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ
DIRECTORA DE TESIS

DRA. LAURA HINOJOSA REYES
CO-DIRECTORA DE TESIS

DR. JUAN MANUEL ALFARO BARBOSA
REVISOR

DR. JORGE LUIS GUZMÁN MAR
REVISOR

DR. EDGAR JOCSAN RUÍZ RUÍZ
REVISOR

DRA. MA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ
SUB-DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Resumen

Nombre(s): Javier Cahuich Ramírez

Fecha de Graduación: Junio 2016

Título del Estudio: TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE UNA EMPRESA PROCESADORA DE CÍTRICOS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTO-FENTON SOLAR.

Número de páginas: 94

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio:

En este trabajo, se propuso el empleo secuencial de dos procesos avanzados de oxidación: fotocátalisis heterogénea solar utilizando TiO_2 como catalizador, seguido por foto-Fenton solar para la degradación de los contaminantes presentes en muestras de agua residual de diferentes etapas del proceso de una industria procesadora de cítricos; se realizó la caracterización fisicoquímica, se evaluó la toxicidad y se determinó la cantidad de pesticidas presentes en las muestras. Se realizaron experimentos preliminares de degradación a nivel laboratorio (bach, 250

mL) para determinar las mejores condiciones de cada proceso de manera individual. En el caso de la fotocatalisis heterogénea se evaluaron tres cantidades de catalizador (0.5, 1.0 y 1.5 g/L); y para el proceso foto-Fenton se evaluaron tres relaciones de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:40, 1:60 y 1:80 mM). En ambos casos se siguió la disminución del carbono orgánico total para evaluar la eficiencia del proceso. Con las mejores condiciones de cada proceso individual se estudió la aplicación secuencial de ambos procesos en las muestras de estudio a nivel laboratorio bajo radiación solar simulada. Posteriormente, se llevó a cabo el tratamiento secuencial a escala semipiloto (13 L) bajo radiación solar natural de la muestra.

Contribuciones y conclusiones:

En los estudios a nivel laboratorio se encontró que el proceso de fotocatalisis heterogénea resultó eficiente en el tratamiento de muestras de agua con un valor inicial de COT de 189.3 mg/L y una toxicidad de 8.1 UT empleando 1.5 g/L de catalizador, mientras que en el caso del proceso foto-Fenton la relación de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:40 mM permitió alcanzar el mayor porcentaje de mineralización.

Estas condiciones fueron aplicadas en el proceso secuencial a nivel laboratorio a una muestra con COT inicial de 442.9 mg/L y toxicidad 1.47 UT, obteniendo un porcentaje de mineralización del 73% en 6 h y eliminando completamente su toxicidad, bajo radiación solar simulada con una energía acumulada de 315.5 kJ/m². La aplicación de los procesos de fotocatalisis heterogénea y foto Fenton solar de manera secuencial a la misma muestra, a nivel semi-piloto, fue eficaz a

logrando una mineralización de 74% y eliminando su toxicidad cuando se aplicó radiación solar natural (energía acumulada de 295.4 kJ/m²)

Con este estudio se establecieron las bases para el desarrollo de una tecnología para el tratamiento de agua residual de la empresa procesadora de cítricos.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mi asesora de tesis la Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez y a mi co-asesora de tesis la Dra. Laura Hinojosa Reyes por su dirección, dedicación y paciencia en la elaboración de este proyecto.

A los integrantes de mi comité tutorial, los doctores; Jorge Luis Guzmán Mar, Edgar Jocsan Ruíz Ruíz y Juan Manuel Alfaro Barbosa, por sus comentarios y sugerencias encaminados a la mejora de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al personal del Centro de investigación y asistencia en tecnología y diseño del estado de Jalisco unidad noreste, por facilitarme el uso de sus instalaciones.

INDICE

1. Introducción.....	1
1.1 La agricultura a nivel mundial.	1
1.1.1 La citricultura en el estado de Nuevo León.....	2
1.1.2 Uso de pesticidas en la citricultura.....	3
1.2 Procesos avanzados de oxidación	7
1.3 Antecedentes.....	17
1.4 Análisis crítico de la literatura	21
1.5 Hipótesis.....	21
1.6 Objetivo general.....	21
1.7 Objetivos específicos.....	22
2 Materiales y métodos	23
2.1 Materiales y reactivos	23
2.2 Procedimiento experimental.....	24
2.2.1 Muestreo.....	24
2.2.2 Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua	26
2.2.3 Toxicidad	30
2.2.4 Determinación de pesticidas.....	34
2.2.5 Experimentos de degradación	38

3 Resultados y discusión.....	42
3.1 Caracterización fisicoquímica	42
3.2 Fotocatálisis heterogénea solar	44
3.4 Foto-Fenton solar.....	49
3.5 Proceso secuencial FH-FF solar	53
3.6 Evaluación de la toxicidad durante el proceso secuencial a nivel laboratorio	55
3.7 Proceso secuencial FH-FF solar a nivel semi piloto en un reactor tipo CPC57	
3.8 Determinación de pesticidas	63
3.9 Seguimiento por LC-MC de la degradación de los pesticidas en la muestra AR3 mediante el tratamiento secuencial FH-FF solar a nivel semi piloto en un reactor tipo CPC.....	65
4. Conclusiones	68
5 Referencias	70
Apéndices.....	74
Apéndice 1. Espectrofotometria ultravioleta-visible.....	75
Apéndice 2. Demanda bioquímica de oxígeno.....	76
Apéndice 3. Demanda química de oxígeno	79
Apéndice 4. Manejo de residuos	80

Lista de tablas

Tabla 1. Pesticidas empleados en la región citrícola de Nuevo León y su límite máximo permisible de residuos en cítricos.....	3
Tabla 2. Límites máximos permisibles para algunos pesticidas en aguas superficiales establecidos por la Unión Europea (4).	5
Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (12).....	8
Tabla 4. Lista de reactivos.	23
Tabla 5. Lista de equipos.	24
Tabla 6. Condiciones cromatográficas para la determinación de los pesticidas por LC-MS.	37
Tabla 7. Gradiente de elución para el análisis de los pesticidas por LC-MS.	38
Tabla 8. Caracterización fisicoquímica de las muestras.	43
Tabla 9. Constantes de velocidad aparente para el proceso de FH con diferentes cantidades de catalizador durante 3 h por duplicado.	48
Tabla 10. Análisis de varianza de las constantes de velocidad para FH.	49
Tabla 11. Constantes de velocidad aparente para el proceso de FF con diferentes relaciones mM de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ durante 30 min por duplicado.	51
Tabla 12. Análisis de varianza de las constantes de velocidad para FF.....	52
Tabla 13. Resultados de toxicidad de la muestra AR2.	56
Tabla 14. Características fisicoquímicas de la muestra AR3	57
Tabla 15. Comparación entre conductividad y COT de las muestras AR2 y AR3.	59
Tabla 16. Resultados de toxicidad de AR3.	62
Tabla 17. Biodegradabilidad de AR3 antes y después del tratamiento secuencial.....	62
Tabla 18. Análisis de pesticidas por LC-MS.....	63

Lista de figuras

Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico que sucede en una partícula de semiconductor.....	15
Figura 2. Diagrama de producción de una empresa procesadora de cítricos	25
Figura 3. Reactor colector parabólico compuesto (CPC).	41
Figura 4. Variación del espectro UV-Vis durante el tratamiento de la muestra AR3 por FH.	45
Figura 5. Abatimiento de COT durante la degradación de AR2 mediante el proceso de FH.....	46
Figura 6. Abatimiento de COT durante la degradación de AR2 mediante el proceso FF usando tres diferentes relaciones de $Fe^{2+}:H_2O_2$	50
Figura 7. Abatimiento de COT durante la degradación de la muestra AR2 mediante los procesos; FH+FF, FH, FF, Fenton y fotólisis.	54
Figura 8. Abatimiento de COT durante la degradación de la muestra AR3 mediante los procesos; FH+FF, FH y FF.	58
Figura 9. Tratamiento secuencial FH+FF solar a nivel semi piloto de la muestra AR3.	61
Figura 10. Pico cromatógrafo a los 7.5 min de la muestra AR3 donde se detectó tiabendazole. b) espectro de masas correspondiente al pico cromatógrafo en 7.5 min.	64
Figura 11. a) cromatograma de la muestra AR3 antes de Tratamiento. b) cromatograma de la muestra AR3 después del tratamiento secuencial FH+FF ...	66

Lista de abreviaciones

$\mu\text{g/L}$	Microgramo por litro
μm	Micrómetro
$\mu\text{S/cm}$	Micro Siemens sobre centímetro
Abs	Absorbancia
ANOVA	Análisis de varianza
Br	Bromo
CCC	Criterio de concentración continua
CCM	Criterio de concentración máximo
CdS	Sulfuro de cadmio
CI	Carbono inorgánico
CIATEJ	Centro de investigación y asistencia en tecnología y diseño del estado de Jalisco
Cl	Cloro
CL ₅₀	Concentración letal o concentración efectiva media
ClO ₂	Dióxido de cloro
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono orgánico total
CPC	Colector parabólico compuesto
CT	Carbono total
DBO/DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días
DQO	Demanda química de oxígeno
e ⁻ /H ⁺	Par electrón hueco
EC ₅₀	Concentración efectiva media
eV	Electrón volt
F	Fenton

F	Flúor
Fe ²⁺	Ion Ferroso
Fe ³⁺	Ion Férrico
FeO ₃	Óxido de hierro (III)
FeSO ₄ •7H ₂ O	Sulfato ferroso heptahidratado
FF	Foto Fenton
FH	Fotocatálisis heterogénea
FH+FF	Proceso secuencial fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton
g/kg	Gramo por kilogramo
g/L	Gramo por litro
h	Horas
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HClO	Ácido hipocloroso
HO ₂ ·	Radical peroxohidroxilo
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
KJ/m ²	Kilo Joules por metro cuadrado
MnO ₄ ⁻	Ion permanganato
LC-MS	Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas
m/z	Relación masa carga
mg/L	Miligramo por litro
MgSO ₄	Sulfato de magnesio
min	Minutos
mL	Mililitro
Mol/s	Mol por segundo
NaCl	Cloruro de sodio

O ₃	Ozono
OD	Oxígeno disuelto
OH [•]	Radical hidroxilo
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
pH	Potencial de hidrógeno
PIIT	Parque de investigación e innovación tecnológica
Q.E.Ch.E.R.S	Quick, easy, cheap, effective, rugged, safe
t ₀	Tiempo inicial
TiO ₂	Dióxido de titanio
UT o UTL	Unidad de toxicidad letal
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta cercano
UV-Vis	Ultravioleta –visible
WO ₃	Óxido de wolframio
ZnO	Óxido de zinc
ZnS	Sulfuro de zinc
λ	Longitud de onda

1. Introducción

1.1 La agricultura a nivel mundial.

La agricultura es una de las actividades más importantes a nivel mundial, a la que se le han dedicado más recursos en cuestión de uso de suelo y consumo de agua. Ya que de esta actividad no solo depende el sustento de la población, sino también el desarrollo económico sobre todo en los países en vías de desarrollo (1).

Debido a la importancia de esta actividad se han desarrollado ciertos procedimientos como lo son el uso de pesticidas o poda manual y mecánica para el cuidado de los cultivos con el fin de protegerlos de especies que son consideradas nocivas como son malezas, insectos, nemátodos, ácaros, gasterópodos y roedores.

La aplicación de pesticidas es una de las técnicas más ampliamente utilizada para controlar a las especies perjudiciales y garantizar la calidad de las cosechas; sin embargo, el uso indiscriminado de pesticidas conlleva efectos perjudiciales al medio ambiente, ya que presentan muy alta persistencia debido a su baja biodegradabilidad y pueden resultar tóxicos para el ecosistema eliminando no solo hierbas e insectos perjudiciales, sino también a otras especies vegetales e insectos produciendo un desequilibrio en los ecosistemas (1; 2)

1.1.1 La citricultura en el estado de Nuevo León

Una de las actividades agrícolas más importantes en el estado de Nuevo León es la citricultura. La citricultura moderna en México se inició en Montemorelos, Nuevo León, a finales del siglo XIX. Ésta se fue desarrollando rápidamente y para 1895 aproximadamente 75 huertos eran dedicados a la producción de naranja. En la década de los 1940 y como consecuencia del aumento de la producción de naranja y la apertura de nuevos mercados, se fundaron varias empresas beneficiadoras de fruta. Con el objetivo de empacar cítricos para los mercados nacionales y extranjeros, los excedentes en la producción de fruta hicieron posible que en 1957 se inaugurara la primera planta productora de jugo concentrado del país, en la población de Gil de Leiva del municipio de Montemorelos. En el contexto nacional de la producción de los cítricos, el estado de Nuevo León ocupa el segundo lugar en la producción de mandarina y el cuarto lugar en la producción de naranja y toronja, que representan el 14% de la producción total nacional. Para el estado de Nuevo León, la agroindustria que se genera alrededor del cultivo de los cítricos contribuye con aproximadamente el 23% del Producto Interno Bruto (PIB) primario del sector agropecuario, forestal y de pesca. Así mismo, trae consigo una derrama económica en términos de combustibles y lubricantes, transporte, mano de obra, agroquímicos, fertilizantes y demás insumos agrícolas (3).

1.1.2 Uso de pesticidas en la citricultura

Para el manejo adecuado de la citricultura se han aplicado diversos pesticidas para el control de malezas y plagas en estos cultivos, pero su uso excesivo ha traído como consecuencia la contaminación ambiental (suelo y mantos freáticos). En la **Tabla 1** se muestran los pesticidas empleados en la región citrícola de Nuevo León junto con sus respectivos límites permisibles de residuos en cítricos (3).

Tabla 1. Pesticidas empleados en la región citrícola de Nuevo León y su límite máximo permisible de residuos en cítricos.

Plaguicida	Tolerancia (g/kg)	Plaguicida	Tolerancia (g/kg)
Ácido 1-Naftaleneacético	0.1	Imidacloprid	0.7
Acequinocilo	0.2	Malatión	8.0
Aletrina	4.0	Metomilo	2.0
Aldicarb	0.3	Metalaxil	1.0
Bromuro de metilo	30.0	Metidation	4.0
Bromacil	0.1	Naled	3.0
Carbaril	10.0	Napropamida	0.1
Clorpirifos	1.0	Norflurazón	0.2
Diazinón	0.7	Orizalina	0.05

Plaguicida	Tolerancia (g/kg)	Plaguicida	Tolerancia (g/kg)
Dalapón	5.0	Oxamil	3.0
Dicofol	6.0	Paraquat	0.05
Diflubenzuron	0.5	Pendimetalina	0.1
Dimetoato	2.0	butóxido de piperonilo	8.0
Bisulfito de carbón	0.1	Piraclostrobina	2.0
Diurón	1.0	Simazina	0.25
EPTC	0.1	Tiabendazol	10.0
Glifosato	0.5	Tiazopir	0.05
Fenamifos	0.6	trifloxistrobina	0.6
fenpiroximato	0.6	Trifloxisulfurón	0.3
Fludioxonil	10.0	Trifluralina	0.05
Imazalil	10.0	2-4- D	3.0

Los pesticidas son compuestos difíciles de degradar por los tratamientos químicos convencionales y procesos biológicos, además de que generan subproductos que pueden resultar más tóxicos que la molécula original (2). Estos no solo pueden afectar las zonas en donde son aplicados ya que los pesticidas pueden ser

adsorbidos en la cáscara de los frutos o en algunos casos pueden incluso ser absorbidos por esta, por lo cual estos contaminantes pueden llegar al agua residual y de proceso de las empresas que se dedican al procesamiento de estos cítricos, ya sea durante el proceso del lavado de los frutos o en la extracción de los aceites esenciales.

Tabla 2. Límites máximos permisibles para algunos pesticidas en aguas superficiales establecidos por la Unión Europea (4).

Plaguicida	Tolerancia ($\mu\text{g/L}$)
Atrazina	0.7
Clorpirifos	0.4
Diurón	1.8
Simazina	4.0

En la **Tabla 2** se muestran los límites máximos permisibles para algunos pesticidas en aguas superficiales establecidos por la Unión Europea.

Así la evaluación del impacto ambiental de los pesticidas es de vital importancia, sobre todo en los sistemas acuáticos, ya que estos no son completamente selectivos, afectando la flora y fauna de estos sistemas, siendo la muerte de peces uno de los efectos por la contaminación de pesticidas más evidente. Otro de los efectos derivados por la presencia de pesticida en los sistemas acuáticos es la

bioacumulación y biomagnificación, afectando así diferentes niveles de la cadena trófica. En el caso del ser humano, a pesar de que el envenenamiento por pesticidas se da mayoritariamente por el consumo de alimentos contaminados con residuos de pesticidas, también se da a través de la ingesta de agua contaminada, remarcando aún más la importancia del control y el desarrollo de procesos capaces de eliminar este tipo de contaminantes del agua (5; 6; 7).

Entre los parámetros utilizados para evaluar la contaminación por sustancias orgánicas en el agua se encuentra la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), la cual es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica, siendo así una medida de la contaminación por materia orgánica biodegradable.

No todas las sustancias orgánicas son susceptibles a ser oxidadas biológicamente, por ello la DBO_5 se complementa con la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) para poder dar una estimación rápida de la biodegradabilidad del agua residual (8; 9; 10). Un valor DBO_5/DQO superior a 0.5 es considerado como indicador de biodegradabilidad aceptable. Si la relación (DBO_5/DQO) < 0.2 entonces hablamos de vertidos de naturaleza industrial, poco biodegradables y en estos casos, son convenientes los tratamientos físico-químicos, económicos y sustentables como los son los procesos avanzados de oxidación (PAOs) (11).

1.2 Procesos avanzados de oxidación

Para el tratamiento de agua contaminada con compuestos recalcitrantes (no biodegradables) en las últimas décadas se ha puesto gran interés en la evaluación de PAOs; procesos físico-químicos que no obstante su aplicación y difusión se encuentran aún en desarrollo en los países de economías emergentes como los de América Latina (12). La mayoría de los PAOs se aplican a la remediación y destoxificación de agua, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos, o bien emplearse con métodos convencionales, pudiendo ser usados también para el tratamiento de contaminantes de aire y suelo. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Estas tecnologías han sido descritas como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet) (12; 13; 14). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la degradación de la materia orgánica debido a su alto potencial de oxidación, en la **Tabla 3** se enlistan los potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (12).

Especie	E ⁰ (V, 25°C vs ENH)
F₂	2.87
HO[•]	2.80
O₂	2.42
O₃	2.07
H₂O₂	1.78
HO₂[•]	1.70
MnO₄⁻	1.68
ClO₂	1.57
HClO	1.49
Cl₂	1.36
Br₂	1.09
I₂	0.54

Como se puede apreciar en la **Tabla 3**, el radical hidroxilo tiene un potencial redox alto, siendo la especie más oxidante después del flúor. Lo que confiere una gran capacidad para degradar compuestos recalcitrantes como son los pesticidas.

Dentro de los procesos avanzados de oxidación se destacan los procesos de Fenton, foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea por su alta eficacia, fácil aplicación, uso mínimo de reactivos y alta versatilidad para degradar compuestos orgánicos recalcitrantes como lo son los pesticidas.

1.2.1 Proceso Fenton y foto-Fenton

El proceso Fenton forma parte de los procesos avanzados de oxidación no fotoquímicos, el cual consiste en la reacción de peróxido de hidrógeno con iones ferroso para producir radical hidroxilo como se explica en la ecuación Ec. 1.

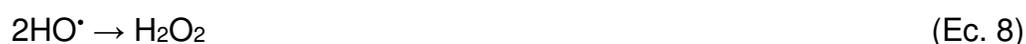


En ausencia de compuestos orgánicos u otros iones inorgánicos, los iones ferroso, férrico y el H_2O_2 pueden reaccionar posteriormente como se muestra en las siguientes ecuaciones (Ec. 2- Ec.7).



La reacción debe llevarse a cabo a un pH \approx 3 ya que la reacción es auto catalítica, debido a que el Fe^{3+} descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena regenerando así al Fe^{2+} (Ec 4 – Ec. 6). Siendo esta etapa la limitante en el ciclo catalítico del hierro (13).

En el proceso Fenton, también se debe de tener en cuenta las reacciones que ocurren entre radicales como indican las reacciones Ec.8 – Ec.10.



El radical hidroxilo generado en el proceso Fenton puede reaccionar con la materia orgánica presente en la disolución de las siguientes maneras

- Abstracción de hidrógeno de átomos alifáticos de carbono.



- Adición electrófilica en dobles enlaces o anillos aromáticos.



- Reacciones de transferencia de electrones.



La eficacia del proceso Fenton depende de las condiciones de pH, concentración de peróxido de hidrógeno y de Fe^{2+} . El grado de reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} también

es un factor importante, ya que existen intermediarios de reacción capaces de reducir el Fe^{3+} y regenerar el catalizador, pero también aquellos que secuestran el Fe^{3+} generando complejos y retrasando o inhibiendo el proceso de oxidación. Las concentraciones iniciales de H_2O_2 y Fe^{2+} son dos factores relevantes que afectan al proceso Fenton y que se encuentran relacionados entre sí. En la mayoría de los estudios de aplicación del proceso Fenton, se ha observado que presenta su máxima actividad catalítica a pH 2.8-3.0 (12; 13; 15).

Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo a pH mayor a 5, los iones férrico y ferroso disueltos forman complejos con agua, iones hidroxilo y otros ligandos (OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R^- , NH_2 , etc.) que se encuentren presentes en el medio de la reacción. En este caso la presencia del ion férrico en el proceso Fenton toma un papel crítico ya que los hidróxidos formados a partir de esta especie precipitan a valores de pH menores que aquellos hidróxidos formados a partir del ion ferroso, formándose así lodos los cuales disminuyen la concentración de hierro disponible en el medio de reacción y por consecuencia disminuyendo la eficacia o incluso inhibiendo el proceso Fenton (13).

Por otro lado, el proceso Fenton presenta varias ventajas las cuales se citan a continuación.

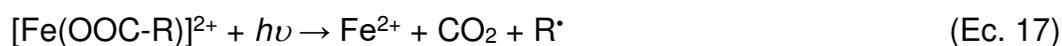
1. El Fe^{2+} es abundante y no tóxico. El peróxido de hidrógeno es relativamente fácil de manejar y ambientalmente benigno.
2. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes.

3. No existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.

El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo, aunque requiere la adición continua y estequiométrica de Fe^{2+} y H_2O_2 . Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe^{2+} , una alta concentración de halógenos o un exceso de H_2O_2 , pueden causar condiciones para el secuestro de los radicales HO^\bullet generados, disminuyendo así la eficacia del proceso (12; 13; 16).

Por lo general al final del proceso Fenton no se logra la mineralización completa de la materia orgánica; se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el HO^\bullet y a veces pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales. En algunos casos se recurre a la radiación luminosa para promover una mayor degradación del contaminante. Cuando se irradia con luz el proceso se conoce como foto-Fenton y tiene la ventaja sobre el proceso Fenton que se destruyen los complejos que se pudieran formar entre el Fe^{3+} y los productos de la degradación, esto no solo ayuda a la degradación de los intermediarios que forman complejos con el Fe^{3+} , sino que también contribuye a la reducción de Fe^{3+} regenerándose así el Fe^{2+} eliminando la necesidad de la adición continua de éste; los ácidos carboxílicos son de especial importancia ya que son los intermediarios frecuentes en los procesos de oxidación (12; 13; 15).

El paso principal para la foto-reducción de ion férrico es una reacción de transferencia de carga metal-ligando, subsecuentemente los complejos intermediarios se disocian como se muestra en la ecuación 14, el ligando puede ser cualquier base de Lewis que pueda formar un complejo con el ion férrico. Dependiendo del ligando, el producto puede ser un radical hidroxilo como en las ecuaciones 15 y 16 u otro radical derivado del ligando. También es posible la oxidación directa de ligandos orgánicos como se muestra en la ecuación 17 para el caso de ácidos carboxílicos:



Como se muestra en su forma general en la ecuación 14 el ion férrico puede formar complejos con varias sustancias y someterse a foto-reducción, lo cual puede regenerar el ion férrico de una manera más eficaz y así acelerar la reacción. Esta foto-reducción hace que no sea necesaria la posterior adición de hierro (13; 15).

El proceso foto-Fenton ha resultado efectivo para el tratamiento de agua industrial, suelo y lixiviados. La degradación y mineralización de compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas.

Son muy pocos los compuestos que no pueden ser degradados por este proceso. También se ha aplicado exitosamente en la reducción de demanda química de oxígeno (DQO) en agua municipal y subterránea (12; 17).

1.2.2 Fotocatálisis heterogénea

Otro de los PAOs que ha demostrado ser eficaz para la degradación de contaminantes recalcitrantes es la fotocatálisis heterogénea, un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, el fotocatalizador que normalmente es un semiconductor de banda ancha.

Cuando éste material absorbe un fotón de energía igual o mayor a la energía de banda prohibida (E_g) es posible excitarlo, en este estado, el sólido es capaz de catalizar reacciones redox en la región interfacial entre él y la disolución.

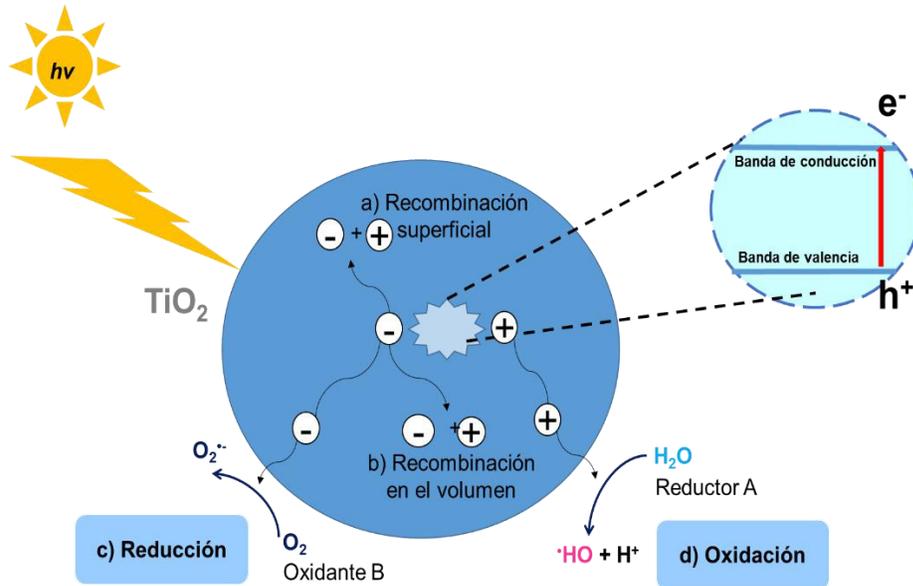


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico que sucede en una partícula de semiconductor.

La **Figura1** esquematiza los procesos fisicoquímicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con fotones de energía mayor que la banda de energía prohibida (E_g) para lograr la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. En los procesos fotocatalíticos, se requieren semiconductores con bandas de energía prohibida (E_g) entre 3.5 y 2.2 eV. En estas condiciones se crean pares electrón-hueco (e^-/h^+) cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie del catalizador se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b,

respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O₂ y materia orgánica)

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotocatalíticas como, por ejemplo, óxidos semiconductores tales como lo son; el TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃, WO₃, ZnS, entre otros. Estos materiales son económicamente accesibles. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la radiación solar (12; 13). Sin embargo, el TiO₂ es uno de los catalizadores más utilizados por ser estable, no tóxico, económico, fácil de recuperar y reutilizar, y presenta una E_g de 3.2 eV presentando transiciones electrónicas en el ultravioleta cercano (UV-A) por lo que puede aprovechar parte de la radiación solar (12; 13; 18).

Una de las ventajas de los PAOs es que pueden aplicarse solos o combinados, en general, la aplicación combinada de varios procesos da como resultado una mayor eficacia en el tratamiento de aguas residuales; en este sentido, se ha propuesto la aplicación simultánea del proceso foto-Fenton combinado con otros tratamientos oxidativos como la fotocatalisis heterogénea; sin embargo, los resultados obtenidos en estudios previos sugieren que la eficacia de la combinación simultánea de estos dos procesos no da los mismos resultados en términos de la eficacia de la reacción si se tratara del proceso foto-Fenton individual, ya que en el

tratamiento combinado, el Fe^{2+} puede ser adsorbido sobre el catalizador envenenando a este, provocando una disminución en la eficacia de la degradación (8).

Así en este proyecto se propone su aplicación secuencial, aplicando primero la fotocatalisis heterogénea seguida del proceso foto-Fenton solar para así lograr la descontaminación eficaz y económica del agua residual proveniente de una empresa procesadora de cítricos del estado de Nuevo León. Esta secuencia de los procesos se propone debido a que a pesar que en el proceso de fotocatalisis heterogénea se requiere de más tiempo de reacción en comparación con el proceso foto-Fenton, el catalizador se requiere en menor cantidad y es más fácil de recuperar evitando su envenenamiento por la adsorción de Fe^{2+} , facilitando su reutilización. Además, la aplicación del proceso de degradación previa al proceso foto-Fenton disminuye la cantidad de reactivo necesario para llevar a cabo el proceso foto-Fenton, logrando así una descontaminación más eficaz del agua a tratar utilizando una cantidad mínima de reactivos y abaratando el costo del proceso (19; 20).

1.3 Antecedentes

Algunos estudios reportan la aplicación de los procesos de fotocatalisis heterogénea (FH) y foto-Fenton (FF) para degradar pesticidas, utilizando diferentes fuentes de radiación, aplicándolos de manera individual o acoplado a otro proceso de manera simultánea o secuencial, tratando diferentes tipos de agua, algunas fueron muestras reales y en la mayoría de los casos sintéticas.

Tal es el caso de Kitsiou y col. 2008, quienes realizaron la degradación de una disolución de 500 mL conteniendo 50 mg/L del insecticida imidacloprid empleando FF y FH. El proceso FF se llevó a cabo a pH 3.2 con una relación $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 7:200 mg/L durante 120 min mientras que la FH se realizó con 0.5 g/L de TiO_2 en un tiempo de reacción de 240 min. Ambos procesos se llevaron a cabo con una lámpara UV. En este trabajo se concluyó que el uso de TiO_2 -UV fue lento en comparación con FF, pero el uso simultáneo de FH y FF incrementó el porcentaje de degradación (80%) en comparación con la aplicación de los dos procesos de manera individual (26% por FH y 40% por FF) (21).

En el trabajo de Lofrano y col. 2009, se reporta la degradación de catecol en una concentración inicial de 110 mg/L equivalente a un valor de DQO de 170 mg/L, donde compararon de manera individual los procesos de FH, F y FF utilizando una lámpara UV. Los procesos Fenton y Foto-Fenton fueron eficaces para degradar el catecol, sin embargo, la DQO disminuyó 36% con FH, 85% con F y 93% con FF, la FH requiere de mayor tiempo de reacción (4 h) para lograr el mismo porcentaje de degradación que FF (30 min) (22).

González y col. 2014, llevaron a cabo la degradación del herbicida propanil 0.458 mM mediante los procesos de FF y FH; esta última empleando dos catalizadores, TiO_2 Degussa P25 y ECT1023 (TiO_2 sintetizado por el método sol-gel). Para FF se utilizó una relación $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 0.54:4.85 mM a un pH de 3; mientras que para la FH con ambos catalizadores se utilizó 1 g/L y se llevó a cabo a pH 3 y 7. Los autores reportaron que con FF hubo mayor porcentaje de degradación, pero

mineralización baja; adicionalmente, llevaron a cabo secuencialmente, FF y FH sin ajustar el pH ni remover el hierro y evaluaron la toxicidad del medio. Se observó que con FF y FH (TiO₂ P25) se logró en 4 h un efluente con 5% de toxicidad y con FF y FH (ECT1023) se disminuyó la toxicidad hasta 2% en 2 h (23).

Pineda y col. 2013, realizaron la degradación de una disolución de atrazina 35 mg/L a escala piloto en reactores tipo colector parabólico compuesto (CPC) mediante los procesos de FF y FH con luz solar de manera secuencial a un caudal de 45 L/min y un volumen de muestra 40 L. El proceso FF se llevó a cabo a pH 2.8 y con una relación Fe²⁺:H₂O₂ de 1:15 mg/L durante 2 h, posteriormente se ajustó el pH de la disolución a 4.8 para precipitar el Fe²⁺ y se decantó la disolución para ser sometida durante 4 h al proceso de FH con 0.2 g/L de TiO₂-P25 como catalizador. Se determinó que FF mineraliza aproximadamente 50% y que posteriormente, con FH aumentó la mineralización al 68% y se producen efluentes no tóxicos conforme a la norma NMX-AA-110-SCFI-1995; esta norma establece el método biológico para la evaluación de la toxicidad aguda utilizando *Artemia franciscana kellogg*; se considera que un efluente es no tóxico si la movilidad de los crustáceos en la muestra es igual o mayor que en los controles (24).

En otro trabajo presentado por Sanchis y col. 2013, se llevó a cabo la degradación de tres herbicidas; atrazina, alaclor y diuron en concentraciones de 180 mg/L para atrazina y 27 mg/L para alachor y diuron, respectivamente, mediante el proceso combinado Fenton y microbiológico de manera secuencial en dos reactores de 3 L. Para el proceso microbiológico se utilizó como inóculo un lodo activado

proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales de Alcalá de Henares (Madrid). Con Fenton se mineraliza aproximadamente 50% de cada uno de los herbicidas. A pesar de la formación de intermediarios durante el proceso Fenton se aumentó la biodegradabilidad lográndose acoplar con el tratamiento biológico con una disminución del Carbono Orgánico Total (COT) de 80% para alachlor y aproximadamente 60-70% para atrazina y diuron (25).

Santiago y col. 2011, llevaron a cabo la degradación y destoxificación de agua contaminada con los fungicidas tiabendazol y imazalil en concentraciones de 25 - 30 mg/L y 10 - 15 mg/L, respectivamente, los cuales son utilizados en el tratamiento postcosecha de bananas. Para el tratamiento de agua se emplearon los siguientes PAOs: a) FH utilizando 1.0 g/L de TiO_2 , b) FH con 1.0 g/L de TiO_2 que contiene una impureza del 7% de carbón activado, c) F con 6.3 mg/L Fe^{2+} y d) 1.25 mL/L H_2O_2 , y FF con 5.0 mg/L Fe^{2+} y 0.25 mL/L de H_2O_2 . Los experimentos se llevaron a cabo durante 390 min en reactores de 250 mL de capacidad utilizando 4 lámparas UV de 15 watts con un rango de emisión de 300 a 400 nm, con una emisión máxima a 365 nm. La degradación de los fungicidas se siguió por medio de la disminución del COT y la toxicidad se evaluó por medio del porcentaje de inhibición del crecimiento de la planta acuática *Lemma minor*. El proceso FF mostró ser el más eficaz, con una degradación del 99.7% en 30 min, además de que a partir de este tiempo la muestra ya no presento toxicidad, y se alcanzó un porcentaje de mineralización del 47% en 90 min (26).

1.4 Análisis crítico de la literatura

Los trabajos reportados indican que aplicando los procesos combinados de FH y FF para la degradación de herbicidas en medio acuoso, sin embargo, en todos ellos se ha tratado solo muestras sintéticas y en la mayoría de los casos se han empleado lámparas UV como fuente de radiación, lo que implica un costo elevado del proceso. Algunos estudios se han realizado a escala piloto para muestras sintéticas, sin embargo, ninguno reporta el proceso secuencial aplicando inicialmente FH seguido de FF para el tratamiento de pesticidas en efluentes provenientes de una empresa en donde se procesan cítricos, como es el caso de este trabajo.

1.5 Hipótesis

Mediante los tratamientos de FH y FF solar aplicados secuencialmente, se logra la degradación completa de los pesticidas en el agua residual de una empresa procesadora de cítricos, eliminando así la toxicidad del efluente para reusarlo en el proceso.

1.6 Objetivo general

Degradar completamente los pesticidas presentes en el agua residual de una empresa procesadora de cítricos mediante los procesos secuenciales de fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton solar.

1.7 Objetivos específicos

1. Obtener muestras representativas de agua residual del proceso de una empresa procesadora de cítricos del Estado de Nuevo León.
2. Realizar la caracterización fisicoquímica y toxicológica del efluente a tratar.
3. Detectar pesticidas presentes en la muestra por medio de cromatografía de líquidos acoplada a espectroscopia de masas.
4. Establecer las condiciones de operación para el tratamiento del agua residual mediante los procesos de fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton solar de manera individual a nivel laboratorio.
5. Realizar la degradación secuencial mediante los procesos de fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton a nivel laboratorio.
6. Implementar el proceso secuencial en un reactor solar tipo colector parabólico compuesto (CPC)

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales y reactivos

En la Tabla 4 y 5 se describen los reactivos y equipos utilizados para la realización del proyecto de tesis. Los equipos empleados estuvieron disponibles en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental.

Tabla 4. Lista de reactivos.

Reactivo	Marca
TiO ₂ Degussa P25	Aeroxide
H ₂ SO ₄ ACS 98%	J.T. Baker
FeSO ₄ •7H ₂ O ACS 99%	Jalmek
H ₂ O ₂ 30%	CTR
NaOH 98%	Sigma Aldrich
Estándar de conductividad	Thermo Scientific
Buffer pH 4	J.T. Baker
Buffer pH 7	J.T. Baker
Buffer pH 10	J.T. Baker
Bacteria liofilizada <i>Vibrio fischeri</i>	Modernwater
disolución ajuste osmótico	Modernwater
disolución para dilución	Modernwater
Acetonitrilo HPLC 99%	Tedia
Kit de extracción Q.E.R.CH.E.R.S. (MgSO ₄ anhidro, Acetato de Sodio anhidro)	Agilent

Tabla 5. Lista de equipos.

Equipo
Simulador solar Sunset XLS+ Atlas
Analizador de Carbón Orgánico total TOC Shimadzu VCSH
Espectrofotómetro de UV-VIS Cary 50 Varian
Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) serie 1200 acoplado a espectrómetro de masas de cuadrupolo-tiempo de vuelo, 6530A, Agilent Technologies
Potenciómetro portátil Thermo Orion Star A324
Electrodo ROSS Ultra Gel Triode pH/ATC 8107UWMMD
Celda de grafito para conductividad 013010MD Orion
Sonda de Oxígeno Disuelto 08710MD Orion
Placa de calentamiento y agitación C-MAG HS10 IKA
Radiómetro HD 2120.2 Delta OHM
Reactor solar tipo Colector Parabólico Compuesto
Microtox® Deltatox II

2.2 Procedimiento experimental

2.2.1 Muestreo

Se realizó un muestreo sistemático compuesto de agua residual en una empresa procesadora de cítricos en septiembre de 2014 y Enero del 2016, en tres etapas: 1) la etapa del **lavado de fruta con aspersores denominado en lo posterior como AR1** la cual se tomó directamente en donde los cítricos son lavados por

aspersores a través de una banda transportadora; 2) en la etapa del proceso de **concentrado de jugo identificada a continuación como AR2** que corresponde al agua utilizada en el proceso de concentrar el jugo extraído de los cítricos por medio de evaporación en un destilador y **3) en la etapa donde se descarga y se acumula el agua del lavado de fruta en el drenaje denominada como AR3**. Para mayor detalle ver la **Figura 2**, que muestra el diagrama del proceso de producción de la empresa procesadora de cítricos.

Clasificación y lavado de cítricos

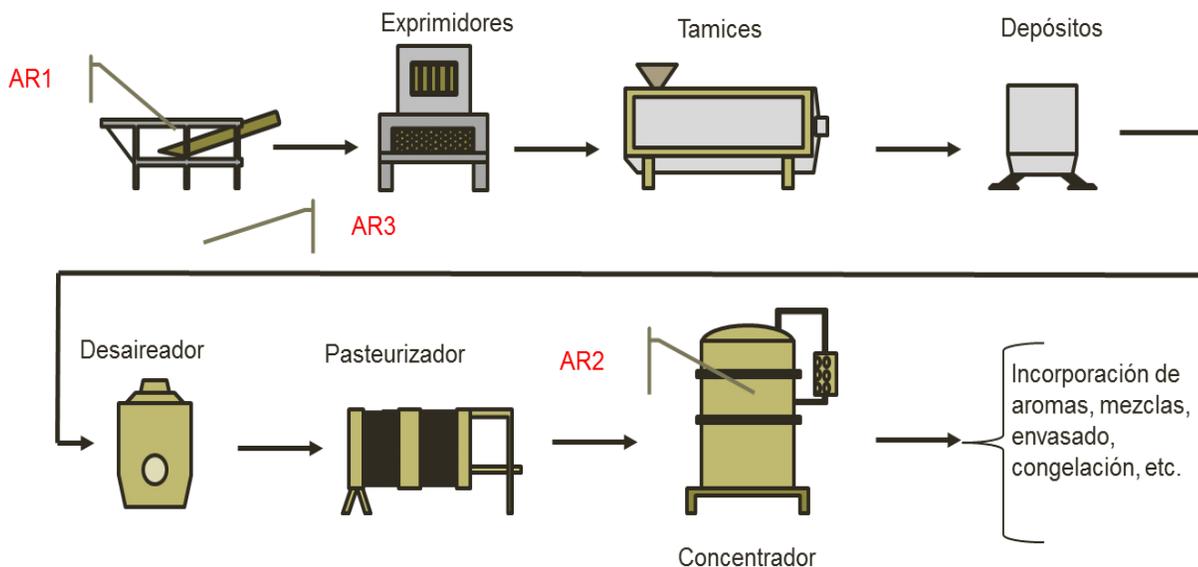


Figura 2. Diagrama del proceso de producción de la empresa procesadora de cítricos.

Las muestras fueron filtradas a través de un papel filtro de 8 μm y se mantuvieron en refrigeración a 4°C previo a su caracterización y análisis.

2.2.2 Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua

Dentro de la normativa mexicana existen una serie de regulaciones sobre la calidad del agua residual, así como los límites de concentración permisibles en ésta, ya sea para su reincorporación a los cuerpos de agua o para ser reutilizadas en servicios públicos o como agua de riego. De aquí la importancia de conocer las características fisicoquímicas del agua residual antes de aplicarle un tratamiento, así como las características que debe de tener al final de acuerdo al uso que se le pretende dar al agua tratada. La norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residual en aguas y bienes nacionales, la NOM-003-SEMARNAT-1997 establece los límites máximos permisibles de contaminantes para aguas residual tratada que se reusen en servicios al público y la NOM- 014-CONAGUA-2003 establece los requisitos para recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada, marcan una concentración máxima permisible de la demanda bioquímica de oxígeno de 30 mg/L (27; 28; 29; 30).

Se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de las muestras donde se determinaron los parámetros de; pH, conductividad, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y carbono orgánico total (COT). Se tomaron alícuotas de 100 mL de cada muestra y se colocaron en vasos de 150 mL de capacidad y se agitaron con un agitador magnético; el pH y conductividad se midieron con un potenciómetro portátil Thermo Orion Star A324. para la determinación de COT se tomaron alícuotas de cada muestra y se colocaron en el

analizador de Carbón Orgánico total COT Shimadzu VCSH. Adicionalmente, se evaluó la toxicidad de las muestras con un equipo Microtox modelo DeltaTox II mientras que la identificación de pesticidas se realizó por cromatografía de fase reversa y utilizando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución serie 1200 acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo con tiempo de vuelo modelo 6530A, ambos marca Agilent Technologies.

2.2.2.1 pH

La medición del pH del agua es muy importante para muchos tipos de muestra. Los valores altos y bajos de pH son tóxicos para organismos acuáticos, ya sea directamente o indirectamente. Es el parámetro más importante utilizado en la evaluación de las propiedades corrosivas de un medio ambiente acuático, NOM-127-SSA1-1994 establece un rango permisible de pH de 6.5-8.5 para agua potable. (10; 31; 30).

Se calibro potenciómetro Thermo Orion Star A324 a tres puntos con buffers de pH 4.00, 7,00 y 10.00. Se tomaron alícuotas de 100 mL por triplicado de cada muestra y se colocaron en vasos de 150 mL de capacidad, se agito cada muestra con un agitador magnético y se midio el pH de cada una.

2.2.2.2 Conductividad

La determinación de conductividad es de gran importancia pues da una idea del grado de salinidad del agua natural, potable, residual, residual tratada, de proceso

o bien del agua para ser usada en el laboratorio en análisis de rutina o para trabajos de investigación (10; 32).

Se calibro la celda de grafito para conductividad 013010MD Orion con un estándar de conductividad de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se tomaron alícuotas de 100 mL por triplicado de cada muestra y se colocaron en vasos de 150 mL de capacidad, se introdujo la celda de conductividad a cada una de las muestras, lavándola con agua bidestilada entre cada lectura, y se anotaron los valores correspondientes de conductividad.

2.2.2.3 Demanda química de oxígeno (DQO)

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. Para su determinación, el método que involucra el uso de dicromato de potasio es preferible sobre procedimientos que utilizan otros oxidantes debido a su mayor potencial redox y su aplicabilidad a una gran variedad de muestras. La demanda química de oxígeno es utilizada a menudo como una medición de contaminantes presentes en agua residual y natural; otras mediciones analíticas relacionadas son la DQO y el COT (10; 9).

los análisis de la demanda química de oxígeno se realizaron en el laboratorio de servicios profesionales de la facultad de ciencias químicas y el procedimiento general de la técnica se muestra en el apéndice 2

2.2.2.4 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅): Es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días. El método se basa en medir el oxígeno consumido por una población microbiana en condiciones en las que se ha inhibido los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno en condiciones que favorecen el desarrollo de los microorganismos. Una de las aplicaciones más amplias de la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno es la medición de cargas de residuos en plantas tratadoras de agua y para evaluar la eficacia de tales tratamientos (10; 8).

los análisis de la demanda bioquímica de oxígeno se realizaron en el laboratorio de servicios profesionales de la facultad de ciencias químicas y el procedimiento general de la técnica se muestra en el apéndice 3

2.2.2.6 Carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico en agua se compone de una variedad de compuestos orgánicos en diversos estados de oxidación. Para determinar la cantidad de carbono ligado orgánicamente, las moléculas orgánicas deben descomponerse a unidades de carbono individuales y se convierten en una única forma molecular que se puede medir cuantitativamente. Los métodos para la medición del carbono orgánico total (COT) utilizan calor y oxígeno, radiación ultravioleta, oxidantes químicos, o combinaciones de estos oxidantes para convertir el carbono orgánico

en dióxido de carbono (CO₂). El CO₂ puede ser medido directamente por un analizador de infrarrojo no dispersivo (10).

Para cada medición de carbono orgánico total se filtró cada muestra a través de un filtro de 0.45 µm y se realizó una dilución 1 a 5 de. Se colocaron 15 mL en viales de vidrio de 16 mL de capacidad. Se precalentó el horno del analizador de carbón orgánico total TOC Shimadzu VCSH a 680°C y se esperó a que las condiciones de operación del equipo se estabilizaran. Se colocaron los viales de las muestras en el automuestreador del equipo junto con tres blancos de agua bidestilada, dos al inicio de la secuencia y uno al final y se corrió la secuencia de análisis.

2.2.3 Toxicidad

Las pruebas de toxicidad, bioensayo o ensayos biológicos, son empleadas para evaluar los efectos que un contaminante o mezcla de ellos es capaz de causar en los organismos de prueba expuestos a diferentes dosis (medidas como serie de diluciones de la muestra de prueba). Es importante que los efectos tengan un significado ecológico bien definido. Por ello la muerte y la afectación sobre las funciones biológicas fundamentales, tales como la reproducción y el crecimiento, son las más empleadas ya que son las que inciden de manera más relevante sobre el desempeño de las comunidades acuáticas (33; 34).

Una prueba de toxicidad típica involucra un agente tóxico con el que se prepara una serie de diluciones y organismos de prueba, los cuales se exponen a las diluciones mencionadas. Después de un periodo de exposición, los efectos son medidos y/o cuantificados, posteriormente tabulados y graficados para lograr la construcción de una curva que relaciona la dosis con el efecto observado, también se obtiene la ecuación de la curva y con ella se calcula el valor de la dosis que promoverá la mortalidad o el efecto esperado en un 50% de la población de los organismos (33; 34).

El análisis de toxicidad por medio del sistema Microtox con la bacteria marina luminiscente *Vibrio fischeri* ha sido ampliamente utilizado en los últimos años para ensayos de ecotoxicidad, ya que es un método rápido, sencillo, fácil de estandarizar y con una alta sensibilidad para una gran variedad de contaminantes (33; 35), La prueba se lleva a cabo a partir del empleo de un inóculo de aproximadamente 1×10^6 unidades formadoras de colonias de la bacteria. Los organismos son expuestos a una serie de cuatro diluciones secuenciales preparadas con la muestra y la adición de NaCl al 22% para el ajuste osmótico del organismo. Para la determinación de la concentración efectiva media (EC_{50}) del tóxico de referencia se emplean cuatro diluciones y en paralelo se lleva un control negativo (33).

Las muestras inoculadas son incubadas a $15^{\circ}C$ y posteriormente con ayuda del luminómetro integrado al Microtox (Mod 500), se efectúa la medición de la emisión de luz después de 5 y 15 min de exposición. Cualquier cambio significativo de la

emisión de luz respecto al control se considera indicativo de la acción de agentes tóxicos presentes en la muestra (33; 34).

Para evaluar el efecto de agentes tóxicos es empleado con regularidad el concepto de *concentración letal* (CL₅₀) o concentración efectiva (EC₅₀) media, que indica la concentración de la muestra en que se produce una mortandad del 50% de los organismos expuestos, este nivel de daño respuesta, es considerado como el más significativo para ser extrapolado a una población. Una vez conocido el valor de toxicidad de la muestra del efluente, es posible estimar la contribución de carga tóxica de cada efluente vertido en el cuerpo receptor (33; 34).

Los valores de la toxicidad aguda expresan una relación inversa, es decir, a menor valor, mayor es la toxicidad del efluente. Con fines de manejo de la información, estos valores son transformados en unidades de toxicidad (UT) utilizando la siguiente fórmula.

$$UT = 100/EC_{50} \text{ o } LC_{50} \quad (\text{Ec.18})$$

De esta forma, cuanto mayor sea el valor de UT, también será mayor la toxicidad (33; 34; 36).

La parte más importante del control de efluentes es la protección del medio acuático. En este sentido los resultados de las pruebas de toxicidad de un efluente pueden ser utilizados para evaluar su impacto en un cuerpo receptor. Esto se

logra al comparar la concentración del efecto tóxico (EC_{50}) con la concentración del efluente encontrada en el cuerpo receptor (33; 34).

Con este fin pueden ser aplicados dos conceptos descritos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés). El criterio de concentración máxima (CCM) para efectos de toxicidad aguda y el criterio de concentración continua (CCC) empleado para efectos de concentración crónica. De acuerdo con la EPA el valor de CCM no debe de exceder más de 0.3 unidades de toxicidad (UT) (36).

Para llevar a cabo las mediciones de toxicidad, se encendió el equipo Microtox Deltatox II y se ajustó el baño de temperatura a 15 °C, se colocaron 11 celdillas y se colocaron en la gradilla, 5 celdillas se colocaron en la hilera A, de A1 a A5, 5 en la hilera B, de B1 a B5 y la última celdilla en el pocillo de incubación.

Se colocaron 5 celdillas en la gradilla en la fila correspondiente a A y esta se colocó en el baño de temperatura, se tomaron 2000 μ L de muestra con una micropipeta y se colocaron en la celdilla A5, se agregaron 200 μ L de solución de ajuste osmótico y se mezcló 10 veces con la micropipeta.

Se agregaron 1000 μ L de agua de dilución en las celdillas A1 a la A4. Se traspasaron 1000 μ L de la celdilla A5 a la A4 y se mezcló 10 veces con la micropipeta, de igual manera se traspasaron 1000 μ L de la celdilla A4 a la A3, y 1000 μ L de la A3 a la A2, por último, se descartaron 1000 μ L de la celdilla A2, la celdilla A1 se utilizó como control y solo contiene 1000 μ L de solución de dilución.

Se reconstituyeron dos viales de la bacteria en 1500 μL de diluyente cada uno y se mezclaron en agitación y se vació el contenido de los viales en la celdilla de incubación. Se incubó por 15 min y se tomaron 500 μL y se colocaron en las celdillas B1 a B5.

Transcurridos 15 min de incubación se midió la emisión de luz de la bacteria. Se tomó la lectura de las celdillas B1 a B5, después se traspasaron 500 μL de la celdilla A1 a B1, A2 a B2 y así sucesivamente, se dejó transcurrir 5 min y se volvieron a leer las celdillas B1 a B5, finalmente se dejaron transcurrir 15 min y se volvieron a leer las muestras (33).

2.2.4 Determinación de pesticidas

Para determinar los pesticidas presentes en las muestras de agua se utilizó cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas, para lo cual, primero se llevó a cabo el pretratamiento de la muestra que consistió en el empleo del procedimiento Q.E.C.H.E.R.S. (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) que simplifica el análisis de múltiples residuos de plaguicidas (37). En el procedimiento Q.E.C.H.E.R.S. se realizan varias etapas analíticas simples, y por lo tanto, es rápido, fácil de realizar y poco susceptible a errores experimentales. Ofrece altos porcentajes de recuperación para un gran número de plaguicidas que pertenecen a diferentes clases y que por tanto presentan diferentes propiedades. El extracto final, al ser disuelto en un disolvente polar (acetonitrilo), da gran flexibilidad para la selección de la técnica instrumental de análisis (37).

Se colocaron 10 mL de muestra y 10 mL de acetonitrilo en tubos de 50 mL, se agitaron vigorosamente por 1 min. Posteriormente, se agregaron 6 g de $MgSO_4$, 1.5 g de acetato sodio anhidro a cada tubo, y se agitó nuevamente por 1 min. Los tubos se centrifugaron a 3000 rpm por 5 min, se tomaron 5 mL de la fase orgánica y se colocaron en tubos que contienen 750 mg de $MgSO_4$ y 125 mg de C18 y se agitaron por 1 min, después se centrifugaron a 3000 rpm por 5 min y finalmente se tomaron 2 mL de cada tubo y se colocaron en viales para posteriormente ser analizados por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas.

2.2.4.1 Análisis por cromatografía de líquidos acoplada a espectroscopia de masas (LC-MS)

En la última década se ha empleado la cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a espectrometría de masas para la determinación múltiple de residuos de contaminantes orgánicos en agua e identificación de compuestos a bajas concentraciones (ng/L) (37; 38). El espectrómetro de masas es un detector altamente sofisticado y computarizado, que básicamente consiste en cinco etapas: introducción de muestras, ionización, análisis de masas, detección de iones, y manejo de datos. (38).

La cromatografía de líquidos es una técnica de separación física en el que los componentes a separar se distribuyen de manera selectiva entre dos fases inmiscibles: una fase móvil fluye a través de un lecho de fase estacionaria (37; 38).

El proceso cromatográfico se produce como resultado de los repetidos pasos de sorción / desorción durante el movimiento de los analitos a lo largo de la fase estacionaria. La separación se debe a las diferencias en los coeficientes de distribución de los analitos individuales en la muestra (38). Durante la separación, los analitos pasan al detector, en este caso un espectrómetro de masas, donde estos son ionizados y son fragmentados por medio de colisiones, estos fragmentos son separados de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) con ayuda de un analizador de masas. (cuádrupolo, o tiempo de vuelo). El espectro de masas resultante es un gráfico de la abundancia (relativa) de los iones generados como una función de la m/z . Esta técnica presenta una excelente selectividad, que es de suma importancia en el análisis cuantitativo de trazas de contaminantes orgánicos (38).

Para el análisis de los pesticidas se utilizó un cromatógrafo de líquidos serie 1200 acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo con tiempo de vuelo modelo 6530A, marca Agilent Technologies con una columna de fase reversa Zorbax Eclipse Plus C18 2,1 x 100 mm, marca Agilen Technologies. Este análisis se realizó en el Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ) unidad noreste. Cuyas instalaciones se encuentran ubicadas en el Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT) en Apodaca Nuevo León. El equipo operó con modo de adquisición "full scan" con un rango de adquisición de 100 a 1000 m/z en polaridad positiva (Tabla 7).

Tabla 6. Condiciones cromatográficas para la determinación de los pesticidas por LC-MS.

Fuente de ionización:	Electrospray Agilent JetStream
Gas de evaporación:	N ₂ a 325 °C y 12 L/min
Presión de nebulizador	40 psi
Gas de funda	N ₂ a 300 °C y 10 L/min
Fragmentador	150 V
Espumadera	65 V
Radiofrecuencia de octapolo	750 V
Modo de adquisición	Full Scan
Rango de adquisición	100 - 1000 m/z
Voltaje de capilar	4000 V
Voltaje de boquilla	0 V
Polaridad	Positiva
Flujo	0.3 mL/min

Se utilizó formiato de amonio 10 mM con 0.01% de ácido fórmico en agua como la **fase móvil A** y formiato de amonio 10 mM con 0.01% de ácido fórmico en metanol como la **fase móvil B** y se aplicó el gradiente que se indica en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Gradiente de elución para el análisis de los pesticidas por LC-MS.

Tiempo	% Fase Móvil B
0	20
0.25	20
7.75	100
10.0	100
10.1	20
18.0	20

2.2.5 Experimentos de degradación

Se llevaron a cabo los experimentos de degradación preliminares a nivel laboratorio para los procesos de fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton, se evaluaron tres cantidades de catalizador para FH y en el caso de FF se evaluaron tres relaciones de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, los experimentos se llevaron a cabo por duplicado durante 3 h en un simulador solar marca Atlas modelo Suntest XLS+, registrando la radiación acumulada aplicada (Q , kJ/m^2). Con el fin de extrapolar a escala semi-piloto los experimentos llevados a cabo a nivel laboratorio se evaluó el grado de degradación mediante espectrofotometría UV-Vis (en el caso del proceso FH) y el grado de mineralización mediante el análisis de COT para FH y FF. Se empleó análisis de varianza (ANOVA) de un solo factor para determinar las mejores condiciones para cada proceso de manera individual.

Lo anterior con el fin de determinar las mejores condiciones para cada uno de los procesos y utilizar estas en el proceso secuencial a nivel laboratorio y

posteriormente a escala semi piloto en un reactor tipo colector parabólico compuesto (CPC).

2.2.5.1 Fotocatálisis heterogénea

Los experimentos de degradación se llevaron a cabo a nivel laboratorio por duplicado durante 3 h en un simulador solar marca Atlas modelo Suntest XLS+ utilizando como catalizador TiO_2 Degussa P25 (Área superficial de 35 a 65 m^2/g), se trataron 250 mL de muestra y se evaluaron tres cantidades de catalizador; 0.5, 1.0 y 1.5 g/L.

Se tomó una alícuota al tiempo inicial (t_0), se añadió la cantidad de catalizador correspondiente a cada experimento, bajo agitación magnética en la obscuridad durante un periodo de 30 min, se encendió el simulador solar y posteriormente se tomaron alícuotas nuevamente cada 30 min registrando la variación del espectro de absorción UV-Vis de las muestras y se evaluó la disminución de COT en función del tiempo. Así mismo se midió la radiación acumulada durante las 3 h de duración de cada experimento.

Se tomaron alícuotas de 5 mL en los tiempos mencionados anteriormente y se filtraron a través de un filtro de 0.45 μm , se diluyeron 3 mL hasta obtener un volumen de 15 mL. se realizaron las mediciones en el espectrofotómetro UV-Vis Varian modelo Cary 50 y se determinó el COT en un analizador de COT Shimadzu VCSH.

2.2.5.2 Foto-Fenton solar

Los experimentos de degradación aplicando el proceso FF, se llevaron a cabo a nivel laboratorio por duplicado durante 3 h en el mismo simulador solar, utilizando, 250 mL de muestra y evaluando 3 relaciones molares de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$; 1:40, 1:60, y 1:80 mM. Se ajustó el pH de cada muestra a un valor cercano a 3 ($\text{pH}\approx 3$), y se tomó una alícuota al tiempo inicial (t_0). Posteriormente, se adicionaron 2.5 mL de una disolución 100 mM de Fe^{2+} obteniendo una concentración final de 1 mM de Fe^{2+} y se añadieron las cantidades de H_2O_2 correspondientes según el diseño de experimentos, se tomaron alícuotas cada 10 min durante los primeros 30 min del proceso y posteriormente cada 30 min; se determinó la variación de COT y se midió la radiación acumulada durante las 3 h de cada experimento.

Se tomaron alícuotas de 5 mL en los tiempos mencionados anteriormente, se neutralizó ($\text{pH}\approx 7$) con NaOH al 10% y se filtraron a través de un filtro de 0.45 μm , se diluyeron 3 mL hasta obtener un volumen de 15 mL y se determinó el COT en un analizador de COT Shimadzu VCSH.

2.2.5.3 Proceso secuencial FH-FF

Se utilizó análisis de varianza de un solo factor para determinar las mejores condiciones de degradación para cada proceso individual, con estas condiciones se llevó a cabo el proceso secuencial utilizando 250 mL de muestra, iniciando con FH seguido de FF, cada uno por 3 h para un total de 6 h de tratamiento.

2.2.5.4 Proceso secuencial FH + FF a nivel semi-piloto en reactor colector parabólico compuesto.

El reactor colector parabólico compuesto (CPC) fue desarrollado en los años 60 con el fin de concentrar la radiación solar en un dispositivo estático. Toda la luz reflejada por un CPC es distribuida alrededor del receptor tubular haciendo uso eficaz tanto de la radiación solar directa y difusa (figura 3) (13).

Para el proceso secuencial a nivel semi piloto se utilizaron las condiciones para los procesos FH y FF obtenidas a nivel laboratorio. Se trataron 13 L de muestra AR3, iniciando con FH y posteriormente FF, debido a la variabilidad de la intensidad de la luz solar durante el día, la duración del experimento se determinó en base a la radiación acumulada (Q) obtenida para cada proceso a nivel laboratorio.



Figura 3. Reactor colector parabólico compuesto (CPC).

En el simulador solar una radiación acumulada de 150 kJ/m² equivalen aproximadamente a 3 h de reacción, sin embargo, al momento de llevar a cabo el proceso secuencial FH-FF a nivel semi piloto con luz solar natural el tiempo necesario para acumular 150 kJ/m² puede diferir por la variación de las condiciones atmosféricas.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica

En la **Tabla 8** se muestran los valores obtenidos de la caracterización fisicoquímica de las 3 muestras de agua residual. En ésta tabla se observa que los valores de DBO de estas muestras no cumplen con los límites máximos permisibles establecidos (<30 mg/L) por las normas oficiales para agua residual tratada que son reutilizadas en servicios al público (27; 28), además de contener una carga elevada de COT por encima del valor recomendado por la NOM-014-CONAGUA-2003 (<10 mg/L) que establece requisitos para recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada (39).

Tabla 8. Caracterización fisicoquímica de las muestras.

Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	COT (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ /DQO
AR1	7.2	870.7	75.2	58.3	133	0.43
AR2	3.4	189.3	236.5	636.5	901	0.71
AR3	4.75	482.7	442.9	1307	2708	0.48

Se calculó la relación DBO₅/DQO, como ya se mencionó anteriormente, un valor superior a 0.5 es considerado como indicador de biodegradabilidad aceptable, este criterio indica que la muestra AR2 es biodegradable a pesar del valor alto de COT, contrario a las muestras AR1 y AR3, las cuales tienen una relación DBO₅/DQO por debajo de 0.5, esto nos da un indicio de la presencia de compuestos recalcitrantes.

Otro de los parámetros fisicoquímicos a considerar para el tratamiento de efluentes industriales o domésticos por medio de FH es el contenido de sales presentes en el efluente, entre las cuales se encuentran las que contienen los siguientes iones; Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Br⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, CO₃²⁻, NO₃⁻, ya que se tiene reportado que estos iones son capaces de secuestrar los pares electrón/hueco foto-generados, como se muestra en las ecuaciones 19 -21 inhibiendo así el proceso fotocatalítico (40).





La presencia de sales está estrechamente relacionada con la conductividad (10), como se puede observar en la **Tabla 8** las muestras presentan una conductividad de 870.7 $\mu\text{s/cm}$ para AR1, 189.3 $\mu\text{s/cm}$ para AR2 y 482.7 $\mu\text{s/cm}$ para AR3, estos valores pueden explicar las diferencias entre los tratamientos de las muestras AR2 y AR3, las cuales se describen en la sección **3.5**.

Inicialmente no fue posible cuantificar la toxicidad y el contenido de herbicidas presentes en las muestras por la disponibilidad de los instrumentos, por lo cual primero se seleccionó la muestra AR2 para realizar los experimentos de degradación a nivel laboratorio, debido a sus valores intermedios de COT, DQO y DBO₅ en comparación con las otras muestras.

3.2 Fotocatálisis heterogénea solar

Se realizaron los experimentos de degradación a nivel laboratorio con la muestra AR2, se siguió la degradación de la materia orgánica presente en la muestra por medio de espectrofotometría UV-Vis (**Figura 4**) y el grado de mineralización se evaluó en base a la disminución de COT (**Figura 5**).

Debido al desconocimiento de las sustancias orgánicas que contribuyen al alto contenido de COT en la muestra, se registró el espectro de absorción UV-Vis de ésta y se evaluó en principio la eficacia del tratamiento mediante la variación del espectro de absorción y la disminución del COT.

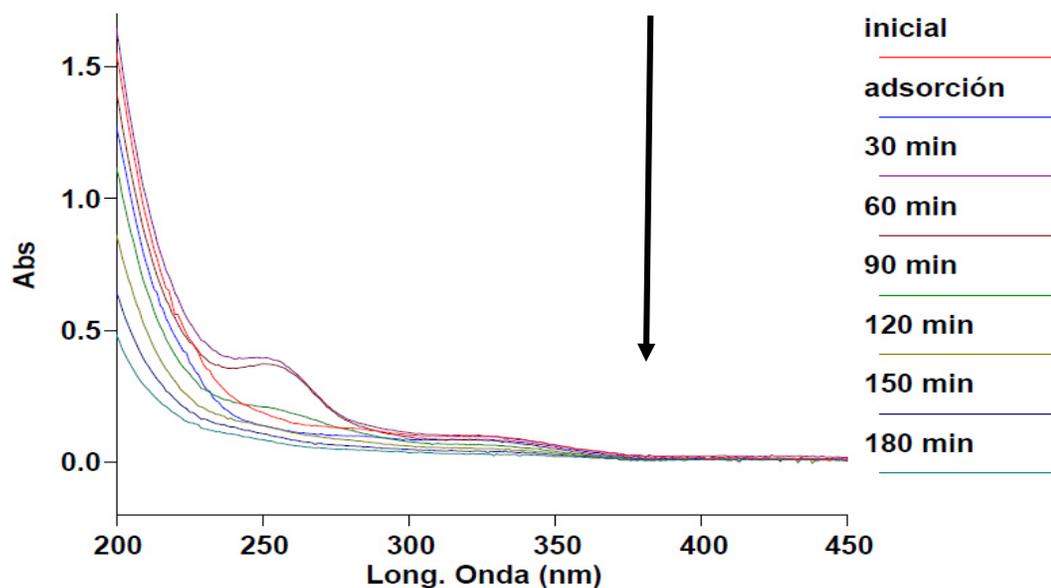


Figura 4. Variación del espectro UV-Vis durante el tratamiento de la muestra AR2 por FH.

Como se puede apreciar en la **Figura 4**, el espectro de absorción de AR2 muestra una banda de absorción en un rango de longitud de onda de 240 – 280 nm, la absorbancia en este rango corresponde a transiciones $\pi - \pi^*$, que corresponden a compuestos alifáticos insaturados y a compuestos aromáticos (41). La intensidad de estas bandas disminuye conforme transcurre el tiempo de reacción indicando

que el tratamiento por FH degrada los compuestos con dobles enlaces y grupos aromáticos presentes en la muestra a compuestos alifáticos.

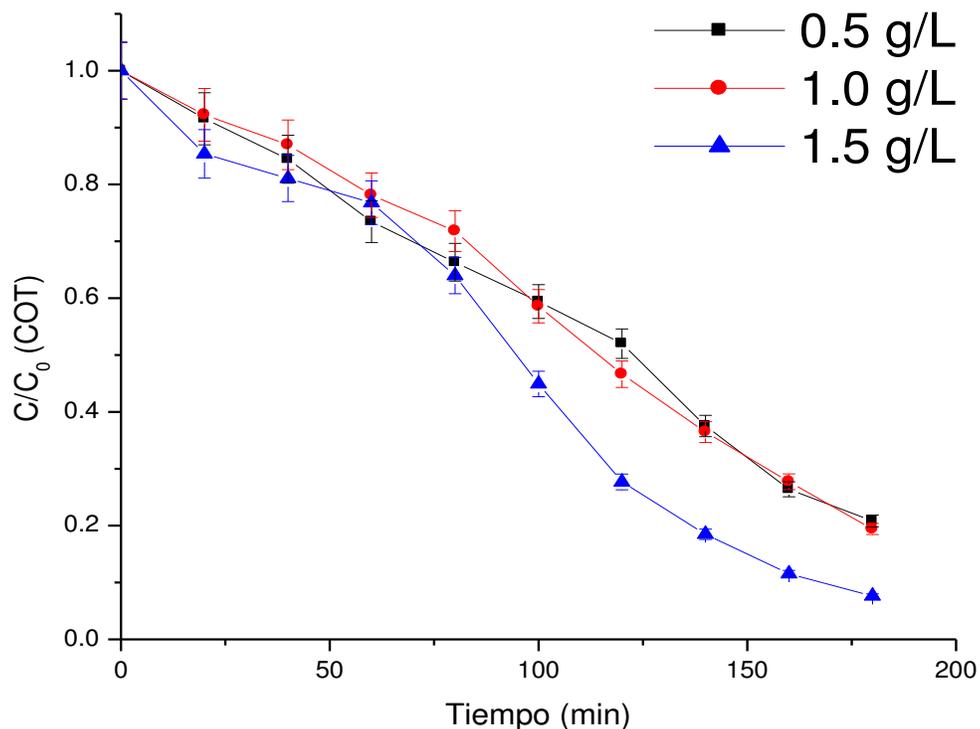


Figura 5. Abatimiento de COT durante la degradación de AR2 mediante el proceso de FH.

Como se observa en la **Figura 5**, después de 3h de tratamiento por FH en el simulador solar, con 0.5 y 1.0 g/L de TiO_2 se obtuvo un porcentaje de mineralización de 80 y 81 %, respectivamente mientras que para 1.5 g/L se obtuvo un 93% de mineralización, aplicando una radiación acumulada (Q) promedio de

154.3 kJ/m². En FH es importante determinar la cantidad de catalizador, ya que el TiO₂ es utilizado en forma de suspensión, por lo tanto, el grado de mineralización depende de la cantidad del catalizador empleada. Este grado de mineralización aumenta entre mayor sea la cantidad del catalizador hasta alcanzar un valor límite, en este punto la superficie de las partículas del catalizador se encuentra totalmente iluminadas y un exceso de catalizador interrumpe el paso de la luz al seno de la disolución, aumentando la turbidez y disminuyendo la eficacia del proceso (13).

Para evaluar la eficacia de las tres cantidades de catalizador, se ajustaron las cinéticas de mineralización al modelo de Langmuir–Hinshelwood el cual ajusta los resultados experimentales a una expresión de pseudo-primer orden (Ec. 22) (42; 43; 44).

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap} t \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde:

Ln es el logaritmo natural

C₀ es la concentración inicial

C es la concentración d COT en el tiempo t

k_{ap} es la constante de velocidad aparente

t es el tiempo de reacción

Se calcularon las constantes de velocidad aparente de mineralización para cada una de las tres condiciones y sus réplicas, obteniendo coeficientes de correlación lineal entre 0.94 y 0.98 indicando el buen ajuste de los datos experimentales al modelo cinético (**Tabla 9**).

Tabla 9. Constantes de velocidad aparente de mineralización para el proceso de FH con diferentes cantidades de catalizador durante 3 h por duplicado.

Catalizador (g/L)	k_{app} (min^{-1})
0.5	8.51×10^{-3}
1.0	8.87×10^{-3}
1.5	14.55×10^{-3}

De acuerdo al valor obtenido de k_{app} se observa que la velocidad de la reacción de mineralización de los contaminantes es muy similar cuando se emplean las cantidades de 0.5 y 1.0 g/L de TiO_2 , sin embargo, con 1.5 g/L la k_{app} obtenida indica que con esta cantidad de catalizador el proceso ocurre más rápidamente. Con el fin de determinar estadísticamente las diferencias significativas entre las tres condiciones de tratamiento y así elegir la cantidad de catalizador más

adecuada para ser empleada en el tratamiento secuencial, se aplicó la prueba ANOVA de un factor (**Tabla 10**).

Tabla 10. Análisis de varianza de las constantes de velocidad aparente de mineralización para FH.

ANÁLISIS DE VARIANZA AR2						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Cantidad de catalizador	4.58×10^{-5}	2	2.29×10^{-5}	26.8887	0.0121	9.5521
Réplicas	2.55×10^{-6}	3	8.52×10^{-7}			
Total	4.3×10^{-5}	5				

En la **Tabla 10** se observa que el valor de F calculada es mayor que el valor de F crítica, por lo tanto, existe diferencia significativa en la cantidad de catalizador empleada para FH. En base a esto la cantidad de 1.5 g/L de TiO₂ es la más adecuada para ser utilizada.

3.4 Foto-Fenton solar

De igual manera que para FH, se realizaron los experimentos de degradación a nivel laboratorio con el sistema FF.

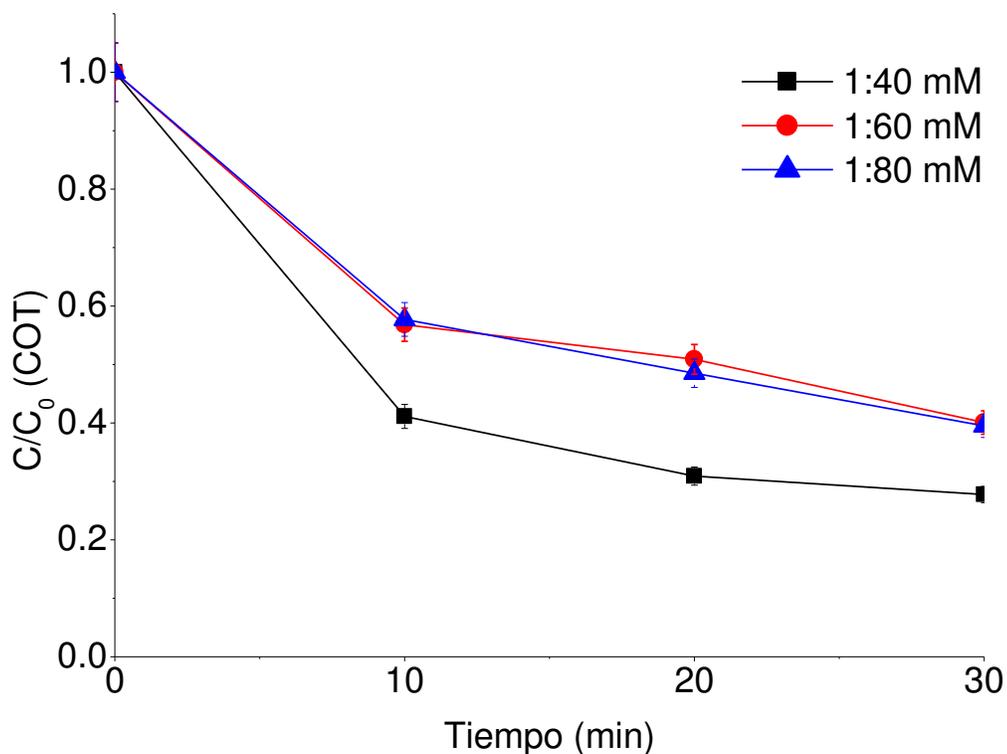


Figura 6. Abatimiento de COT durante la degradación de AR2 mediante el proceso FF usando tres diferentes relaciones de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$.

Como se observa en la **Figura 6**, después de 3h de tratamiento en el simulador solar con las diferentes relaciones de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$; 1:40, 1:60 y 1:80 mM, se

alcanzaron porcentajes de mineralización del 83, 77 y 87%, respectivamente, se midió una radiación acumulada (Q) promedio de 162.7 kJ/m², también se observa en los tres tratamientos que el abatimiento del COT es mayor durante los primeros 30 min de reacción donde se observó que el grado de mineralización en la relación Fe²⁺:H₂O₂ 1:40 mM es mayor (72%) durante este tiempo en comparación con la relaciones 1:60 y 1:80 mM (60 y 61%, respectivamente).

Se calcularon las constantes de velocidad aparente de mineralización para cada una de las tres condiciones (experimentos por duplicado) (**Tabla 11**) a 30 min de reacción. El ajuste de los datos experimentales a un modelo de pseudo-primer orden dio coeficientes de correlación entre 0.92 y 0.95.

Tabla 11. Constantes de velocidad de mineralización aparente para el proceso de FF con diferentes relaciones mM de Fe²⁺:H₂O₂ durante 30 min por duplicado.

Relación Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ (mM)	k _{app} (min ⁻¹)
1:40	3.86x10 ⁻²
1:60	3.05x10 ⁻²
1:80	2.94x10 ⁻²

Una vez calculadas las constantes de velocidad para cada relación Fe²⁺:H₂O₂ mM se realizó la prueba ANOVA (**Tabla 12**) para determinar si existen diferencias significativas entre las relaciones Fe²⁺:H₂O₂ mM utilizadas en el tratamiento.

Tabla 12. Análisis de varianza de las constantes de velocidad de mineralización para FF.

ANÁLISIS DE VARIANZA
AR2

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Relación Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	1.49x10 ⁻⁴	2	7.45x10 ⁻⁵	25.64	0.01300	9.5521
Réplicas	8.72x10 ⁻⁶	3	2.91x10 ⁻⁶			
Total	1.58x10 ⁻⁴	5				

En la **Tabla 13** se observa que existe diferencia entre las relaciones de Fe²⁺:H₂O₂ empleadas en FF. Encontrando que la relación 1:40 mM es la más adecuada para ser utilizada en el proceso secuencial ya que se obtiene mayor grado de mineralización durante los primeros 30 min de tratamiento con menor consumo de H₂O₂.

Los procesos de FH y FF aplicados de manera individual son eficaces para el tratamiento de la muestra AR2, se determinó que para el caso de FH con la cantidad de 1.5 g/L se alcanza un mayor grado de mineralización, siendo esta una cantidad mayor a la reportada en trabajos previos los cuales reportan cantidades menores a 1.0 g/L para la degradación de pesticidas. Sin embargo hay que considerar que en estos trabajos se tratan aguas con cargas de COT menores a 50 mg/L en comparación con la muestra AR2 la cual presenta una carga de COT

más elevada (**Tabla 8**) (22; 23; 24). En el caso de FF la relación $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:40 mM fue la más eficaz utilizando la menor cantidad de H_2O_2 , esto no solo es una ventaja en cuanto a consumo de reactivos, ya que se ha reportado que un exceso de H_2O_2 es capaz de secuestrar los radicales HO^\bullet generados, disminuyendo así la eficacia del proceso (13).

Por otra parte, al comparar los valores de las K obtenidas en el tratamiento por FH contra las obtenidas por FF se observa que FF es más rápido ($3.86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), sin embargo, después de 30 min la velocidad de la reacción disminuye drásticamente debido a que se consume la mayoría del H_2O_2 . En el caso de FH a pesar de que la reacción ocurre a una menor velocidad ($14.55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) la generación de los pares e^-/h^+ es continua durante la duración del experimento, por lo que en la sección **3.5** se llevó a cabo el proceso FH por 6 h para evaluar si con más tiempo era posible obtener un mayor porcentaje de mineralización.

3.5 Proceso secuencial FH-FF solar

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, el proceso secuencial FH-FF se realizó utilizando 1.5 g/L de TiO_2 y una relación $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:40 mM. Se aplicó primero FH durante 3 h, después se filtró la solución obtenida para retirar el catalizador, se ajustó el pH a 3 y se aplicó el proceso FF a esta solución durante otras 3 h, dando un tiempo total de tratamiento de 6 h. El seguimiento del abatimiento del COT para las etapas de FH y FF se realizó de igual manera que en los procesos individuales, se registró la radiación acumulada (Q) en el proceso

secuencial, resultando una Q de 315.5 kJ/m². Para efectos comparativos se realizaron las pruebas control de fotólisis y el proceso Fenton sin luz.

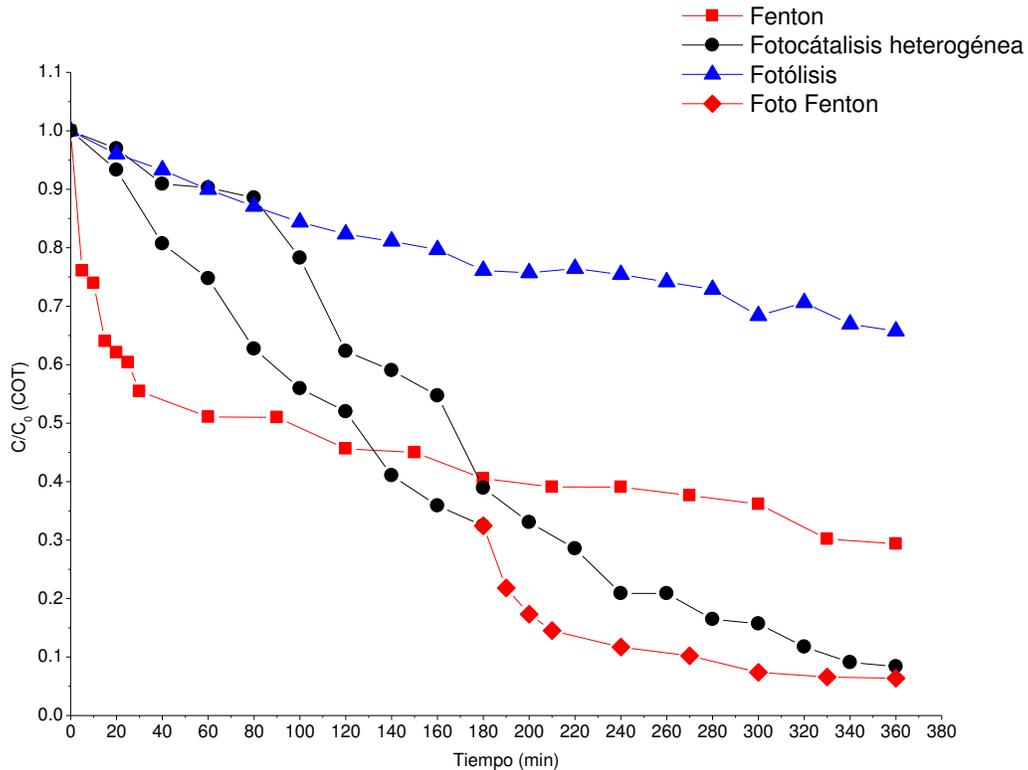


Figura 7. Abatimiento de COT durante la degradación de la muestra AR2 mediante los procesos; FH+FF, FH, FF, Fenton y fotólisis.

Como se observa en la **Figura 7**, con el tratamiento secuencial FH + FF se alcanzan porcentajes de mineralización de 88% y 94% en 4 y 6 h, respectivamente. Con los experimentos control de fotólisis y Fenton se obtuvo 26 y 61% de mineralización en 4 h de reacción, y 35 y 70% en 6 h. En el proceso secuencial, la etapa de FH contribuye con un 70% de mineralización mientras que

la etapa de FF solo aporta un 20%. Con fines comparativos se realizó el proceso de FH durante 6h logrando 92 % de mineralización, equiparable con el proceso secuencial FH+FF, lo que indica que realizar el proceso de FH por un periodo de tiempo más prolongado es suficiente para tratar la muestra AR2.

A pesar de que el proceso de FH es lento, este solo requiere del uso de TiO_2 que es un material económico, fácil de recuperar y puede ser reutilizado nuevamente en el tratamiento; esto resulta ventajoso ya que se puede utilizar solamente el proceso de FH para tratar agua residual con las características de la muestra AR2 sin la necesidad de añadir Fe^{2+} , H_2O_2 u otro reactivo, lo que conlleva una disminución considerable de costos.

3.6 Evaluación de la toxicidad durante el proceso secuencial a nivel laboratorio

De la muestra AR2 se midió la EC_{50} inicial y la EC_{50} al finalizar los tratamientos de FH, FF, y FH+FF llevados a cabo a nivel laboratorio bajo las condiciones óptimas del proceso. Con estos valores de EC_{50} se determinaron las UT final para cada tratamiento y se relacionó con su grado de mineralización (**Tabla 13**).

Tabla 13. Resultados de toxicidad de la muestra AR2.

Muestras	pH	Toxicidad EC ₅₀ (mg/L) 15 min	Mineralización (%)	UT
Inicial	3.3	12.4	-	8.1
FH (3h)	4.5	28.9	39.5	3.5
FH (6h)	4.5	bioluminiscencia del 100%	94	<0.3
FF (3h)	6.8	bioluminiscencia del 100%	65.2	<0.3
FH+FF (6)	6.8	bioluminiscencia del 100%	93	<0.3

La muestra AR2 presentó un valor inicial de 8.1 UT. Con el proceso de FH después de 3 h de tratamiento obteniendo 39% de mineralización se registró un valor de 3.5 UTL de toxicidad el cual sobrepasa el valor máximo establecido por la EPA (0.3 UTL) y por lo tanto sigue siendo tóxica (36).

En el caso de FF después de 3 h de tratamiento, se obtuvo una mineralización del 65% y se registraron valores de toxicidad < 0.3 UTL 65% se obtuvieron valores <0.3 UTL, por lo cual la muestra de agua tratada ya no es tóxica y puede ser reutilizada en el proceso de producción de la planta procesadora de cítricos. (36)

De igual manera en el proceso secuencial FH+FF se obtuvieron valores de UTL menores al límite establecido con un grado de mineralización de 93% después de 6 h de tratamiento. A partir de estos resultados se encontró que cuando el grado de mineralización es mayor al 60%, la toxicidad del efluente se reduce y el efluente puede considerarse no tóxico (36). Este resultado es concordante con otros trabajos los cuales han reportado que al alcanzar porcentajes de

mineralización mayores al 50% la toxicidad disminuye debido a la degradación de las sustancias y de sus intermediarios. (24; 25; 26).

3.7 Proceso secuencial FH-FF solar a nivel semi piloto en un reactor tipo

CPC

Una vez optimizado los procesos de FH, FF y el tratamiento secuencial FH+FF, se evaluó la viabilidad de su aplicación en la muestra de agua AR3 cuyas características se muestran en la tabla **Tabla 14**.

Tabla 14. Características fisicoquímicas de la muestra AR3

Muestra	pH	Conductividad (µs/cm)	COT (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ /DQO
AR3	4.75	482.7	442.9	1307	2708	0.48

En el caso de esta muestra AR3, se observó (**Figura 8**) que con el proceso de FH se obtuvo 16% de mineralización en 3 h aumentando a 43% en 6 h. Mientras que en el caso de FF individual se alcanzó un porcentaje de mineralización del 59% de mineralización, posteriormente se mantuvo casi constante hasta las 3 horas que se detuvo el experimento, lo que indica que ya no es posible alcanzar mayor porcentaje de degradación, sin embargo, con el proceso secuencial se incrementa el porcentaje de mineralización a 74% en 6 h de tratamiento debido a la contribución del proceso de FH.

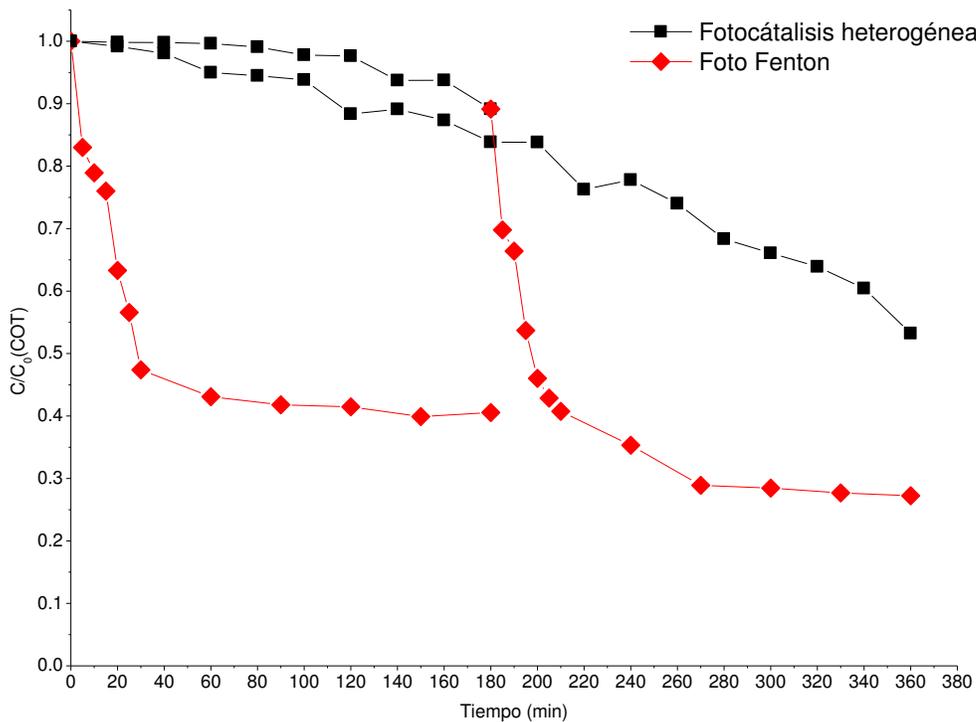


Figura 8. Abatimiento de COT durante la degradación de la muestra AR3 mediante los procesos; FH+FF, FH y FF.

En el tratamiento secuencial de AR3 el proceso de FH solo aporta una mineralización del 16% en 3 h y el proceso FF contribuye con aproximadamente 50 % a la mineralización para un tiempo final de 6 h.

Este comportamiento puede explicarse debido a la baja biodegradabilidad de la muestra dada por la relación DBO/DQO reportada en la **Tabla 9**, y a la elevada conductividad que indica un alto contenido de sales presentes en la muestra.

Como ya se mencionó en la sección 3.1, la presencia en el medio de diversos iones inorgánicos es capaz de inhibir el proceso fotocatalítico debido al secuestro de los radicales hidroxilo (40), por lo tanto, al comparar nuevamente los resultados de la caracterización fisicoquímica de las muestras AR2 y AR3 (**Tabla 15**) se observa que en AR3 además de tener un valor más alto de COT, el valor de conductividad fue mucho mayor en contraste con AR2, indicando mayor salinidad en la muestra AR3, lo cual inhibe el proceso de FH en el tratamiento de AR3 a diferencia de AR2 donde el proceso fotocatalítico sí fue eficiente.

Tabla 15. Comparación entre conductividad y COT de las muestras AR2 y AR3

Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	SDT (mg/L)	COT (mg/L)
AR2	3.4	<u>189.3</u>	121	<u>236.5</u>
AR3	4.75	<u>482.7</u>	309	<u>442.9</u>

Dado que AR3 inicia con un COT más elevado que AR2, el grado de mineralización con el proceso secuencial obtenido en AR3 (73%) es menor que el obtenido en la muestra AR2 (94%), por lo cual la muestra AR3 fue sometida al tratamiento secuencial a nivel semi piloto en el reactor CPC.

En el reactor se colocaron 13 L de muestra AR3 en un reservorio de 20 L de capacidad, y se hizo recircular la muestra en el CPC a través de una bomba de recirculación. El CPC fue cubierto con una lona, se adicionó el TiO_2 y se recirculó a través del sistema por 30 min en la obscuridad, después de este periodo se

removió la lona y se comenzó a registrar la radiación acumulada, se siguió la disminución del COT tomando muestras cada 16.6 kJ/m^2 hasta obtener una radiación acumulada final de 149.4 kJ/m^2 (**Figura 9**); se cubrió de nuevo el reactor CPC y se consideró la etapa de FH finalizada, se detuvo la bomba de recirculación y el TiO_2 fue removido de la disolución tratada por medio de decantación y filtración. Para la etapa de FF se reanudó la recirculación con la disolución anterior, se ajustó el $\text{pH} \approx 3$ con H_2SO_4 al 5% y se adicionaron 3.61 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener una concentración de Fe^{2+} 1mM en 13 L de agua residual. Posteriormente, se recirculó la muestra durante 15 min, se adicionaron 52 mL de H_2O_2 al 30% equivalentes a 40 mM y se registró la radiación acumulada. Se siguió la disminución del COT tomando muestras cada 5 kJ/m^2 hasta obtener 25 kJ/m^2 y posteriormente cada 25 kJ/m^2 hasta obtener una radiación acumulada de 150 kJ/m^2 (**Figura 9**), después de esto se neutralizó con NaOH al 10% llevando la disolución a un valor de $\text{pH} \approx 6.0$ para detener el proceso FF. Se tomaron muestras al final de cada etapa (FH y FF) para evaluar la toxicidad (**Tabla 16**), para cada etapa se requirieron 2 h para alcanzar $\approx 150 \text{ kJ/m}^2$.

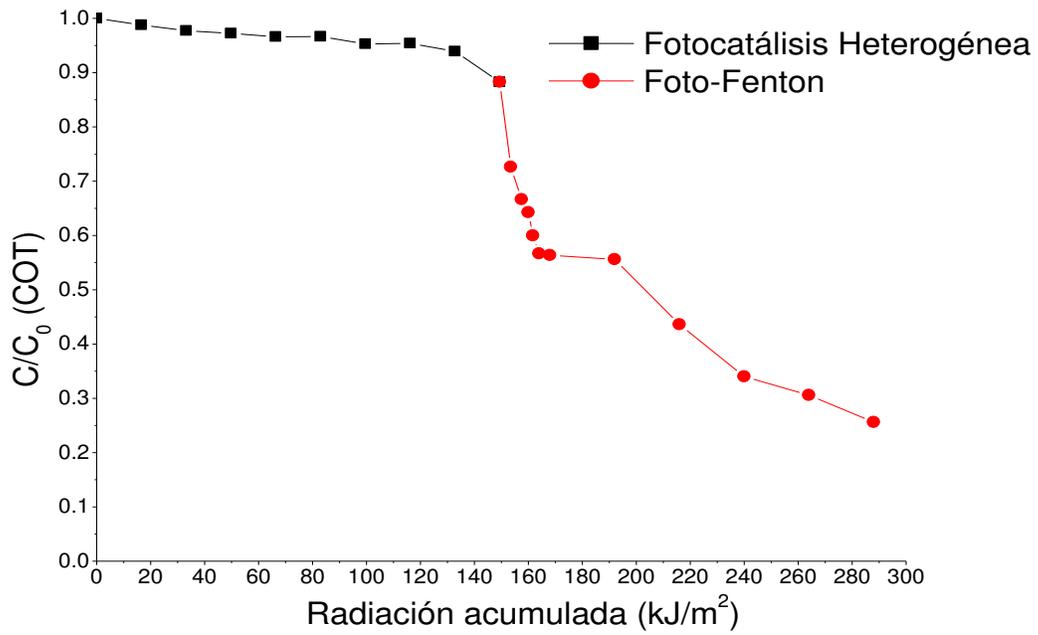


Figura 9. Tratamiento secuencial FH+FF solar a nivel semi piloto de la muestra AR3.

El grado de mineralización obtenido con el tratamiento secuencial FH+FF solar a nivel laboratorio tanto como a nivel semi piloto de la muestra AR3, de 73 y 74% respectivamente, son comparables lo que indica que este tratamiento combinado es factible para su aplicación en este tipo de agua residual a una mayor escala en la planta procesadora de cítricos.

Tabla 16. Resultados de toxicidad de AR3.

Muestra	pH	EC ₅₀ (mg/L), 15 min	Mineralización (%)	UTL
AR3 Inicial	4.6	67.8	-	1.47
FH 3 h	4.5	237.3	16	0.42
FH 6 h	4.5	1769.6	47	<0.3
FF 3 h	6.9	372.1	59	<0.3
FH+FF 6 h	6.7	496.2	73	<0.3
FH+FF CPC (294 kJ/m ²)*	6.8	541.2	74	<0.3

Con los resultados de toxicidad presentados en la **Tabla 16** se observa que, en concordancia con trabajos previos (24; 26), al obtener un porcentaje de mineralización en este estudio mayor a 40% la muestra AR3 deja de ser tóxica, cumpliendo así con las recomendaciones establecidas por la EPA.

Tabla 176. Biodegradabilidad de AR3 antes y después del tratamiento secuencial

	UTL	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO/DQO	Mineralización %
Muestra inicial	1.47	1302.0	2708.0	0.48	-
FF+FH _{CPC}	<0.3	171.1	234.0	0.73	74

Se evaluó la biodegradabilidad del efluente al final del proceso secuencial **Tabla 17** y se encontró que al finalizar el tratamiento secuencial y con un abatimiento del

COT del 74% la biodegradabilidad de la muestra AR3 aumenta considerablemente de 0.48 a 0.73. Estos resultados en conjunto con la disminución de los niveles de toxicidad indican que el tratamiento secuencial degrada los compuestos orgánicos presentes a moléculas más sencillas y no tóxicas.

3.8 Determinación de pesticidas

Como se mencionó anteriormente, la determinación de los pesticidas por LC-MC se realizó después de todos los experimentos de degradación, cuya eficiencia fue determinada mediante la disminución del COT, razón por la cual se presentan los resultados de la identificación de estos contaminantes y el porcentaje de su degradación alcanzada.

Se detectó la presencia de los pesticidas imazalil y tiabendazol en la muestra AR1, tiabendazol en la muestra AR3, mientras que en la muestra AR2 no se detectó la presencia de pesticidas. Los resultados se muestran en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Análisis de pesticidas por LC-MS

Concentración (µg/L)		
Muestra	Imazalil	Tiabendazol
AR1	28.01 ± 0.50	42.95 ± 0.60
AR2	ND*	ND*
AR3	ND*	2.01 ± 0.60

*ND: no detectado

Desviación estándar de Imazalil: 0.50

Desviación estándar de Tiabendazol: 0.60

La presencia de estos pesticidas en las muestras AR1 y AR3 concuerdan con los índices de baja biodegradabilidad mostrados anteriormente en la **Tabla 8**, lo cual explica en parte la alta toxicidad de la muestra AR3.

A continuación se muestran el cromatograma y espectro de masas de la muestra AR3.

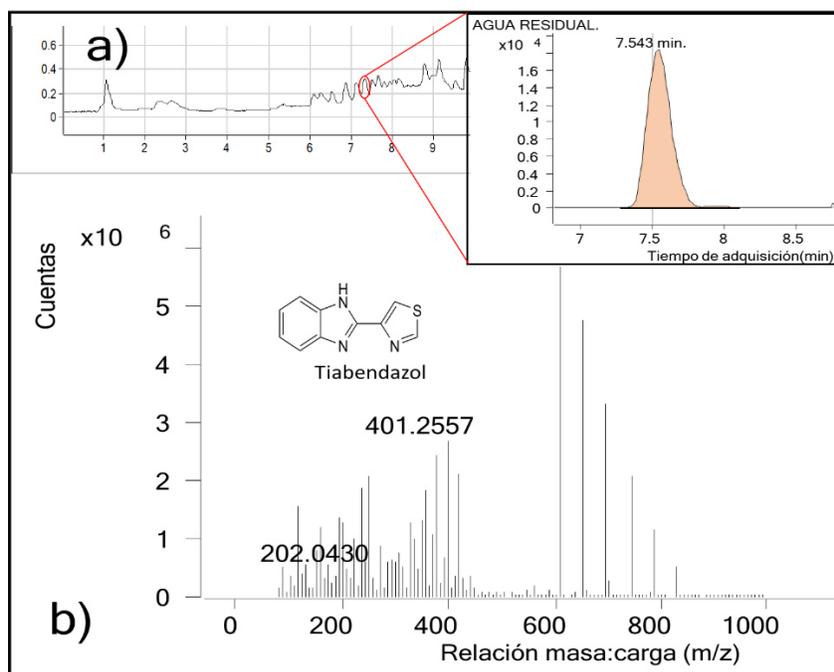


Figura 10. a) Cromatograma LC-MS de la muestra AR3 donde se detectó tiabendazol en $T_R=7.5$ min. b) espectro de masas correspondiente al pico cromatográfico con un tiempo de retención de 7.5 min.

Se detectó la presencia de tiabendazol por medio de LC-MS en la muestra AR3 en el tiempo de retención correspondiente a los 7.5 min (Figura 10 a). En la Figura 10 b) se presenta el espectro de masas donde se detectó su ion molecular y los fragmentos correspondientes que confirman la presencia de tiabendazol.

3.9 Seguimiento por LC-MC de la degradación de los pesticidas en la muestra AR3 mediante el tratamiento secuencial FH-FF solar a nivel semi piloto en un reactor tipo CPC

En la **Figura 11 a)** se muestra el cromatograma de la muestra AR3 antes del tratamiento FH+FF y se señala el pico correspondiente a los 7.5 min en el cual fueron detectados los fragmentos correspondientes al tiabendazol por medio de MS. En la **Figura 11 b)** se muestra el cromatograma de AR3 después de ser tratada por el proceso secuencial FH+FF, se observa que además de desaparecer la señal correspondiente al tiabendazol, también desaparecen las demás señales presentes, lo que indica que el proceso secuencial FH+FF además de degradar este contaminante, logró la mineralización completa de otros compuestos orgánicos presentes en la muestra de agua residual.

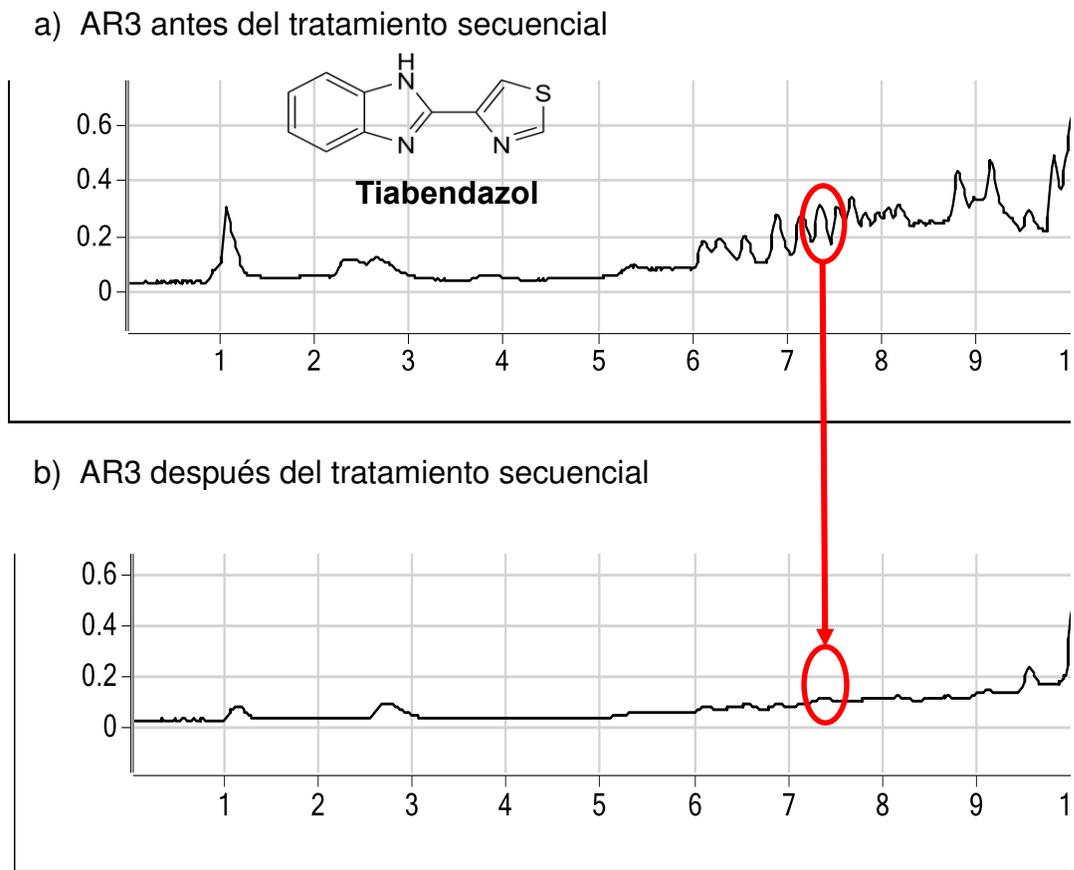


Figura 11. a) Cromatograma de la muestra AR3 antes de tratamiento. b) cromatograma de la muestra AR3 después del tratamiento secuencial FH+FF.

Al realizar la cuantificación de tiabendazol en la muestra AR3 se obtuvo una concentración menor al límite de cuantificación del método (<2.0 µg/L).

De acuerdo a los resultados ya presentados en la **Tabla 18**, la muestra AR3 presenta valores elevados tanto de toxicidad, DQO, DBO₅ los cuales contribuyen a la baja biodegradabilidad de la muestra. Estos valores no solo corresponden a la cantidad detectada de tiabendazol (**Tabla 19**), también se les puede atribuir a

otras sustancias orgánicas que no pudieron ser identificadas. Sin embargo, como se mostró anteriormente en la **Figura 11 b)**, el tratamiento secuencial FH-FF a nivel semi piloto además de degradar al tiabendazol fue capaz de degradar las demás sustancias orgánicas presentes, disminuyendo también los valores de toxicidad, DQO, DBO₅, logrando aumentar la biodegradabilidad de la muestra AR3.

4. Conclusiones

Los experimentos a nivel laboratorio demostraron que la aplicación del proceso de FH con 1.5 g/L de TiO_2 por 6 h mineraliza más del 90% de la materia orgánica presente en la muestra AR2 sin necesidad de acoplar el proceso FF. Sin embargo cuando se trata de una muestra con valores más altos de COT (>400 mg/mL), alta toxicidad (> 0.3 UT) y baja biodegradabilidad (<0.5 relación DBO_5/DQO), como es el caso de la muestra AR3, el proceso de FH sólo logra una mineralización aproximada del 20% en 6h, en este caso, la aplicación secuencial del proceso FF acoplado al de FH con una relación de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:40 mM aporta 50% de mineralización logrando con el proceso secuencial 74% de mineralización.

La aplicación del proceso secuencial FH+FF solar a nivel semi-piloto en el CPC con luz solar natural fue eficaz para el tratamiento de la muestra AR3 en la cual fue detectada la presencia de tiabendazol, obteniendo 74% de mineralización y eliminado la toxicidad después de 4 h aplicando una Q de 294.4 kJ/m² lo que indica que este tratamiento es factible para su aplicación en el tratamiento de agua residual proveniente de una planta procesadora de cítricos a mayor escala.

Las muestras inicialmente presentaron alta toxicidad en relación al valor establecido por la EPA, al ser sometidas a este tipo de tratamientos y alcanzar una mineralización mayor al 45% se logra obtener un valor de toxicidad recomendado por la EPA considerando no tóxica el agua para su reuso (36).

Se logró degradar completamente los pesticidas presentes en el agua residual de la empresa procesadora de cítricos mediante los procesos secuenciales de fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton solar.

Los resultados obtenidos en este proyecto de investigación marcan la pauta para implementar una tecnología económica y sustentable para ser aplicada en la empresa procesadora de cítricos en el reuso del agua utilizada en sus procesos representando un gran ahorro económico en el consumo de agua de la empresa.

5 Referencias

1. **Economic and Social Development Department** . *World agriculture: towards 2015/2030*. s.l. : Economic and Social Development Department, 2002.
2. **E.D. Ongley**. *Control of water pollution from agriculture*. s.l. : FAO irrigation and drainage paper, 1997.
3. **M.A. Padrón-Chávez**. *El cultivo de los cítricos en el estado de Nuevo León*. 2009. pp. 1-14, 157-185.
4. **Directive 2008/105/EC**. *Environmental quality standards in the field of water policy*. s.l. : Official Journal of the European Union, 2008.
5. **W. Aktar, D. Sengupta, A. Chowdhury**. *Impact of pesticides use in agriculture:their benefits and hazards*. s.l. : Intedisciplinary Toxicology, 2009. pp. 1–12. Vol. 2.
6. **P. C. Kearney**. *Environmental Problems of Pesticides*. s.l. : Japan Pesticide Science, 1975. pp. 43-47. Vol. 1.
7. **M.G. van der Werf**. *Assessing the impact of pesticides on the environment*. s.l. : Agriculture, Ecosystems and Environment, 1996. pp. 81-96. Vol. 60.
8. **NMX-AA-028-SCFI-2001**. *Análisis de agua - determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO5) y residuales tratadas - método de prueba*. s.l. : Diario Oficial de la Federación, 2010. pp. 1-20.
9. **NMX-AA-030-SCFI-2001**. *Análisis de agua - determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba*. s.l. : Diario Oficial de la Federación, 2012. pp. 1-22.
10. **E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri**. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22nd edition. s.l. : American Public Health Association, 2012.
11. **J. Blanco Gálvez, M. A. Blesa**. *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. s.l. : CIEMAT, 2005.
12. **X. Domènech, W- F. Jardim, M. Litter**. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. s.l. : Comisión Nacional de Energía Atómica,, 2001.

13. **S. Malato, P. Fernández-Ibañez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak.** *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.* s.l. : Catalysis Today, 2009. pp. 1–59. Vol. 147.
14. **US/EPA.** *Sensitized APO processes.* s.l. : Handbook on Advanced Oxidation Processes, 1998. pp. 2-4.
15. **A. Babuponnusami, K. Muthukumar.** *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.* s.l. : Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. pp. 557–572.
16. **US/EPA.** *Photo-Fenton Processes.* s.l. : Handbook on Advanced Oxidation Processes, 1998. p. 2.
17. —. *Pesticide and Herbicide Contaminated Groundwater.* s.l. : Handbook on Advanced Oxidation Processes, 1998. pp. 3-10.
18. **A. Fujishima, N. Rao, D. Tryk.** *Titanium Dioxide photochemistry.* s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology, 2010. pp. 1-21.
19. **P.R. Gogate, A.B. Pandit.** *A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment.* s.l. : Journal of Environmental Chemical Engineering, 2004. pp. 501-551.
20. **A.V. Emeline, V.N. Kuznetsov, V.K. Yabchuk, N. Serpone.** *New and Future developments in Catalysis.* 2013. pp. 1-14.
21. **V. Kitsiou, N. Filippidis, D. Mantzavinos, I. Poulios.** *Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, 2009. pp. 27–35. Vol. 86.
22. **G. Lofrano, L. Rizzo, M. Grassi, V. Belgiorno.** *Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes.* s.l. : Desalination, 2009. pp. 878–883. Vol. 249.
23. **O.M. González Sánchez, J. Araña, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, J.M. Doña Rodríguez, J. Pérez Peña.** *etoxification of the herbicide propanil by means of Fenton process and TiO₂-photocatalysis.* s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014. pp. 34–43. Vol. 291.
24. **C. Pineda Arellano, A. Jiménez González, S. Silva Martínez, I. Salgado-Tránsito, Cesar Pérez.** *Enhanced mineralization of atrazine by means of photodegradation processes using solar energy at pilot plant scale.* s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013. pp. 21– 27. Vol. 272.

25. **S. Sanchis, A.M. Polo, M. Tobajas, J.J. Rodríguez, A.F. Mohedano.** *Coupling Fenton and biological oxidation for the removal of nitrochlorinated herbicides from water.* s.l. : Water Research, 2014. pp. 197 - 206. Vol. 49.
26. **D. E. Santiago, E. Pulido Melián, C. Fernández Rodríguez, J. A. Ortega Méndez, S. O. Pérez-Báez, J. M. Doña-Rodríguez.** *egradation and Detoxification of Banana Postharvest Treatment Water Using Advanced Oxidation Techniques.* s.l. : Green and Sustainable Chemistry, 2011. pp. 39-46. Vol. 1.
27. **NOM-001-ECOL-1996.** *Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 1997.
28. **NOM-003-SEMARNAT-1997.** *Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 1998.
29. **NOM-015-CONAGUA-2007.** *Infiltración artificial de agua a los acuíferos.-Características y especificaciones de las obras y del agua.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 2009.
30. **NOM-127-SSA1-1994.** *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 1996.
31. **NMX-AA-008-SCFI-2011.** *ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DEL PH.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 2012.
32. **NMX-AA-093-SCFI-2000.** *ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 2013.
33. **Morales, G. Castillo.** *Ensayos de toxicidad y métodos de evaluación de calidad del agua,.* s.l. : Instituto mexicano de tecnología del agua, 2004. pp. 143-146.
34. **C.Y. Weber.** *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms.* s.l. : Environmental Protection agency, 1991. Vol. 4th edition.
35. **R. Boluda, J.F. Quintanilla, J.A. Bonilla, E. Sáez, M Gamón.** *Application of the Microtox Test and pollution indices to the study of wáter toxicity in the Albufera national park.* s.l. : Chemosphere, 2012. pp. 365-369. Vol. 46.
36. **US/EPA.** *Tecnical support document for water quality-based toxics control.* s.l. : US/EPA, 1985.
37. **A. Masia, C. Blasco, Y. Pico.** *Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography–mass spectrometry.* s.l. : Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2014. pp. 11–24. Vol. 2.

38. **W. Niessen.** *Liquid Chromatography – Mass Spectrometry.* Third edition. s.l. : Taylor & Francis Group, 2006.
39. **NOM-014-CONAGUA-2003.** *Requisitos para la recarga artificial de cuíferos con agua residual tratada.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 2008.
40. **S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib.** *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review.* s.l. : Journal of Environmental Management, 2011. p. 311e330. 92.
41. **D. A. skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch.** *Principles of Instrumental Analysis.* 6th. s.l. : Thomson Higher Education, 2007. pp. 335 - 367.
42. **I. N. Levine.** *fisicoquímica.* 3rd. s.l. : McGraw - Hill, 1990. pp. 600 - 617.
43. **M.L. Maya, J.L. Guzmán, L. Hinojosa, N.A. Ramos, M.I. Maldonado, A. Hernández.** *Activity of the ZnO–Fe₂O₃ catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light.* s.l. : Ceramics International, 2014. pp. 8701–8708. Vol. 40.
44. **M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara.** *Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs.* s.l. : Journal of Water Process Engineering, 2015. pp. 55–63. Vol. 8.
45. **Entidad Mexicana de Acreditación, Centro Nacional de Metrología.** *GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS QUE EMPLEAN LA TÉCNICA DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE.* s.l. : Centro Nacional de Metrología, 2008.
46. **NMX-AA-012-SCFI-2001.** *ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA.* s.l. : Diario Oficial de la Federación, 2010.

Apéndices

Apéndice 1. Espectrofotometría ultravioleta-visible

La espectrofotometría ultravioleta -visible se fundamenta en medir la radiación electromagnética absorbida por un elemento ó molécula M causante de desplazamientos electrónicos a capas superiores (Ec 23).



Los electrones que contribuyen a la absorción por parte de una molécula orgánica son; aquellos que participan directamente en la formación de enlaces entre átomos y electrones no enlazantes.

Estas transiciones determinan la región del espectro en la que tiene lugar la absorción

El intervalo de longitudes de onda consideradas para la técnica de espectrofotometría de ultravioleta-visible son:

1. De 190 a 326 nm, longitud de onda de la radiación para la región de ultravioleta
2. De 326 a 1100 nm longitud de onda de la radiación para la región del visible.

(45)

Apéndice 2. Demanda bioquímica de oxígeno

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅): Es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días.

El método se basa en medir la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para efectuar la oxidación de la materia orgánica presente en aguas naturales y residuales y se determina por la diferencia entre el oxígeno disuelto inicial y el oxígeno disuelto al cabo de cinco días de incubación a 20°C.

Para la determinación de DBO₅ se realizan en frascos tipo Winkler, al menos 3 diluciones por duplicado de la muestra con agua destilada saturada de oxígeno y de ser necesario esta es inoculada con una población heterogénea de microorganismos, los frascos son sellados herméticamente para evitar la difusión de oxígeno. Se determina el OD inicial de las diluciones y estas son incubadas a 20°C en condiciones que inhiban la fotosíntesis por un periodo de 5 días y se determina el OD final.

En la determinación de DBO₅ es necesario llevar un control de glucosa-acido glutámico además de un blanco y un blanco de inóculo en caso de utilizar uno.

El OD inicial es determinado volumétricamente por el método yodométrico con azida de sodio o potenciométricamente con un electrodo de membrana (8; 10).

La DBO se calcula de la siguiente manera

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg/L)} = \text{OD}_i \text{ mg/L} - \text{OD}_5 \text{ mg/L} \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde

OD_i es el oxígeno disuelto inicial, en mg/L

OD₅ es el oxígeno disuelto al quinto día, en mg/L

En caso de realizar dilución:

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg/L)} = \frac{\text{OD}_i - \text{OD}_5}{\% \text{ de dilución expresado en decimales}} \quad (\text{Ec. 25})$$

En caso de utilizar un inóculo:

Sin dilución:

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg/L)} = (\text{OD}_i - \text{OD}_5) - \frac{C_1(B_1 - B_2)V_t}{C_2V_m} \quad (\text{Ec. 26})$$

Con dilución:

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg/L)} = \frac{[(\text{OD}_i - \text{OD}_5) - \frac{C_1(B_1 - B_2)V_t}{C_2V_m}]}{\% \text{ de dilución expresado en decimales}} \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde:

B₁ es el OD del inóculo antes de la incubación, en mg/L

B_2 es el OD del inóculo después de la incubación, en mg/L;

C_1 es el volumen de inóculo en la muestra

C_2 es el volumen de inóculo en el inóculo control

V_t es el volumen total del frasco Winkler

V_m es el volumen de muestra sembrada

Apéndice 3. Demanda química de oxígeno

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.

Una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos son oxidados con una mezcla de ácido crómico y sulfúrico a ebullición. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Existen dos procedimientos de digestión, el primero de reflujo abierto en donde la muestra es digerida en un matraz Erlenmeyer de 500 conectado a un condensador tipo Friedich a ebullición durante dos horas y el segundo método de reflujo cerrado, en donde la muestra es digerida en tubos de ensayo cerrados a $150^\circ C$ en un digestor de placa durante 2 h, en el análisis rutinario de la DQO se prefiere trabajar por el sistema cerrado ya que los tubos y reactivos se encuentran disponibles en kits comerciales.

Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide por titulación o espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente (9; 36).

Apéndice 4. Manejo de residuos

Los residuos generados durante la realización del presente proyecto se clasificaron y fueron dispuestos de acuerdo a lo establecido por el Departamento de Control y Manejo de Residuos de Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas.