

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEGRADACIÓN DE PIRAZINAMIDA MEDIANTE EL
PROCESO FOTO-FENTON UTILIZANDO FeC_2O_4
COMO FUENTE DE HIERRO A pH 3, 4.5 Y 6**

Por

I. B. IVAN IGNACIO CONDE MORALES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Química Analítica Ambiental**

Diciembre, 2014

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE PIRAZINAMIDA MEDIANTE EL
PROCESO FOTO-FENTON UTILIZANDO FeC_2O_4 COMO FUENTE DE
HIERRO A pH 3, 4.5 Y 6**

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Dra. Laura Hinojosa Reyes

M. C. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

Dra. Leonor María Blanco Jerez

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

**Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de Estudios de Posgrado**

RESUMEN

I. B. IVAN IGNACIO CONDE MORALES
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TÍTULO DE ESTUDIO:

Evaluación de la degradación de pirazinamida mediante el proceso foto-Fenton utilizando FeC_2O_4 como fuente de hierro a pH 3, 4.5 y 6

Número de páginas: 71

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

ÁREA DE ESTUDIO: QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

Propósito y método de estudio: En la presente investigación se evaluó el proceso foto-Fenton a diferentes valores de pH y utilizando dos fuentes alternas de Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en la degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso. Como contaminante modelo, se utilizó la pirazinamida (10 mg L^{-1}), un antibiótico antituberculoso que es una molécula recalcitrante y cuya degradación ha sido poco estudiada. Se llevó a cabo un diseño experimental 3^2 para establecer los mejores condiciones de operación. Se evaluaron tres niveles de pH (3, 4.5 y 6) y tres relaciones molares $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1:20, 1:30 y 1:40) utilizando las dos fuentes de Fe^{2+} mencionadas. La evaluación del proceso de degradación se realizó mediante la cuantificación del fármaco por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y la evaluación de la mineralización mediante el análisis de Carbono Orgánico Total (COT).

Conclusiones y contribuciones: Las mejores condiciones de degradación fueron: relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:20 y pH 3 para ambas fuentes de hierro y bajo estas condiciones se obtuvieron resultados similares. Las constantes de velocidad obtenidas empleando como fuente FeSO_4 y FeC_2O_4 fueron 5.46×10^{-2} y $5.63 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente y alcanzando más del 95% de degradación en 60 min. El pH fue la variable que tuvo mayor influencia en la degradación de pirazinamida; al aumentar el valor de pH, el porcentaje de degradación disminuye, siendo más evidente este resultado cuando se utilizó FeC_2O_4 como fuente de hierro. Se alcanzó 87% de degradación con FeC_2O_4 a pH 4.5 y sólo el 7% a pH 6 en 60 min. En cuanto al grado de mineralización, se obtuvieron resultados semejantes para las dos fuentes de hierro bajo las mejores condiciones de degradación; sin embargo, el bajo grado de mineralización obtenido se debe a la elevada estabilidad del anillo de pirazina. De acuerdo con los diversos procesos de oxidación evaluados tales como fotólisis, UV/ H_2O_2 , Fenton y foto-Fenton, se demostró que este último proceso favorece la degradación debido a un efecto sinérgico de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. También se cuantificaron las concentraciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y H_2O_2 durante el tratamiento foto-Fenton bajo las mejores condiciones de degradación con ambas fuentes de hierro, observándose una disminución en la concentración de Fe^{2+} y un aumento en la concentración de Fe^{3+} más rápida con FeSO_4 que con FeC_2O_4 , atribuido a que este último compuesto presenta una mayor estabilidad en solución.

Firma del director de tesis: _____

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Minerva Villanueva Rodríguez por aceptar ser mi asesora de tesis y la Dra. Laura Hinojosa Reyes mi co-asesora de tesis. Así como a mi Comité de Tesis: la M.C. Isabel del Carmen Sáenz Tavera, a la Dra. Leonor María Blanco Jerez y al Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz, por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

Al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM) de la División de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la UANL por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A todas las personas encontradas a mi paso por la UANL los cuales me brindaron su amistad y un poco de su tiempo.

A mi familia por el apoyo moral y económico que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una u otra forma en la realización de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	iii
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Pirazinamida.....	3
1.2. Proceso Fenton.....	7
1.3. Proceso foto-Fenton	10
1.4. Antecedentes	11
1.5. Justificación.....	20
1.6. Hipótesis.....	20
1.7. Objetivo general.....	20
1.8. Objetivos específicos	21
CAPÍTULO 2.....	22
MATERIALES Y MÉTODOS	22
2.1. Materiales y equipos.....	22
2.1.1. Reactivos.....	22
2.1.2. Instrumentación	23
2.2. Métodos	24
2.2.1. Método analítico	24
2.2.2. Diseño experimental	25
2.2.3. Evaluación de la mineralización y evolución de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂	26
2.2.4. Pruebas control	27
CAPÍTULO 3.....	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1. Método analítico.....	28
3.2. Evaluación de la degradación de pirazinamida	30
3.3. Análisis Estadístico de Resultados	39
3.4. Resultados de pruebas control.....	48
3.5. Mineralización de pirazinamida.....	49
3.6. Evolución de la concentración de Fe ²⁺ , Fe ³⁺ y H ₂ O ₂	52

CAPÍTULO 4.....	56
CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXOS.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.1. Estructura química de la pirazinamida.....	4
Figura 1.2. Distribución de los PAOs empleados para la degradación de compuestos farmacéuticos.....	6
Tabla 1.1. Procesos avanzados de oxidación comúnmente empleados en el tratamiento de aguas residuales	6
Tabla 2.1. Reactivos utilizados durante este estudio.	22
Tabla 2.2. Diseño de experimentos tipo de la degradación de pirazinamida por el proceso foto-Fenton para las dos fuentes de Fe ²⁺ factorial 3 ² en la evaluación ⁺	25
Figura 3.1. Espectro de absorción de una solución de pirazinamida (10 mg L ⁻¹).	28
Figura 3.2. Curva de calibración de pirazinamida obtenida mediante espectrofotometría UV-Vis.....	29
Figura 3.3. Cromatograma de pirazinamida (10 mg L ⁻¹) obtenido mediante cromatografía de líquidos de fase reversa.	29
Figura 3.4. Curva de calibración de pirazinamida obtenida mediante cromatografía de líquidos de fase reversa.	30
Figura 3.5. Degradación de pirazinamida a pH 3, mediante el proceso foto-Fenton con las relaciones molares (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) de () 1:20, () 1:30 y () 1:40. A) FeSO ₄ y B) FeC ₂ O ₄	31
Figura 3.6. Degradación de pirazinamida a pH 4.5, mediante el proceso foto-Fenton a tres relaciones molares (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) () 1:20, () 1:30 y () 1:40 (A. FeSO ₄ y B. FeC ₂ O ₄).	32
Figura 3.7. Degradación de pirazinamida a pH 6, mediante el proceso foto-Fenton con relaciones molares (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) () 1:20, () 1:30 y () 1:40 (A. FeSO ₄ y B. FeC ₂ O ₄).	35
Figura 3.8. Cinéticas de degradación de pirazinamida a diferentes valores de pH, mediante el proceso foto-Fenton a relación molar (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) 1:20, () pH 3, () pH 4.5 y () pH 6 empleando. A) FeSO ₄ y B) FeC ₂ O ₄	38

Tabla 3.1. Porcentajes de degradación, constantes de velocidad y tiempos de vida media para FeSO₄ y FeC₂O₄.	40
Figura 3.9. Evaluación de la reproducibilidad de la degradación de pirazinamida a pH 4.5 para una relación molar (Fe²⁺/H₂O₂) 1:30 y usando FeSO₄ y FeC₂O₄ como fuente de Fe²⁺ A) FeSO₄ y B) FeC₂O₄.	42
Figura 3.10. Diagrama de Pareto del efecto del pH y relación molar (Fe²⁺/H₂O₂) sobre la degradación de una solución de pirazinamida (10 mg L⁻¹) usando FeSO₄ como fuente de hierro.	43
Figura 3.11. Diagrama de Pareto del efecto del pH y relación molar (Fe²⁺/H₂O₂) sobre la constante de velocidad de una solución de pirazinamida (10 mg L⁻¹) usando FeSO₄ como fuente de hierro.	44
Figura 3.12. Efecto del pH y relación molar (Fe²⁺/H₂O₂) sobre la degradación de pirazinamida (10 mg L⁻¹) usando FeSO₄ como fuente de hierro.	45
Figura 3.13. Diagrama de Pareto sobre el porcentaje de degradación de una solución de pirazinamida (10 mg L⁻¹) usando FeC₂O₄ como fuente de hierro.	46
Figura 3.14. Diagrama de Pareto sobre la constante de velocidad de una solución de pirazinamida (10 mg L⁻¹) usando FeC₂O₄ como fuente de hierro.	46
Figura 3.15. Efecto del pH y relación molar (Fe²⁺/H₂O₂) sobre la degradación de una solución de pirazinamida (10 mg L⁻¹) usando FeC₂O₄ como fuente de hierro.	47
Figura. 3.16. Comparación entre diversos PAOs empleados para la degradación de pirazinamida (10 mg L⁻¹).	49
Figura 3.17. Evaluación de la mineralización de pirazinamida a pH 3 para una relación molar (Fe²⁺/H₂O₂) 1:20 y usando () FeSO₄ foto-Fenton, () FeC₂O₄-foto-Fenton, ()FeC₂O₄/H₂O₂/UV, ()FeC₂O₄/UV	50
Figura 3.18. Comportamiento de ()Fe²⁺, ()Fe³⁺ y () H₂O₂ a pH 3 usando como fuente de hierro FeSO₄. Relación molar 1:20 (Fe²⁺/H₂O₂).	53

Figura 3.19. Evolución de () Fe^{2+} , () Fe^{3+} y () H_2O_2 a pH 3 usando FeC_2O_4 como fuente de hierro para la reacción foto-Fenton. Relación molar 1:20 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	54
Figura A.1. Reacción de formación del complejo ferrotris- <i>o</i> -fenantrolina.....	61
Figura A.2. Espectro de absorción UV-Vis del complejo ferrotris- <i>o</i> -fenantrolina.....	62
Figura A.3. Curva de calibración para ion Fe^{2+}	62
Figura A.4. Espectro de absorción UV-Vis del complejo de tiocianato $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	63
Figura A.5. Curva de calibración para ion Fe^{3+}	64
Figura A.6. Espectro de absorción UV-Vis para Ion $\text{HO}\cdot$	64
Figura A.7. Curva de calibración para ion H_2O_2	65
Figura A.8. Degradación de Pirazinamida a pH 3, mediante el proceso foto-Fenton Solar a relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 1:10 (A. $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, B. $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	66
Figura A.9. Evaluación de la mineralización de pirazinamida a pH 3 para una relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 1:20 foto-Fenton solar usando A. $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, B. $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67
Figura A.10. Diagrama logarítmico del sistema Fe(III)-OH^- . Concentración inicial de hierro = 10^{-2}	68
Figura A.11. Especiación de especies de Fe(III) solubles en medio ácido con 0.1 M NaClO_4 a 25°C en presencia de 0.5 M H_2O_2 y 0.5 mM Fe^{3+}	68
Figura A.12. Diagrama para $p_{\text{CH}_2\text{Ox}/\text{HOx}/\text{Ox}^{2-}}$	69
Figura A.13. Diagrama de predominancia Fe^{2+} , Fe^{3+} y sus diversas especies a diferentes valores de Ph.....	70
Tabla A.1. Disposición de residuos.....	71

Lista de Abreviaturas

CE	Contaminantes Emergentes
ng L ⁻¹	Nanogramos por Litro
µg L ⁻¹	Microgramos por Litro
mg L ⁻¹	Miligramos por Litro
PTARs	Plantas de tratamiento de aguas residuales
PIRA	Pirazinamida
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
HO•	Radical hidroxilo
Fe ²⁺	Ión ferroso
Fe ³⁺	Ión férrico
E ⁰	Potencial estándar de electrodo
OH ⁻	Anión hidróxido
pH	Potencial de Hidrógeno
Fe(OH) ₃	Hidróxido férrico
FeSO ₄ •7H ₂ O	Sulfato ferroso heptahidratado
FeC ₂ O ₄ •2H ₂ O	Oxalato ferroso dihidratado
mM	Concentración milimolar
COT	Carbono Orgánico Total
NTA	Nitriloacetato
C ₂ O ₄ ²⁻	Ión oxalato
nm	Nanómetros
g L ⁻¹	Gramos por litro
TiO ₂	Dióxido de titanio
µW cm ⁻²	Microwatts por centímetro cuadrado
UV-A	Radiación ultravioleta de onda larga
M Ωcm	Megaohmio - centímetro
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
ka	Constante de acidez
k	Constante de velocidad
C ₀	Concentración inicial
C	Concentración
t _{1/2}	Tiempo de vida media
ln	Logaritmo natural
R ²	Coefficiente de regresión lineal
λ	Longitud de onda

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural indispensable para la vida y el sostenimiento del medio ambiente que a consecuencia del rápido desarrollo humano y de su uso inadecuado, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias activas, sintetizadas para su uso en actividades como la agricultura, la industria, la medicina, entre otras, han sido vertidas al medio ambiente. Los riesgos futuros de la contaminación del agua son difíciles de precisar, ya que muchas veces la concentración necesaria de un compuesto para que contamine o se considere tóxico es muy pequeña, y el problema se complica aún más por la presencia simultánea de diversos contaminantes¹.

En los últimos años, el desarrollo de métodos de análisis nuevos y más sensibles han permitido alertar de la presencia de otros contaminantes potencialmente peligrosos, denominados globalmente como Contaminantes Emergentes (CE), debido a sus efectos en la salud, su escasa o nula biodegradabilidad y sus bajas concentraciones (ng L^{-1} – $\mu\text{g L}^{-1}$). Los CE no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos al medio ambiente¹.

Entre los CE más comunes se encuentran los fármacos y dentro de ellos, los antibióticos son el grupo de mayor preocupación ya que su presencia en el medio ambiente podría ocasionar un incremento en la aparición de bacterias farmaco-resistentes, representando un riesgo para la salud humana²; por lo que es indispensable desarrollar metodologías que permitan eliminar efectivamente los contaminantes del medio ambiente.

La mayoría de los productos farmacéuticos son sustancias altamente solubles en agua, que se liberan al medio ambiente vía excreción, ya sea en su forma original o metabolizados; por desecho de los productos no utilizados o caducados, o como residuos de los procesos de producción, por lo que pueden estar presentes en varias etapas del ciclo del agua.

Los efluentes de industrias farmacéuticas y hospitales se suman a este problema, así como también los fármacos de uso veterinario, que contaminan directamente el suelo a partir del estiércol y las aguas superficiales y subterráneas por lixiviación³⁻⁵.

En algunos países como Canadá, Estados Unidos, Francia, Alemania, Ucrania, Finlandia e Italia, se han detectado fármacos tales como antibióticos, antiinflamatorios y analgésicos en aguas residuales y en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), encontrándose en rango de concentraciones de ng L^{-1} a mg L^{-1} en estos países⁵⁻⁸. 7

En lo que respecta a México, en un estudio reportado por Siemens y colaboradores (2008), realizado entre el 2005 y 2007, evaluaron la concentración y la movilidad de algunos fármacos de consumo humano en el sistema de aguas residuales de la Ciudad de México-Valle del Mezquital. En este estudio se encontró que la concentración en aguas residuales de fármacos como antibióticos (trimetoprima y eritromicina) y de antiinflamatorios no esteroideos (ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco), se encontraban por encima de 1 mg L^{-1} ⁹.

En un estudio más reciente, Félix y colaboradores (2013), detectaron la presencia y distribución de 17 microcontaminantes orgánicos en agua subterránea y superficial de la ciudad de México, entre los que destacan: ácido acetilsalicílico, 4-nonilfenol y el di-2-etilexilhexilfelato, los cuales son compuestos presentes en productos comerciales como analgésico, detergentes y resinas sintéticas como el PVC, respectivamente. En aguas subterráneas las concentraciones detectadas fueron entre 1 y 464 ng L^{-1} y en aguas superficiales el rango fue de 29 a 2282 ng L^{-1} . Estos estudios indican la presencia de microcontaminantes orgánicos en diferentes fuentes de agua de nuestro país¹⁰.

1.1. Pirazinamida

La pirazinamida (PIRA) es uno de los antibióticos más usados debido a su eficacia y tolerabilidad en el tratamiento de la tuberculosis, la cual se

considera como una enfermedad re-emergente y uno de los problemas de salud más importantes en todo el mundo¹¹.

La PIRA o 2-aminocarbinolpirazina o pirazina-2-carboxamida ($C_5H_5N_3O$, $M= 123 \text{ g mol}^{-1}$) es una molécula sintética e hidrosoluble (Figura 1.1). La PIRA es uno de los fármacos antimicobacterianos más antiguos y se utiliza en regímenes combinados de medicamentos contra micobacterias resistentes, por ser más efectiva y menos tóxica que otros fármacos. Comúnmente se administra conjuntamente con isoniaziada, etambutol, rifampicina y/o estreptomina¹²⁻¹⁴.

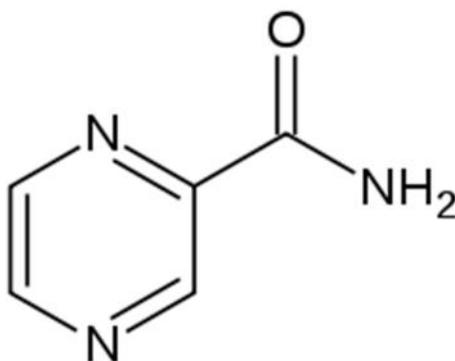


Figura 1.1. Estructura química de la pirazinamida.

Como se mencionó anteriormente, la contaminación del agua por la continua aportación de microcontaminantes, como los fármacos y sus metabolitos, se ha convertido en los últimos años en un problema ambiental relevante a nivel mundial, por lo que se ha impulsado el desarrollo de sistemas novedosos de descontaminación de agua más eficaces y versátiles.

La necesidad de investigar no sólo la presencia de los contaminantes emergentes en el medio ambiente acuático, sino también la de sus productos de degradación (un área por lo general ignorada) ha sido formulada por diversos científicos en los últimos años. La formación de productos de degradación tiene lugar mediante la biodegradación y fotodegradación, las cuales se llevan a cabo básicamente en dos escenarios: (i) en los procesos de depuración de aguas residuales (ii) y en el medio ambiente acuático¹.

Una alternativa para remover eficientemente los contaminantes orgánicos emergentes del agua son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), los cuales se basan en la generación de agentes oxidantes como el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$), una especie oxidante muy reactiva ($E^0 = 2.8 \text{ V vs ENH}$) y no selectiva, que permite el tratamiento de contaminantes en aguas residuales que contienen compuestos orgánicos muy variados³. Los radicales hidroxilo inician una serie de reacciones de oxidación que dan lugar a la mineralización de los compuestos orgánicos, produciendo finalmente CO_2 y H_2O . Debido a la extrema reactividad de los radicales ($\text{HO}\bullet$), son especies con un período muy corto de vida por lo que deben generarse de manera continua.

La utilización de PAOs en la eliminación de compuestos farmacéuticos se ha desarrollado de manera exponencial en la última década, siendo el proceso de fotocátalisis heterogénea, ozonización y los procesos Fenton y foto-Fenton, los más utilizados (Figura 1.2)¹.

Los PAOs se pueden usar solos o combinados entre sí o con métodos convencionales, además son empleados para la desinfección de las aguas tratadas por inactivación de bacterias y virus.

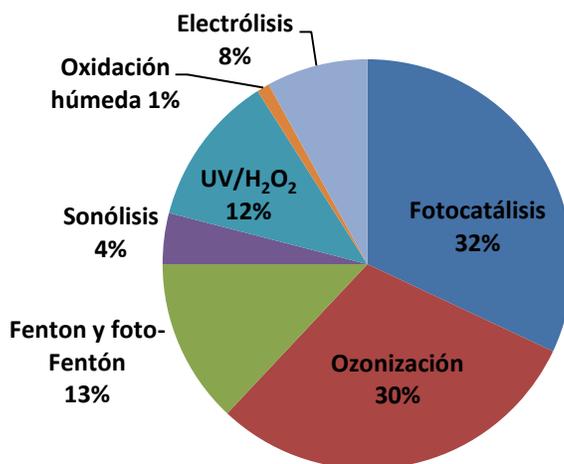


Figura 1.2. Distribución de los PAOs empleados para la degradación de compuestos farmacéuticos 3.

Los PAOs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos en función de la utilización o no de fuentes de radiación. En la tabla 1.1 se indican algunos de los procesos más utilizados actualmente ¹⁰. En la sección del marco teórico se describen los procesos de tratamiento que serán empleados en este trabajo de investigación.

Tabla 1.1. Procesos avanzados de oxidación comúnmente empleados en el tratamiento de aguas residuales.

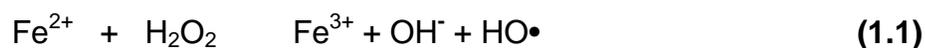
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /HO ⁻)	Fotólisis con radiación ultravioleta lejano
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV con H ₂ O ₂

Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	UV con O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea

MARCO TEÓRICO

1.2. Proceso Fenton

El proceso Fenton es uno de los mecanismos más efectivos para la generación de radicales hidroxilo. Este proceso consiste en la descomposición catalítica del H_2O_2 por medio de Fe^{2+} en medio ácido (ecuación 1.1). Mientras que el Fe^{3+} formado puede reaccionar con el H_2O_2 , también a pH ácido, por un proceso alterno denominado Fenton-like, cuya principal característica es la formación del radical $\text{HOO}\cdot$ de menor poder oxidante ($E^0 = 1.44 \text{ V vs ENH}$) a partir de Fe^{3+} y peróxido, pero que garantiza la regeneración del catalizador a Fe^{2+} (ecuación 1.2)^{4,15,16}. Cabe mencionar, que solo se necesita una pequeña cantidad catalítica de Fe^{2+} debido a este proceso de regeneración.



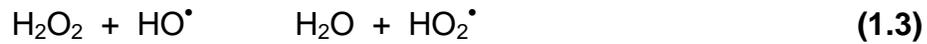
El proceso Fenton ha demostrado ser muy eficiente en el tratamiento de numerosos contaminantes en medio acuoso, como fenoles, clorofenoles y fármacos provenientes de aguas residuales industriales ¹⁵. Entre las ventajas del proceso Fenton frente a otros tratamientos de oxidación es que el tiempo

requerido para la reacción es relativamente corto, su aplicación es sencilla y no requiere de suministro de energía. Adicionalmente, los reactivos utilizados son fáciles de manejar, ambientalmente amigables y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo¹⁷.

La eficiencia del proceso Fenton depende de las condiciones de temperatura, 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 oxidación³. 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. La dosis de peróxido de hidrógeno debe establecerse de acuerdo con la concentración inicial de contaminante, siendo común utilizar la dosis correspondiente a la cantidad estequiométrica de la demanda química de oxígeno; aunque depende de la respuesta de cada compuesto al proceso de oxidación^{3,15}. La dosificación eficiente del peróxido de hidrógeno es también un parámetro que se considera en la optimización económica del proceso, dado que los intermedios de reacción, especialmente los ácidos orgánicos de cadena corta que se encuentran en un estado cada vez más oxidado, son compuestos refractarios a la oxidación química⁴.

Por otra parte, cuando el H_2O_2 o el ion ferroso se encuentran en cantidades superiores a las adecuadas, pueden actuar como secuestradores de

radicales hidroxilo, reduciendo la eficiencia del proceso de degradación (ecuaciones 1.3 y 1.4).

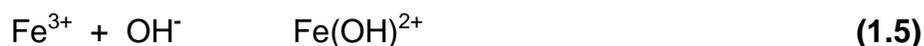


Por otro lado, la necesidad de controlar el pH es uno de los mayores inconvenientes de aplicación del proceso Fenton, ya que requiere la adición de grandes cantidades de reactivos con la finalidad de acidificar el efluente. En la mayoría de los estudios de aplicación del proceso Fenton, se ha observado que presenta su máxima actividad catalítica a pH 2.8-3.0. A pH menor a 2.8, la ecuación 1.2 puede verse inhibida, mientras que a pH mayor que 3, el Fe^{3+} forma hidroxocomplejos o puede precipitar en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y la molécula de H_2O_2 puede transformarse en O_2 y H_2O en lugar de generar radicales hidroxilo. Además, la formación de algunos complejos de Fe^{2+} a pH mayor provoca una disminución de la cantidad de catalizador disponible.

Se ha reportado que a valores de pH entre 3 y 7 la especie predominante es el $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ el cual es considerado también como responsable de la producción de radicales hidroxilos principalmente bajo radiación UV-Vis¹⁵ como se discute en la siguiente sección. Sanz y colaboradores (2003) reportaron la degradación de fenol por proceso Fenton a valores de pH 3, 4.5 y 6 alcanzando más del 90% de degradación en menos de 60 min, mientras que a valores menores de pH la degradación fue menor al 10 % en el mismo tiempo¹⁸.

1.3. Proceso foto-Fenton

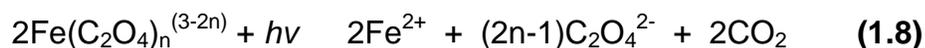
Los sistemas Fenton se ven favorecidos si se aplica radiación ultravioleta-visible, un proceso conocido como foto-Fenton. En este sistema, la radiación promueve la formación de hidroxocomplejos de Fe^{3+} (ecuación 1.5) y estos complejos a su vez, dan lugar a la formación de radicales hidroxilo (ecuación 1.6)¹⁵. De esta manera, bajo irradiación UV, el Fe^{3+} producto de la reacción Fenton puede reducirse a Fe^{2+} que reacciona con el H_2O_2 presente, con lo cual se promueve una mayor producción de $\text{HO}\cdot$. Adicionalmente, es posible llevar a cabo el proceso foto-Fenton bajo radiación solar, ofreciendo ventajas económicas y ambientales⁴.



Por otro lado, el H_2O_2 dado su elevado poder oxidante ($E^0 = 1.78 \text{ V vs. ENH}$), presenta una fuerte tendencia a participar en reacciones vía radical hidroxilo, a partir de la ruptura homolítica de su enlace O-O. La radiación permite la fotólisis del H_2O_2 de acuerdo con la ecuación 1.7, favoreciendo la formación de radicales hidroxilo¹⁵.



Por su parte, los iones ferrosos y férricos presentan la tendencia a formar complejos orgánicos (carboxilatos) que pueden tener efectos diversos en el proceso de degradación; sin embargo, estos complejos de hierro formados se pueden romper al aplicar radiación ultravioleta al medio de reacción. Se ha reportado que el proceso foto-Fenton puede ser mejorado mediante el uso de algunos complejos orgánicos de hierro como oxalatos (ecuación 1.8) y citratos, debido a que son compuestos fotosensibles, los cuales pueden favorecer la solubilidad del hierro y debido también a la formación de especies oxidantes secundarias cuando estos complejos son fotolizados (ecuación 1.9)^{19,20}. La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe³⁺ es una fuente adicional de especies oxidantes y el Fe(II) fotogenerado aumenta a su vez la producción de HO• en la reacción de Fenton^{21,22}.



1.4. Antecedentes

La degradación de diversos compuestos químicos presentes en efluentes (incluyendo compuestos farmacéuticos) usando PAO's, representa una alternativa económica y efectiva con un gran potencial de aplicación en el tratamiento de aguas residuales. A continuación se describen algunos estudios reportados recientemente sobre la remoción de contaminantes orgánicos donde se ha evaluado el proceso foto-Fenton.

Rodríguez-Gil y colaboradores (2010)²³ llevaron a cabo la degradación de 56 fármacos encontrados en concentraciones entre 500 a 2000 ng L⁻¹ en muestras de aguas de 4 ríos en Madrid, España. Se aplicó el proceso foto-Fenton, usando fuente de radiación UV ($\lambda = 313$ nm); el procedimiento se llevó a cabo usando 0.1 mM de FeSO₄, pH 3 y la cantidad necesaria estequiométrica de H₂O₂ para la completa mineralización. En dicho estudio se alcanzó un alto grado de mineralización (70%) y un porcentaje de degradación mayor del 90% para todos los compuestos estudiados.

Por otra parte, Yamal-Turbay y colaboradores (2012)²⁴ lograron el 100% de degradación de cafeína (300 mg L⁻¹). Este compuesto tiene un extendido uso en formulaciones farmacéuticas. El tratamiento se llevó a cabo mediante el proceso foto-Fenton usando FeSO₄ como fuente de hierro y aplicando un sistema de dosificación de H₂O₂ en intervalos de tiempo de 0, 45 y 90 min, obteniendo un abatimiento del 70% de COT en 120 min. Las condiciones óptimas de operación fueron a pH 2.9 empleando una relación molar Fe²⁺/H₂O₂ de 1:50.

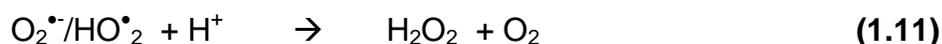
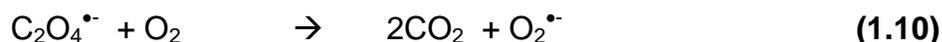
La aplicación de fuentes alternativas de hierro (II) al FeSO₄, para el proceso foto-Fenton también se ha estudiado. Bobu y colaboradores (2008)²⁵ mineralizaron ciprofloxacino (50 mg L⁻¹) en muestras de aguas residuales. El tratamiento fue asistido por foto-Fenton usando un nanocompuesto de Fe basado en una arcilla laponita modificada (Fe-Lap-RD) como catalizador

heterogéneo en presencia de peróxido de hidrógeno y radiación UV ($\lambda = 259$ nm). Las condiciones óptimas de operación fueron pH 3 y una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:3, logrando la degradación completa del contaminante y 57% de mineralización en un tiempo de 30 min.

Sin embargo, se han observado mejores resultados para el proceso foto-Fenton empleando compuestos de Fe (II), en especial complejos orgánicos tal como lo demostraron Kwan y colaboradores (2003)²⁶, quienes estudiaron la oxidación del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) en concentración 1 mM. El proceso fue evaluado a pH 3 empleando 1 mM H_2O_2 y como fuentes de hierro: sulfato de Fe (II) y Fe(III) y oxalato de Fe (II) y Fe(III) en concentraciones de 0.1mM. Se observó una mayor eficiencia en la degradación con el uso de oxalato ferroso que con FeSO_4 , lo que se atribuyó a que los complejos organometálicos presentan mayor sensibilidad a la luz (es decir que son más susceptibles de absorber radiación) que los iones Fe^{2+} o Fe^{3+} provenientes de los compuestos con sulfato.

El mismo grupo de investigación en el 2007¹⁹ reportó la degradación del 2,4-D empleando diversos complejos de Fe^{2+} a pH 2.8 bajo radiación UV ($\lambda = 350$ nm). Los porcentajes de degradación del 2,4-D se vieron favorecidos en el siguiente orden: Fe^{+2} -oxalato > Fe^{+2} -citrato > Fe^{+2} -formato > Fe^{+2} -maleato > Fe^{+2} -EDTA. Las pruebas se llevaron a cabo empleando 0.1 mM Fe^{+2} y 1 mM H_2O_2 , alcanzando 97% de degradación en 30 min cuando se utilizó Fe^{+2} -oxalato. Los

autores atribuyen esta tendencia a la formación de especies reactivas en la fotólisis del oxalato, tales como los radicales superóxido y su ácido conjugado, el radical hidroperóxido (ecuaciones 1.10 y 1.11). Por otra parte, ligandos como el EDTA pueden competir con el contaminante por los radicales HO[•], reduciendo la eficiencia de la degradación.



Como podemos apreciar, el proceso foto-Fenton es aplicable al tratamiento de distintos contaminantes orgánicos incluyendo fármacos, alcanzando la degradación completa y porcentajes de mineralización superiores al 50% en tiempos de tratamiento relativamente cortos (30 min), con diversas relaciones molares de Fe²⁺/H₂O₂ (1:1 a 1:50) y diferentes fuentes de Fe²⁺, realizando las pruebas principalmente a pH ácido (2.8 - 3.0). Sin embargo, el trabajar en medio ácido implica un gasto de reactivos así como de tiempo invertido en el ajuste de pH. Es ahí donde se abre un área de oportunidad en estos procesos donde se minimicen los costos y tiempos de operación si se encuentran condiciones de trabajo adecuadas (relación Fe²⁺/H₂O₂ y fuente de hierro) para obtener porcentajes de degradación y de mineralización adecuados a pH mayor de 3.

Se han reportado estudios donde ha sido aplicado el proceso Fenton en la degradación de diversos contaminantes trabajando con valores de pH diferentes del óptimo (2.8-3.0) y fuentes de hierro alternativas. Carra y colaboradores (2013)²⁷ llevaron a cabo la degradación de una mezcla de pesticidas mediante el proceso foto-Fenton solar con radiación UV ($\lambda = 327\text{--}384\text{ nm}$) y una relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:30, la reacción se llevó a cabo a pH neutro en una planta piloto. El proceso se evaluó para 5 pesticidas comerciales (10 mg L^{-1} cada uno), usando una concentración inicial de H_2O_2 (20 mM) y se estudió el efecto de la dosificación de FeSO_4 (5, 10 y 20 mg L^{-1}), obteniendo una mineralización del 20% aplicando una sola dosis y hasta 62% con las dosificaciones de hierro.

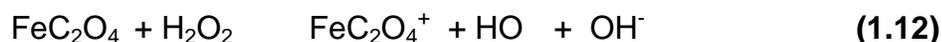
Otros estudios han logrado degradar distintos antibióticos a pH cercano al neutro, como lo reportado por Dias y colaboradores (2014)²⁸ quienes degradaron sulfametoxazol y trimetoprima y el trabajo realizado por De la Cruz y colaboradores (2012)²⁹ que reportaron la degradación de la mezcla de 32 microcontaminantes entre ellos fármacos, inhibidores de corrosión y pesticidas. Estos últimos aplicaron el proceso foto-Fenton con radiación UV ($\lambda = 254\text{ nm}$) y una relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:10 (con adiciones de 10, 25 y 50 mg L^{-1} de H_2O_2), alcanzando porcentajes de degradación del 97% en 30 min con la dosis de 50 mg L^{-1} de H_2O_2 . No obstante, el proceso de dosificación si no está bien diseñando, puede implicar un gasto adicional tanto de reactivos como de operación.

En la remoción de contaminantes a pH neutro, también se ha propuesto el uso de complejos de Fe^{3+} . Lima y colaboradores (2013)³⁰ compararon la cinética de degradación de ciprofloxacino (1 mg L^{-1} y 25 mg L^{-1}). Las fuentes de hierro evaluadas fueron (citrato, oxalato y nitrato férrico) y pH de 2.5, 4.5 y 6.5. Se observó que el proceso de degradación para las dos concentraciones del antibiótico es afectado por la fuente de hierro; los mejores resultados se obtuvieron a pH 4.5 utilizando citrato y oxalato férrico para una relación molar $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:50.

Dao y colaboradores (2011)³¹ investigaron la degradación de tres compuestos (atrazina, fenuron y ácido para-clorobenzoico) empleando el proceso Fenton a pH 7 utilizando complejos de nitriloacetato (NTA) de Fe(II) y Fe(III) y percloratos de Fe(II) y Fe(III) como fuentes de hierro. Los mejores resultados fueron obtenidos por los complejos de nitriloacetato (NTA-Fe(II)/ H_2O_2 y NTA-Fe(III)/ H_2O_2), mientras que para Fenton (Fe(II)/ H_2O_2) y Fenton-like (Fe(III)/ H_2O_2) no resultan ser tan eficientes lo que se atribuyó a una menor estabilidad y a la precipitación de hidróxidos en estos últimos a pH neutro en comparación con los complejos de NTA- Fe^{2+} .

El uso de oxalato ferroso ha demostrado alta eficiencia en la degradación de una serie de contaminantes orgánicos, tales como colorantes^{20,21,32}. En la fotodegradación del colorante negro reactivo B, Huang y colaboradores (2007)²⁰, utilizaron oxalato como ligante para la formación de complejos con Fe (II y III) en condiciones de pH de 4 a 6. Los resultados demostraron mayor

degradación del colorante utilizando $C_2O_4^{2-}/Fe^{2+}$. El proceso de formación de radicales hidroxilo en estos sistemas ocurre de acuerdo con la ecuación 1.12. El sistema foto-Fenton con $C_2O_4^{2-}/Fe^{2+}$, también se aplicó en la degradación de colorante índigo³² a pH entre 5 y 6, mostrando aproximadamente un 69% de mineralización del colorante en 3 h, con oxalato ferroso. Sin embargo, en estos trabajos se obtiene el oxalato ferroso mediante una preparación previa del complejo a partir de la mezcla de soluciones de Fe^{2+} y $C_2O_4^{2-}$, lo que implica una inversión de tiempo y la posible interferencia de iones como cloruros, sulfatos o nitratos provenientes de la fuente de Fe^{2+} . A la fecha, no se han encontrado reportes de la aplicación de este sistema a partir del reactivo FeC_2O_4 .



Por lo mencionado anteriormente, el proceso foto-Fenton es un proceso viable para la degradación de diversos contaminantes emergentes. Sin embargo, para cada contaminante orgánico existen condiciones experimentales únicas que deben evaluarse para alcanzar porcentajes de degradación óptimos. Adicionalmente, con base en estos estudios podemos afirmar que es factible trabajar el proceso foto-Fenton a valores de pH cercano al neutro, obteniendo porcentajes de degradación y mineralización altos usando una fuente de hierro (II) adecuada.

En cuanto a la degradación de PIRA, se han reportado escasos trabajos; uno de ellos es el realizado por Guevara y colaboradores (2012)², quienes realizaron la degradación fotocatalítica de pirazinamida (5 mg L^{-1}) en mezcla con isoniazida (10 mg L^{-1}), ambos compuestos de acción terapéutica contra la tuberculosis. Las condiciones experimentales fueron: radiación UV 365 nm ($5500 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$) y TiO_2 como catalizador (1 g L^{-1}) a pH 7, con lo que se obtuvo 71% de mineralización de la mezcla en 4 h. Los autores describieron que el fármaco más resistente a la degradación fotocatalítica bajo las condiciones establecidas fue PIRA, observando una baja velocidad de degradación para este compuesto (aproximadamente 25% de degradación en 2 h), lo que se atribuye principalmente a la estabilidad del anillo de pirazina. Uno de los principales inconvenientes en este tipo de tratamientos es la necesidad de retirar el catalizador una vez completada la reacción, a diferencia del proceso foto-Fenton propuesto en este proyecto, donde la reacción se lleva a cabo en un medio homogéneo, por lo que no requiere de la eliminación posterior de los catalizadores y en donde se esperan velocidades de degradación mayores que las obtenidas en el proceso fotocatalítico.

Otro estudio de pirazinamida es el publicado por Vargas y colaboradores (2003)³³, en el cual demostraron la fotodegradación de este fármaco identificando 4 subproductos en 48 h por la formación de especies intermediarias de oxígeno aplicando radiación UV-A ($\lambda = 300 \text{ nm}$) mediante el uso de 16 lámparas con una intensidad de 23 mW cm^{-2} ; sin embargo, el

tratamiento del contaminante en estas condiciones involucra un elevado costo energético debido al uso de lámparas de alta energía.

En un estudio publicado por Saranjit y colaboradores (2000)³⁴ se comparó la estabilidad de rifampicina, isoniazida y pirazinamida en mezcla (225, 150 y 750 mg L⁻¹, respectivamente). Las pruebas se llevaron a cabo durante 50 min bajo condiciones similares a las gástricas (2 g NaCl y 3.2 g de pepsina en 7 mL de HCl a 37 °C durante 50 min). En ambas condiciones, la rifampicina se degradó aproximadamente 17.8-24.4 %, la isoniazida entre 3.2 y 4.7 % y la pirazinamida prácticamente no se descompuso (<1%), lo que confirma la elevada estabilidad de estos fármacos bajo estas condiciones.

Aunque los PAO's se basan principalmente en la generación de radicales hidroxilo para la degradación de contaminantes, en ocasiones los mecanismos de degradación pueden seguir distintas rutas debido a la formación de otras especies oxidantes y pueden presentar diversos rendimientos de degradación. Por lo que en el presente trabajo se propone como alternativa de tratamiento, la aplicación del proceso foto-Fenton para la degradación de PIRA, aplicando un diseño de experimentos para determinar las condiciones de reacción en las que se alcanza el mayor grado de degradación y mineralización mediante el proceso foto-Fenton bajo radiación UV ($\lambda = 365$ nm). Para ello, se evalúan diferentes condiciones de pH (3, 4.5 y 6), diversas relaciones molares Fe²⁺/H₂O₂ (1:20, 1:30 y 1:40) y el uso de dos fuentes de Fe²⁺ (sulfato y oxalato ferroso).

1.5. Justificación

De acuerdo a la problemática que pueden ocasionar los contaminantes emergentes como los antibióticos en efluentes de agua y sabiendo que representan un riesgo a la salud, se propuso esta investigación para la evaluación de FeSO_4 y FeC_2O_4 como fuentes de Fe^{2+} en la degradación de pirazinamida mediante el proceso foto-Fenton, estudiando su efecto a pH 3, 4.5 y 6. De esta manera se plantea un tratamiento alternativo a lo ya reportado para la degradación de este contaminante recalcitrante poco estudiado y su posible aplicación en PTAR's.

1.6. Hipótesis

La degradación completa de pirazinamida se logra mediante el proceso foto-Fenton empleando FeC_2O_4 como fuente de hierro (II) a valores de pH mayores a 3 (4.5 y 6).

1.7. Objetivo general

- Degradar pirazinamida en solución acuosa mediante el proceso foto-Fenton utilizando FeC_2O_4 como fuente de hierro a pH 3, 4.5 y 6.

1.8. Objetivos específicos

- ▶ Evaluar el efecto del pH, fuente de Fe^{2+} (FeSO_4 y FeC_2O_4) y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la degradación de pirazinamida mediante el proceso foto-Fenton.
- ▶ Determinar la contribución de los procesos fotólisis, Fenton y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ en la degradación de la pirazinamida bajo las mejores condiciones experimentales observadas.
- ▶ Evaluar el grado de mineralización durante el proceso foto-Fenton mediante la medición de carbono orgánico total bajo las mejores condiciones de reacción encontradas.
- ▶ Evaluar el consumo de los reactivos de Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2) y formación de Fe^{3+} por técnicas espectrofotométricas durante la degradación de pirazinamida bajo las mejores condiciones experimentales.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales y equipos

2.1.1. Reactivos

Los reactivos utilizados fueron grado analítico. Para todos los experimentos se empleó agua desionizada para la preparación de las soluciones y agua nanopura (18 M⁻¹cm) para los análisis por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC). En la Tabla 2.1 se presenta un listado de los reactivos utilizados en este estudio.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados durante este estudio.

REACTIVO	MARCA	PUREZA
H ₂ SO ₄	CTR SCIENTIFIC	99%
HCl	CTR SCIENTIFIC	37.6 % p/p
NaOH	CTR SCIENTIFIC	97%
Pirazinamida	SIGMA ALDRICH	99%
H ₂ O ₂	CTR SCIENTIFIC	30 % p/v
FeSO ₄ 7H ₂ O	JALMEK	99%
FeC ₂ O ₄ 2H ₂ O	SIGMA ALDRICH	99%
Acetonitrilo	J. T. BAKER	Grado HPLC
Ácido 1-heptanosulfónico	FISHER SCIENTIFIC	Grado HPLC
Ácido acético	J. T. BAKER	Grado HPLC

2.1.2. Instrumentación

A continuación se describen los equipos y dispositivos que se utilizaron para el desarrollo del estudio de degradación de la pirazinamida.

- Espectrofotómetro UV-Visible, Modelo CARY 50 SCAN, Marca VARIAN
- Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) con detector UV-Vis, SERIES 200, Marca Perkin Elmer.
- Vortex Mixer (Mini Vortorex), Marca Fisher Scientific.
- Analizador de Carbono Orgánico Total, Modelo TOC-V CHS, Marca SHIMADZU.
- Medidor de pH BENCHTOP, Modelo ORION 3 STAR, Marca THERMO SCIENTIFIC.
- Agitador magnético con calentamiento, Modelo CIMAREC, Marca Barnstead Thermolyne.
- Lámpara de radiación UV Línea SPECTROLYNE Modelo XX-15N ($\lambda = 365$ nm).

2.2. Métodos

2.2.1. Método analítico

Se registró el espectro de absorción de una solución de pirazinamida a 10 mg L^{-1} para determinar la longitud de onda máxima de este compuesto en un espectrofotómetro UV-Vis. Las curvas de calibración mediante espectrofotometría UV-Vis y HPLC fueron registradas a la longitud de onda de máxima absorbancia del compuesto. A partir de cada curva de calibración se estimó la ecuación de la recta para la cuantificación de pirazinamida durante las degradaciones; así mismo, se calculó el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) mediante las ecuaciones 2.1 y 2.2. Los límites de detección y de cuantificación fueron determinados de acuerdo con las siguientes ecuaciones³⁵.

$$\text{LOD} = \frac{3s_{y/x}}{b} \quad (2.1)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10s_{y/x}}{b} \quad (2.2)$$

Donde:

a es la ordenada en el origen de la recta de regresión
 $s_{y/x}$ es la desviación estándar de los residuos de "y"

El método cromatográfico se llevó a cabo utilizando una columna de fase reversa del tipo monolítica C-18 ONIX (25 x 4.6 mm) y como fase móvil se usó una mezcla de 10 mM ácido heptanosulfónico a pH 3:acetonitrilo (98:2 v/v) con un caudal de 0.8 mL min^{-1} y un volumen de inyección de $50 \mu\text{L}$. El pH de la fase

móvil se ajustó con ácido acético grado HPLC. Se utilizó un detector UV-Vis y la longitud de onda de detección fue de 270 nm.

2.2.2. Diseño experimental

Se aplicó un diseño de experimentos factorial 3^2 para las dos fuentes de Fe^{2+} (sulfato y oxalato) para evaluar el efecto de los factores y sus interacciones. Los factores evaluados fueron pH (3, 4.5 y 6) y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1:20, 1:30 y 1:40). La reproducibilidad de los experimentos se estudió mediante la repetición en el punto central (pH 4.5, relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:30) con 3 réplicas. Ver la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Diseño de experimentos tipo de la degradación de pirazinamida por el proceso foto-Fenton para las dos fuentes de Fe^{2+} factorial 3^2 en la evaluación [†].

EXPERIMENTO	pH	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
1	3	1:20
2	3	1:30
3	3	1:40
4	4.5	1:20
5	4.5	1:30
6	4.5	1:40
7	6	1:20
8	6	1:30
9	6	1:40
10	4.5	1:30
11	4.5	1:30

La variable respuesta a considerar fue el porcentaje de degradación y la constante de velocidad a los 60 min de reacción. Los resultados obtenidos en el diseño experimental fueron analizados utilizando el programa estadístico STATISTICA 7.

Los experimentos se llevaron a cabo empleando una disolución de 250 mL de pirazinamida a una concentración inicial de 10 mg L^{-1} . Se ajustó el valor de pH (3, 4.5 ó 6) mediante la adición de HCl (0.1M) ó NaOH (0.05 M), posteriormente se agregó a la solución Fe^{2+} (como sulfato u oxalato) para obtener una concentración de 0.1 mM y una alícuota de H_2O_2 1 M, para mantener las relaciones molares de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en valores de 1:20, 1:30 ó 1:40. Inmediatamente la solución se irradió por 3 h con una lámpara UV de 365 nm (1800 mW cm^{-2}), se tomaron muestras para cuantificar la concentración del contaminante durante la degradación a períodos de tiempo establecidos (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 min) y se analizaron mediante HPLC.

2.2.3. Evaluación de la mineralización y evolución de Fe^{2+} y H_2O_2

Bajo las mejores condiciones de degradación obtenidas para cada fuente de hierro, se evaluó el grado de mineralización en un analizador de carbono orgánico total durante un periodo de reacción de 3 h tomando muestras en los mismos tiempos que la degradación propuestos, 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 min.

Así mismo, se evaluó la evolución en la concentración de Fe^{2+} , H_2O_2 y Fe^{3+} durante la degradación de pirazinamida bajo las mejores condiciones de degradación establecidas. El análisis se llevó a cabo por espectrofotometría UV-Vis, mediante la formación de complejos coloreados, usando los métodos de 1,10-fenantrolina ($\lambda = 510 \text{ nm}$), oxisulfato de titanio ($\lambda = 408 \text{ nm}$) y KSCN ($\lambda = 450 \text{ nm}$) para Fe^{2+} , H_2O_2 y Fe^{3+} , respectivamente (ver ANEXO I).

2.2.4. Pruebas control

Se llevaron a cabo las pruebas control: fotólisis, Fenton y oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ bajo las mejores condiciones de experimentación encontradas en el tratamiento foto-Fenton, para determinar la contribución de estos procesos en la degradación del fármaco estudiado. Todas estas pruebas se realizaron en 250 mL de una solución de pirazinamida de 10 mg L^{-1} ajustada a pH 3. En la prueba de fotólisis, la solución de pirazinamida únicamente fue irradiada con la lámpara UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Para la oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, la cantidad de peróxido añadida fue la correspondiente a la mejor relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ establecida (1:20) e irradiando con la lámpara UV (las condiciones de pH y relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ seleccionadas se discuten en la Sección 3.3). Finalmente, las pruebas de degradación con proceso Fenton, se llevaron a cabo en relación molar 1:20 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y usando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fuentes de hierro. Todos los residuos generados en los procesos anteriormente descritos, fueron dispuestos de acuerdo con el ANEXO IV.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Método analítico

Se obtuvo el espectro de absorción de la solución de pirazinamida de una concentración de 10 mg L^{-1} haciendo un barrido de 190 a 400 nm, para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia, la cual se observó a 270 nm (Figura 3.1). Por lo tanto se realizaron a esta longitud de onda las lecturas de los estándares para obtener la correspondiente curva de calibración.

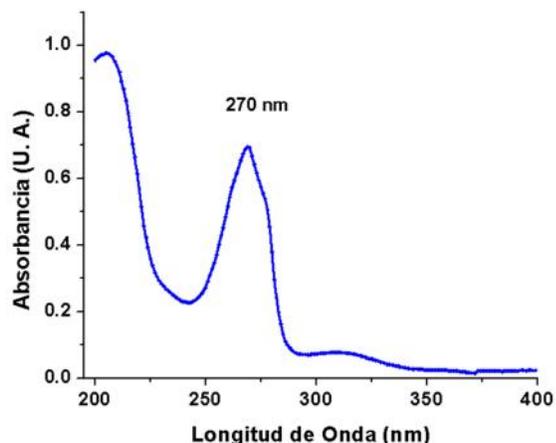


Figura 3.1. Espectro de absorción de una solución de pirazinamida (10 mg L^{-1}).

Las curvas de calibración por espectrofotometría UV-Vis y HPLC se elaboraron a partir de una serie de estándares ($0.5, 2, 4, 6, 8, 10$ y 12 mg L^{-1}). En la Figura 3.2 se muestra la curva de calibración de pirazinamida elaborada

por espectrofotometría UV-Vis, obteniéndose un límite de detección de 0.21 mg L⁻¹ y un límite de cuantificación de 0.72 mg L⁻¹.

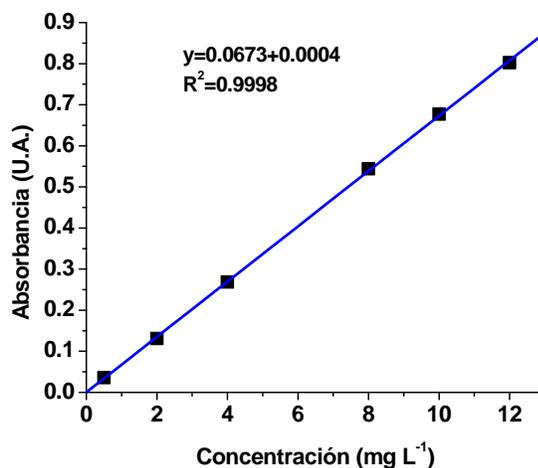


Figura 3.2. Curva de calibración de pirazinamida obtenida mediante espectrofotometría UV-Vis.

Por otra parte, las condiciones cromatográficas fueron establecidas con base en lo reportado por Guevara y colaboradores (2012)². En la Figura 3.3 se muestra el cromatograma para un estándar de pirazinamida con un tiempo de retención de 1.13 min.

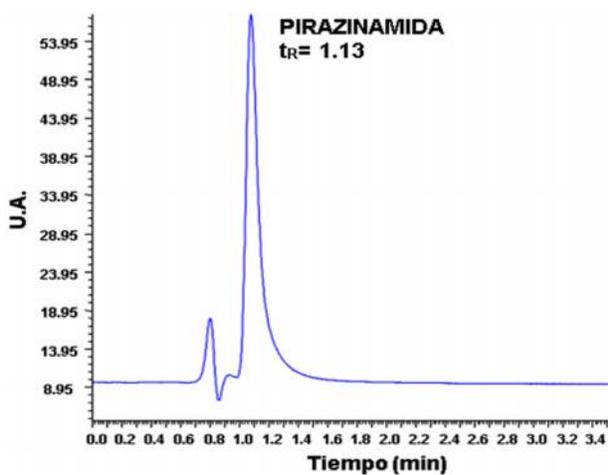


Figura 3.3. Cromatograma de pirazinamida (10 mg L⁻¹) obtenido mediante cromatografía de líquidos de fase reversa.

La curva de calibración obtenida mediante esta técnica analítica presenta un límite de detección de 0.61 mg L^{-1} y un límite de cuantificación de 2.04 mg L^{-1} , calculadas con las ecuaciones 2.3 y 2.4 respectivamente, que son mayores que los obtenidos por espectrofotometría UV-Vis, por lo que la cuantificación del fármaco en las pruebas de degradación se realizó mediante cromatografía de líquidos, considerando además que mediante espectrofotometría UV-Vis, se aprecia una interferencia en la absorbancia causado por la presencia de hierro y H_2O_2 usados durante el proceso de degradación, mientras que por HPLC, la separación de los compuestos evita que los reactivos de Fenton interfieran en la determinación de PIRA.

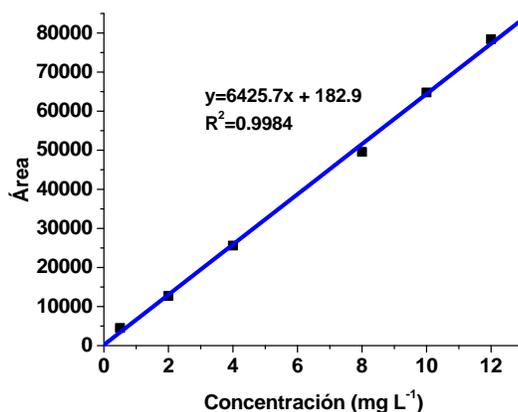


Figura 3.4. Curva de calibración de pirazinamida obtenida mediante cromatografía de líquidos de fase reversa.

3.2. Evaluación de la degradación de pirazinamida

Se realizaron las pruebas de degradación de acuerdo al diseño experimental planteado: tres valores de pH (3, 4.5 y 6) y 3 relaciones molares

de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1:20, 1:30 y 1:40) para las dos fuentes de hierro de donde se obtuvieron los siguientes resultados:

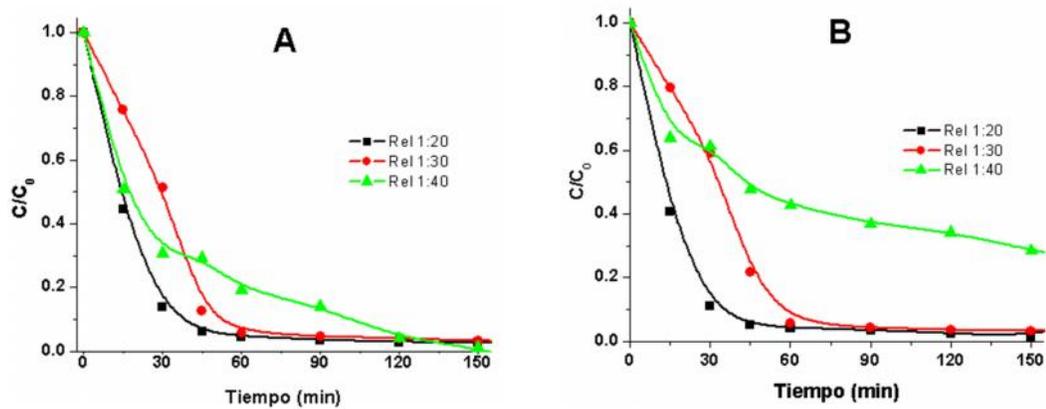


Figura 3.5. Degradación de pirazinamida a pH 3, mediante el proceso foto-Fenton con las relaciones molares ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) de () 1:20, () 1:30 y () 1:40. A) FeSO_4 y B) FeC_2O_4 .

De acuerdo con lo observado en la Figura 3.5, a pH 3 la mejor relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ fue 1:20 para las dos fuentes de hierro, degradando 95% de pirazinamida en 60 min con ambos catalizadores y solo para el caso del sulfato ferroso se alcanzaron porcentajes de degradación muy cercanos al 100% para las tres relaciones molares a 180 min de reacción; mientras que con oxalato ferroso se observa un efecto negativo con el aumento de la relación molar, obteniendo casi el 100% de degradación en 3 h para las relaciones 1:20 y 1:30 y solo 75% para 1:40, esta tendencia es debida, a que a una mayor concentración o exceso de H_2O_2 puede actuar como agente secuestrante de radicales hidroxilos por lo que se tiene menos radicales disponibles en el medio para la degradación del compuesto (ecuación 1.3)4.

Con ambas fuentes de hierro para la relación 1:40, la velocidad de degradación fue menor. Para el caso del FeC_2O_4 este efecto es más notable, como lo observado por Xiao y colaboradores (2014)^{36,37}, quienes obtuvieron un menor grado de degradación de un colorante a concentraciones elevadas de H_2O_2 , lo que se lo atribuye a una represión del estado excitado del ferrioxalato (ecuación 3.1).

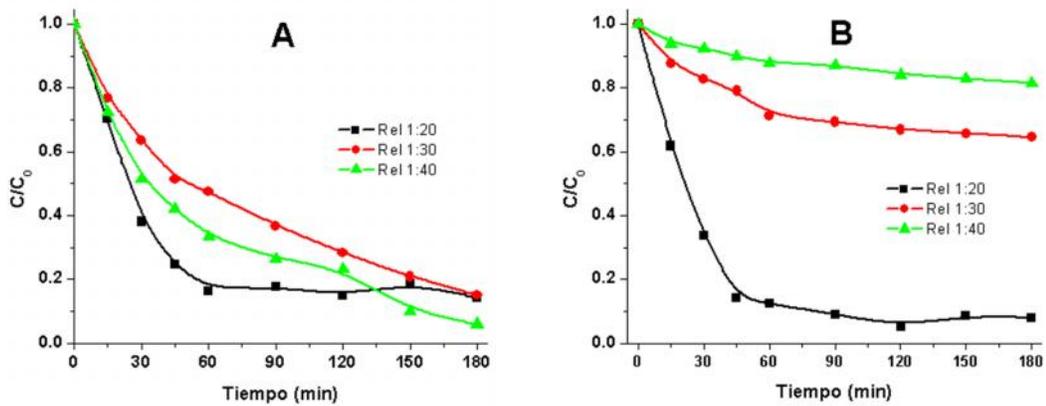
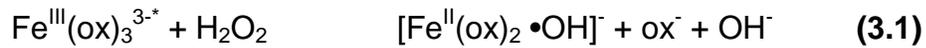


Figura 3.6. Degradación de pirazinamida a pH 4.5, mediante el proceso foto-Fenton a tres relaciones molares ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) () 1:20, () 1:30 y () 1:40 (A. FeSO_4 y B. FeC_2O_4).

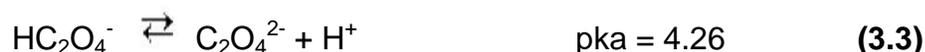
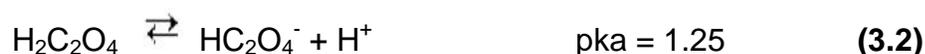
A valor de pH 4.5, se observaron los mejores resultados a relación molar 1:20 para ambas fuentes de hierro. Utilizando sulfato ferroso, se observó un 83% de degradación en 60 min y 85% en 180 min de reacción; mientras que con oxalato ferroso se obtuvo 88% de degradación en 60 min y 92% en 180 min.

Se aprecia un menor grado de degradación con oxalato ferroso, en relaciones molares mayores a 1:20 (1:30 y 1:40) que con FeSO_4 , obteniendo porcentajes de degradación del 36 y 19% en 180 min para 1:30 y 1:40 respectivamente. Esto puede explicarse debido al exceso de H_2O_2 que actúa como secuestrante de radicales hidroxilo como se discute a pH 3 y a que a elevadas concentraciones de H_2O_2 se consume el oxalato, reduciendo la efectividad del proceso de foto-Fenton en estas condiciones de pH como lo indica Vedrenne y colaboradores (2012)³², quienes evaluaron el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la degradación de un colorante índigo sintético en condiciones de pH en un rango de 5 a 6 con oxalato ferroso (relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:228$).

El aumento de pH favorece la formación del complejo de oxalato ferroso (ecuación 3.1 a 3.3). Lee y colaboradores (2014)³⁸, reportaron un aumento en la velocidad de degradación de 4-clorofenol a medida que aumenta el pH en un rango de 3.5 a 6.5, utilizando una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:20$ en ausencia de H_2O_2 (el cual se formó a partir de la reducción de O_2) y de radiación, obteniendo un mejor porcentaje de degradación a pH 4.5.

Sin embargo, en el presente trabajo, el porcentaje de degradación de pirazinamida no mejora al incrementar el pH, esto posiblemente se debe a la estructura de pirazinamida, ya que de acuerdo a lo observado por estos mismos autores, las moléculas nitrogenadas presentan mayor estabilidad a la

degradación. En este caso, la molécula de pirazinamida presenta átomos de nitrógeno en su estructura, lo que puede favorecer la formación de complejos organometálicos^{39,40}, especialmente al aumentar el pH (por ejemplo a pH 6), ya que en estas condiciones el par de electrones libres de los nitrógenos se encuentran más disponibles para formar estos complejos, mientras que a valores de pH más bajos, la molécula se encuentra principalmente protonada.



Por otra parte, se ha reportado que a pH menor a 5, las especies predominantes son $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ y $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (ANEXO III) las cuales se consideran altamente fotoactivas (es decir, que absorben radiación)^{20,21} que pueden regenerar Fe^{2+} y producir H_2O_2 , como se indica en las ecuaciones 3.5 a la 3.9 y de esta manera promover la producción de especies oxidantes. Sin embargo, esto depende de la concentración de oxalato presente. En base a las concentraciones de hierro y oxalato usadas en este estudio (Fig. A.13. ANEXO III), a pH 3 la especie predominante es $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ la cual empieza a descender a pH 4 y alcanzando un valor mínimo a pH 6. Por otra parte a pH 4.5 y 6 las especies predominantes son $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ y $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, mientras que a pH 3 el FeC_2O_4 se disocia más fácilmente que a pH 4.5 y 6, debido a la presencia de

una mayor concentración de H^+ los cuales compiten con el Fe^{2+} para unirse al $C_2O_4^{2-}$ y formar el ácido oxálico (ecuaciones 3.2, 3.3).

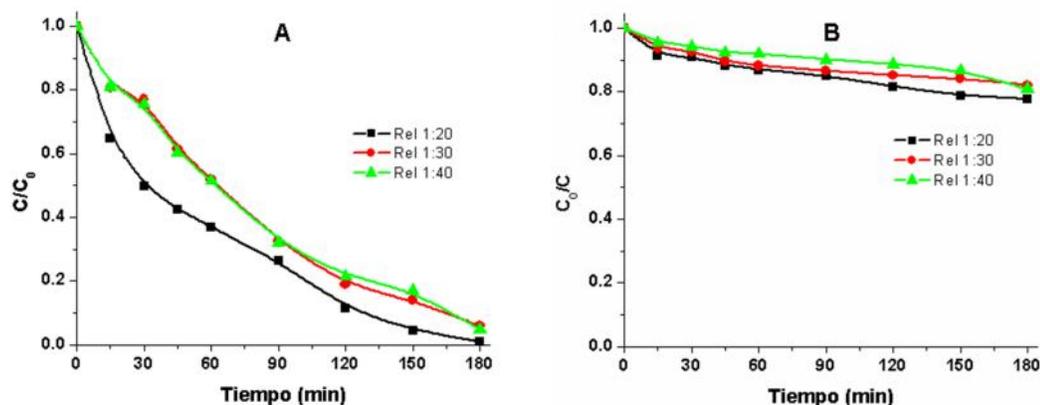
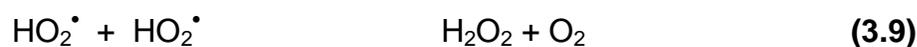
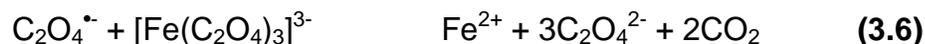
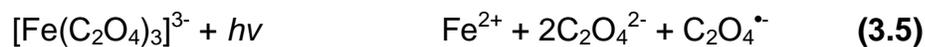


Figura 3.7. Degradación de pirazinamida a pH 6, mediante el proceso foto-Fenton con relaciones molares (Fe^{2+}/H_2O_2) () 1:20, () 1:30 y () 1:40 (A. $FeSO_4$ y B. FeC_2O_4).

Al trabajar a pH 6, se observa un menor porcentaje de degradación de pirazinamida en comparación a las otras condiciones de pH. A este valor de pH se propicia principalmente la formación del complejo de hierro $Fe(OH)_2^+$ (ANEXO III), una especie soluble y menos fotoactiva que $Fe(OH)^{2+}$ en la regeneración de Fe^{2+} (Ecuación 1.6) de acuerdo a los resultados obtenidos¹⁸. A

pH mayor a 6, las especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} no existen en solución acuosa y la especie predominante de hierro es $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en forma de precipitado, el cual no puede regenerarse a ion ferroso²¹. Cabe mencionar que en este trabajo no se observó la formación de precipitado durante el proceso de la degradación.

Por otro lado, a pH 6 el comportamiento fue muy similar con las relaciones molares estudiadas, lo que indica que la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ no influye a este pH, independientemente de la fuente de hierro. Sin embargo, con sulfato ferroso se alcanza un porcentaje de degradación cercano al 100% en 180 min de reacción, en tanto que con oxalato ferroso se obtuvo aproximadamente 20% de degradación, mostrando una fuerte influencia del anión oxalato, el cual limita la disponibilidad de Fe^{2+} en el medio.

El proceso foto-Fenton con oxalato ferroso ha mostrado ser efectivo en la remoción de colorantes^{20,21} a pH entre 4 y 6. En dichos estudios la formación del oxalato ferroso se lleva a cabo previamente mezclando en diversas proporciones soluciones de Fe^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en una relación molar óptima de $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 1:3, cuyo valor se atribuye al límite de transferencia carga de ligante con el metal y a que la presencia de altas concentraciones de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ tiene un efecto adverso en la velocidad de degradación ya que los $\bullet\text{OH}$ presentes degradaran también al oxalato en exceso además del contaminante³⁶. En el presente estudio, la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ fue 1:1, lo que podría explicar también los bajos valores de fotodegradación a pH 6 obtenidos con FeC_2O_4 en comparación con FeSO_4 .

De acuerdo con los resultados obtenidos en las degradaciones, se puede establecer que los porcentajes máximos de degradación se obtienen en condiciones ácidas (pH 3 y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:20). Sin embargo, es posible obtener más del 80% de degradación en 3 h a pH 4.5 con ambas fuentes de hierro y a pH 6 con sulfato ferroso a relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:20 se logra el 63%. A relaciones molares mayores que ésta, la presencia de elevadas concentraciones de H_2O_2 actúa como secuestrante de radicales hidroxilos y tiene un efecto adverso durante el proceso de degradación. Adicionalmente el exceso de H_2O_2 inhibe el estado excitado del ferrioxalato como se mencionó con anterioridad en los valores de pH estudiados, por lo que es más evidente el efecto de la cantidad de H_2O_2 cuando se usa FeC_2O_4 como fuente de hierro.

En comparación con lo reportado por Guevara (2012), donde se alcanza un porcentaje de degradación del 20% en aproximadamente 2 h, el proceso Fenton presenta una ventaja en la velocidad de degradación de este compuesto, logrando más del 80% de degradación en 60 min a pH 3 y 4.5 para la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:20 empleando ambas fuentes de hierro, incluso en distintas condiciones de reacción con el proceso foto-Fenton se logra cerca del 100% de degradación de pirazinamida en 180 min, lo que permite ampliar las condiciones de tratamiento (pH y relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) en un efluente real para obtener altos porcentajes de degradación.

Por otra parte, para comparar el efecto de los parámetros estudiados en los primeros minutos de la reacción, se calculó también la constante de velocidad.

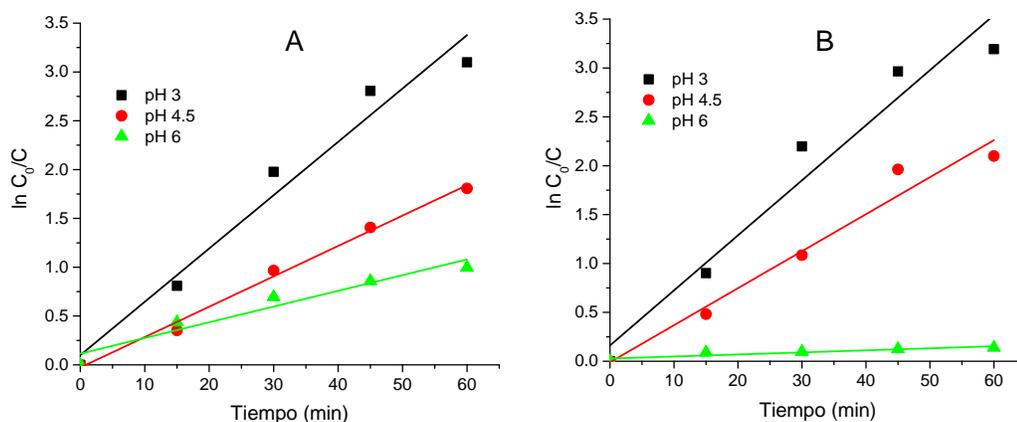


Figura 3.8. Cinéticas de degradación de pirazinamida a diferentes valores de pH, mediante el proceso foto-Fenton a relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 1:20, () pH 3, () pH 4.5 y () pH 6 empleando. A) FeSO_4 y B) FeC_2O_4 .

En la figura 3.8A se muestra la cinética de degradación a los diferentes valores de pH usando sulfato ferroso y en la figura 3.8B utilizando oxalato ferroso, ambos con una relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:20. A partir de la elaboración de estas gráficas se calcularon los parámetros cinéticos de constante de velocidad y tiempo de vida media en todas las condiciones de tratamiento, asumiendo una reacción de pseudo-primer orden como se ha reportado para este tratamiento en otros estudios^{21,26} y se calcularon los parámetros cinéticos de acuerdo con la siguientes ecuaciones (3.10 y 3.11)⁴¹. Los resultados se reportan en la tabla 3.1.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (3.10)$$

La ecuación 3.10 se puede reescribir de la forma $y = mx + b$, por lo que $\ln C$ es una función lineal del tiempo expresado de la siguiente manera:

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (3.11)$$

Donde:

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

C_0 = concentración inicial (mg L^{-1})

C = concentración a determinado tiempo (mg L^{-1})

Otro parámetro calculado fue el tiempo de vida media del compuesto ($t_{1/2}$), el cual es el tiempo que se requiere para que la concentración del reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial. Este parámetro se calculó a partir de la constante de velocidad de acuerdo a la ecuación 3.12.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.12)$$

Donde:

$t_{1/2}$ = tiempo de vida media (min)

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

3.3. Análisis Estadístico de Resultados

Para cada condición propuesta en el diseño experimental, se calculó el porcentaje de degradación en 1 h, las constantes de velocidad y tiempo de vida

media para determinar estadísticamente los factores que afectan la degradación de pirazinamida (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Porcentajes de degradación, constantes de velocidad y tiempos de vida media para FeSO_4 y FeC_2O_4 .

pH	$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$	FeSO_4				FeC_2O_4			
		% Degradación 60min	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	$t^{1/2}$ (min^{-1})	% Degradación 60min	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	$t^{1/2}$
3	01:20	95.49	5.46	0.9686	12.7	95.89	5.63	0.9531	12.3
	01:30	94.19	4.99	0.9678	13.9	94.35	4.70	0.9397	14.7
	01:40	80.76	2.56	0.9280	27.1	57.19	1.33	0.9165	52.1
4.5	01:20	83.58	3.11	0.9936	22.3	87.74	3.79	0.9682	18.3
	01:30	58.36	1.10	0.9947	46.8	26.44	0.52	0.9439	133.3
	01:40	66.63	1.83	0.9879	37.9	12.23	0.20	0.9365	346.6
6	01:20	63.04	1.61	0.9406	43.1	7.16	0.21	0.9942	330.1
	01:30	48.00	1.05	0.9744	66.0	11.87	0.20	0.9219	346.6
	01:40	48.55	1.08	0.9833	64.2	8.16	0.14	0.8916	495.1
4.5	01:30	52.10	1.23	0.9179	56.4	28.78	0.49	0.9589	141.4
		47.10	1.48	0.9286	63.0	22.57	0.47	0.9363	147.5

De acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, las mejores condiciones de operación para ambas fuentes de hierro, son las pruebas realizadas a pH 3 y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:20; logrando la degradación completa del fármaco en 3 h y los valores de constante de velocidad más altos. Adicionalmente, se obtuvieron constantes de velocidad y $t_{1/2}$ muy similares con ambas fuentes de Fe^{2+} , aunque ligeramente mayores con

FeC_2O_4 en comparación con lo obtenido con FeSO_4 a pH 3 y 4.5 en relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:20, lo que se atribuye a la fotosensibilidad de oxalato.

En segundo término resultaron también muy favorables las degradaciones a pH 3 en las relaciones molares $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:30 y 1:40. Las degradaciones realizadas con sulfato ferroso arrojaron porcentajes de degradación del 94 y 81% respectivamente para estas relaciones molares y 94 y 57% con oxalato ferroso en las condiciones mencionadas.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla se confirma que las mejores condiciones de operación las constituyen la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ más baja (1:20) y el pH más bajo (pH 3) para ambas fuentes de hierro con degradaciones superiores al 95% en 1 h de reacción. Debido a que el grado de degradación aumenta al disminuir la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, se evaluó el efecto de una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ menor a las establecidas originalmente en el diseño de experimentos, realizando una prueba adicional a relación molar 1:10 (ANEXO II); sin embargo, no se obtuvieron mejores resultados en los porcentajes de degradación y esto se debe a que la concentración de peróxido es menor y por lo tanto se tiene una menor formación de radicales $\text{HO}\bullet$ necesarios para alcanzar mayores porcentajes de degradación.

Por otro lado, para evaluar la reproducibilidad en los experimentos realizados en el diseño de experimentos en la Tabla 1, se presentan las gráficas

de degradación realizadas por triplicado (Figura 3.9) en el punto central del diseño de experimentos (pH 4.5 y relación molar 1:30 de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Para el caso de las degradaciones usando FeSO_4 , se obtuvo un porcentaje de degradación de 52.53 ± 5.64 en 60 min de tratamiento y 28.93 ± 6.41 con FeC_2O_4 , lo que corresponde a 11.88 y 9.02 % de desviación estándar relativa (RSD), respectivamente para cada fuente de hierro.

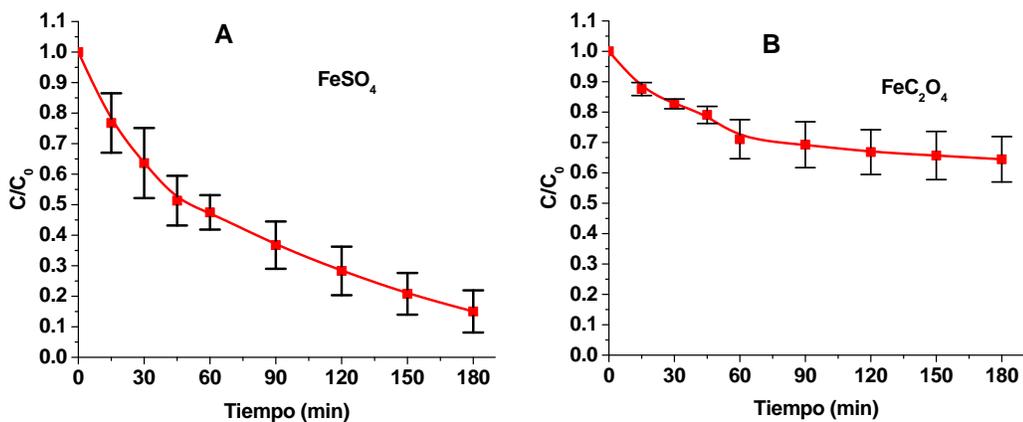


Figura 3.9. Evaluación de la reproducibilidad de la degradación de pirazinamida a pH 4.5 para una relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 1:30 y usando FeSO_4 y FeC_2O_4 como fuente de Fe^{2+} A) FeSO_4 y B) FeC_2O_4 .

A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis estadístico para la determinación del efecto de las variables (pH y relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) y sus interacciones para cada fuentes de hierro propuestas.

Los resultados indican que la variable que más afecta al porcentaje de degradación de pirazinamida es el pH. Como se puede observar en la Figura 3.10, esta variable influye de manera significativa ($P=0.005$) y negativamente el porcentaje de degradación; el signo negativo nos indica que a valores de pH mayores, el porcentaje de degradación del contaminante disminuye. La relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y la interacción de las variables no afecta significativamente; sin embargo, la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ muestra un efecto negativo lo que indica que al aumentar esta relación, el porcentaje de degradación del contaminante disminuye.

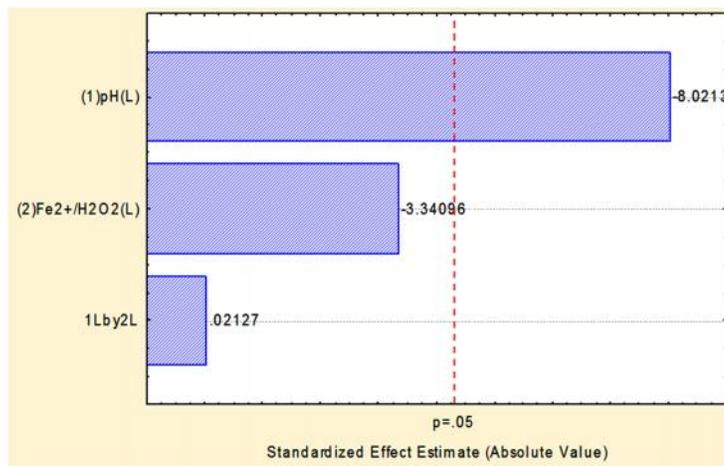


Figura 3.10. Diagrama de Pareto del efecto del pH y relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sobre la degradación de una solución de pirazinamida (10 mg L^{-1}) usando FeSO_4 como fuente de hierro.

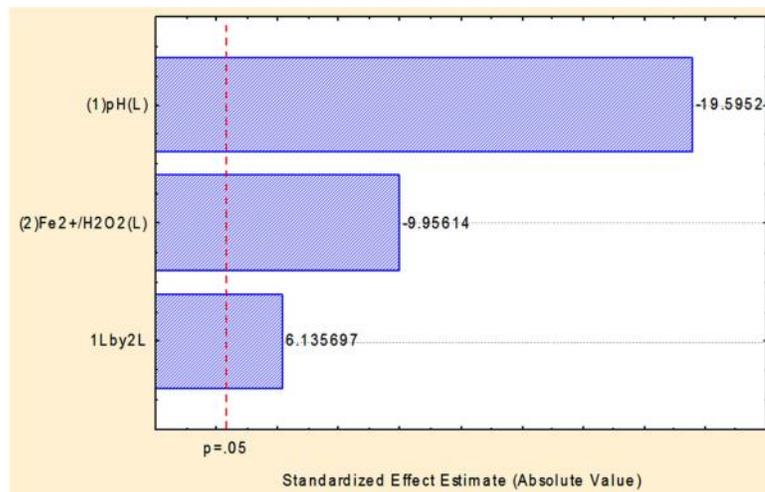


Figura 3.11. Diagrama de Pareto del efecto del pH y relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sobre la constante de velocidad de una solución de pirazinamida (10 mg L^{-1}) usando FeSO_4 como fuente de hierro.

Respecto a la constante de velocidad (Figura 3.11), podemos observar la misma tendencia, en la cual tanto la variable de pH, la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y la interacción entre éstas, presentan un efecto significativo. Las dos primeras variables exhiben un signo negativo, lo que indica que a valores más grandes de pH y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, las constantes de velocidad irán en decremento. La variable que mayor impacto tuvo sobre la constante de velocidad fue el pH.

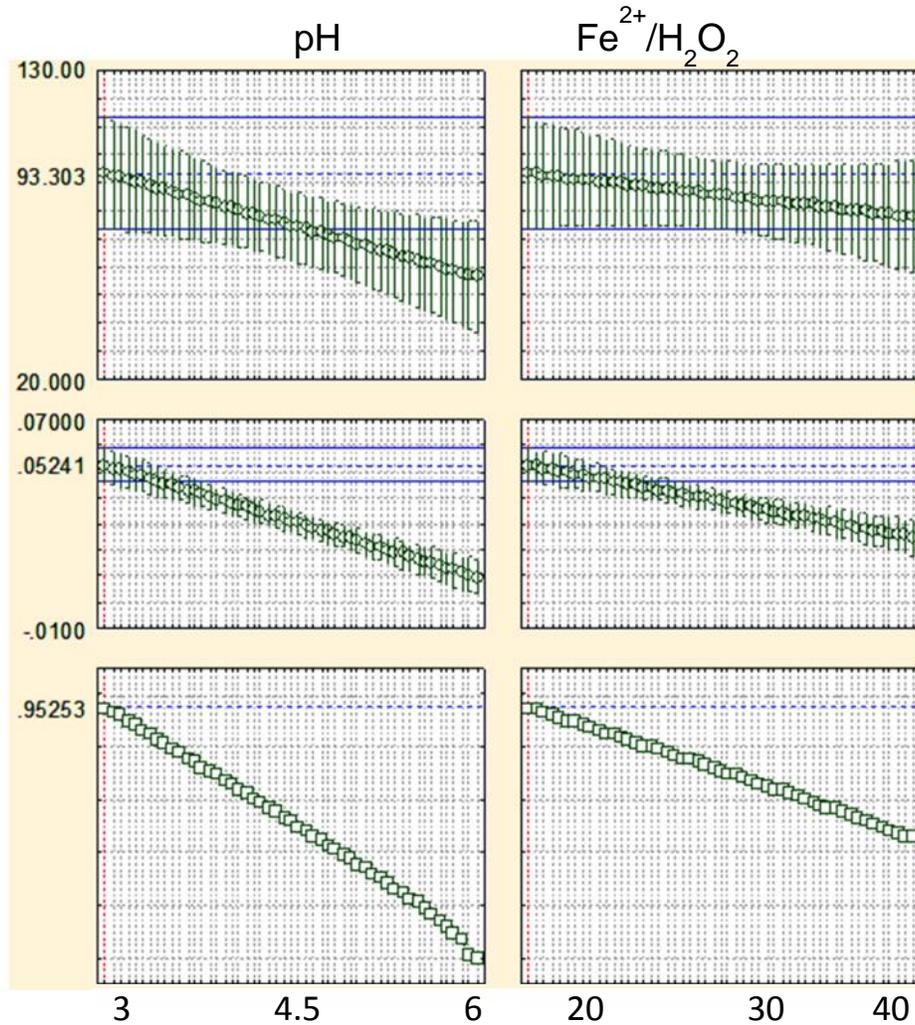


Figura 3.12. Efecto del pH y relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sobre la degradación de pirazinamida (10 mg L^{-1}) usando FeSO_4 como fuente de hierro.

Respecto a la aplicación de FeSO_4 , la Figura 3.12 nos muestra un porcentaje de degradación más favorable a pH 3, ya que podemos obtener un valor muy cercano al 100% de degradación; sin embargo, se pueden alcanzar valores de degradación aproximado al 75% con pH 4.5. En cuanto al valor de relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, se observa en la misma figura (columna derecha) una menor influencia en la degradación del contaminante, independientemente de la

relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ usada ya que independientemente de la relación molar, se pueden obtener resultados adecuados (por encima del 70%).

Para el caso del FeC_2O_4 , en los diagramas de Pareto (Figura 3.13 y 3.14) las dos variables evaluadas y su interacción tienen un efecto significativo sobre el porcentaje de degradación y la constante de velocidad, siendo el pH la de mayor impacto y con un valor negativo.

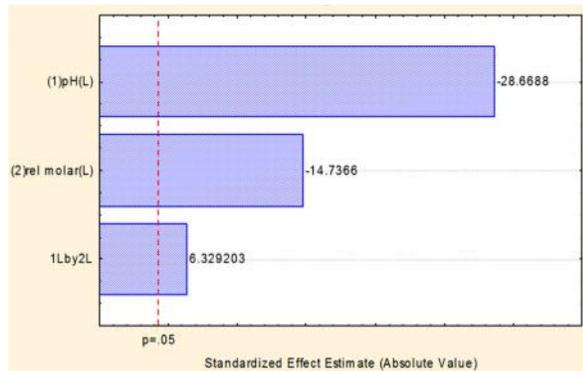


Figura 3.13. Diagrama de Pareto sobre el porcentaje de degradación de una solución de pirazinamida (10 mg L^{-1}) usando FeC_2O_4 como fuente de hierro.

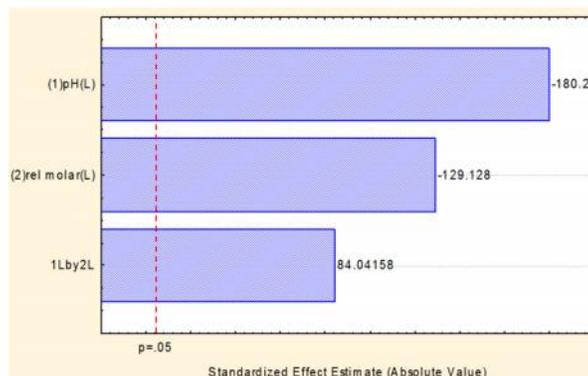


Figura 3.14. Diagrama de Pareto sobre la constante de velocidad de una solución de pirazinamida (10 mg L^{-1}) usando FeC_2O_4 como fuente de hierro.

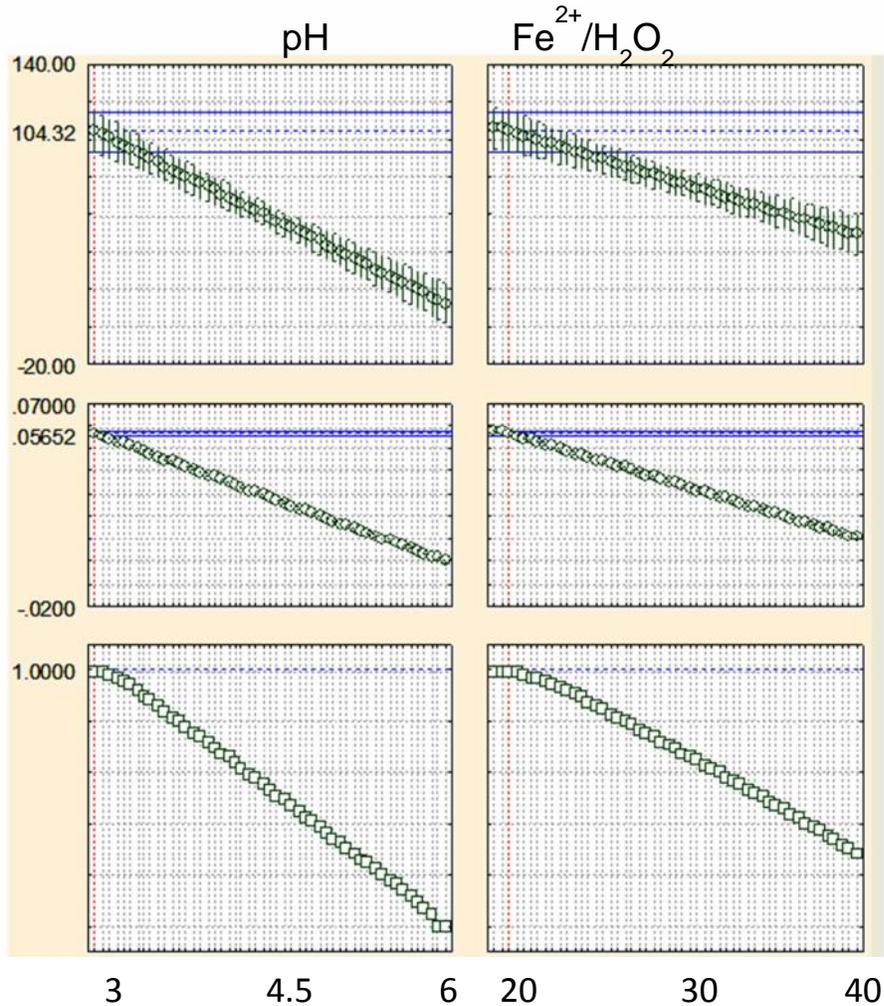


Figura 3.15. Efecto del pH y relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sobre la degradación de una solución de pirazinamida (10 mg L^{-1}) usando FeC_2O_4 como fuente de hierro.

En la Figura 3.15 se muestra que las condiciones más favorables de degradación son a pH 3 y a la relación molar más baja, ya que en estas condiciones podemos obtener un valor cercano al 100%. A diferencia de lo que ocurre con FeSO_4 , el rango de óptimo de pH es más estrecho e indica que se debe trabajar en condiciones de pH y relación molar más específicas para

alcanzar porcentajes de degradación mayores al 70% debido a que un ligero aumento de estos parámetros afecta de manera importante la degradación.

3.4. Resultados de pruebas control

En la Figura 3.16 se muestra el efecto de cada proceso oxidativo en la degradación de pirazinamida. Para la fotólisis, se aplicó únicamente radiación UV ($\lambda=365$ nm) y de acuerdo a los resultados, se puede asegurar que la molécula de interés es estable a pH 3 y bajo radiación ultravioleta, es decir, este proceso por sí solo no contribuye al proceso de degradación de la pirazinamida.

Para el caso de la oxidación con UV/H₂O₂, se observa una tendencia muy parecida a la fotólisis, aunque con un ligero incremento en el porcentaje de degradación del fármaco, lo que se debe a la descomposición de H₂O₂ con la radiación UV y la formación de HO[•] (ecuación 1.1).

Para el proceso Fenton se observa una pequeña contribución de los reactivos (Fe²⁺ y H₂O₂) con ambas fuentes de hierro, alcanzando un porcentaje de degradación del 20% aproximadamente, lo que indica una mayor producción de radicales hidroxilo, además de la formación de diversas especies solubles de Fe (III), que no pueden ser reducidas a Fe (II) por la ausencia de radiación para continuar la degradación.

Para el proceso de foto-Fenton se observa un efecto sinérgico de UV/H₂O₂/Fe²⁺ en la degradación del fármaco, ya que la radiación favorece la regeneración del Fe²⁺ y la subsecuente formación de radicales hidroxilo (ecuaciones 1.5, 1.6 y 1.7). También se puede apreciar una velocidad de degradación ligeramente mayor utilizando FeC₂O₄ (5.63 x 10⁻² min⁻¹) en comparación con FeSO₄ (5.46 x 10⁻² min⁻¹) en las mismas condiciones (Tabla 3.1), lo que se atribuye a la fotosensibilidad del oxalato.

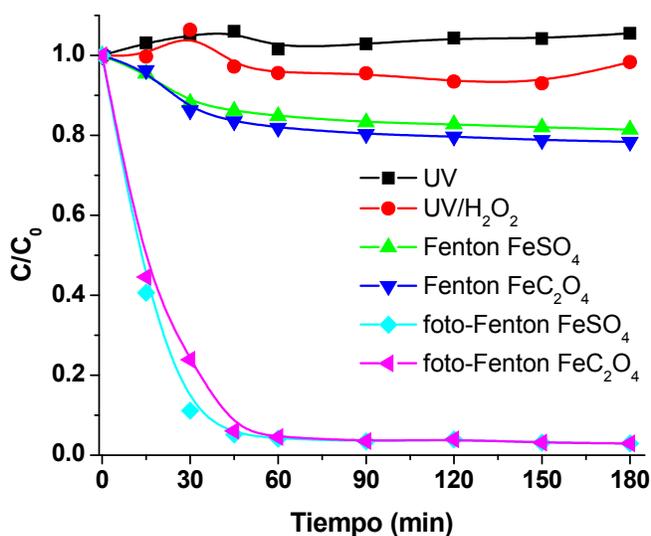


Figura. 3.16. Comparación entre diversos PAOs empleados para la degradación de pirazinamida (10 mg L⁻¹).

3.5. Mineralización de pirazinamida

A continuación se muestran los resultados de mineralización, obtenidos de la medición del carbono orgánico total (COT) de las muestras de la reacción

pirazinamida por foto-Fenton en condiciones de relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:20 y pH 3.

En la Figura 3.17 se muestra la disminución del COT comparando las dos fuentes de hierro propuestas en la mineralización de pirazinamida y se observaron resultados muy similares con ambas fuentes de hierro, obteniendo 31 % con oxalato ferroso y 23% con sulfato ferroso; esta pequeña diferencia puede ser debida a que el oxalato presenta mayor fotosensibilidad y puede favorecer la formación de otras especies oxidantes (ecuación 1.9 y 3.5). Otros autores han comparado la actividad de FeC_2O_4 y FeSO_4 , observando una mejor actividad utilizando oxalato ferroso en la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético²⁶.

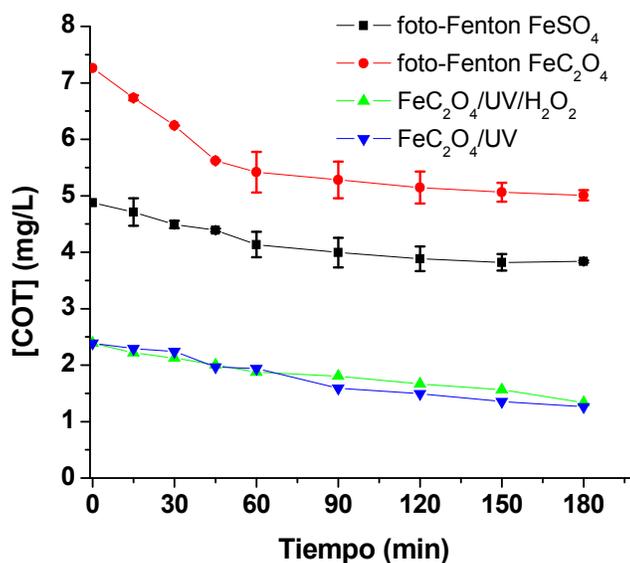


Figura 3.17. Evaluación de la mineralización de pirazinamida a pH 3 para una relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 1:20 y usando (■) FeSO_4 foto-Fenton, (●) FeC_2O_4 -foto-Fenton, (▲) $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, (▼) $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{UV}$.

Cabe mencionar que la concentración inicial de COT de pirazinamida es de 4.89 mg L^{-1} cuando se utiliza 10 mg L^{-1} de pirazinamida y que la presencia de FeC_2O_4 en la solución incrementa esta concentración a 7.26 mg L^{-1} COT, por lo que parte de la remoción de COT observada en pirazinamida con FeC_2O_4 pertenece al fármaco en estudio y otra a la fuente de hierro misma cuando ésta se fotoliza, reduciendo hasta 1.1 mg L^{-1} de COT, esto se demuestra con la fotólisis de oxalato ferroso en ausencia del fármaco, donde también se aprecia una reducción del COT (Figura 3.17).

Por otra parte, el bajo grado de mineralización alcanzado se puede atribuir a la elevada estabilidad del anillo de pirazina^{42,43}, una molécula con dos átomos de nitrógeno en posición para. Por otro lado, debido a la presencia de los pares de electrones libres en el nitrógeno de este anillo, es capaz de formar un complejo con el hierro presente en la solución, tal como se ha reportado en algunos trabajos donde se menciona la formación de complejos organometálicos con ácidos carboxílicos de pirazina⁴⁴ y complejos de pirazinamida con metales divalentes^{39,40}.

Adicionalmente, el rápido descenso en el porcentaje de mineralización usando foto-Fenton para FeC_2O_4 indica que el carbono que se mineraliza en primera instancia es el del oxalato y muy poco el de PIRA debido a su elevada estabilidad química.

Es posible mejorar el grado de mineralización utilizando como fuente de radiación la luz solar, ya que de esta manera se puede alcanzar una intensidad de radiación más elevada, lo que favorece la regeneración de radicales de HO• y la fotólisis del oxalato para la generación de especies oxidantes y por tanto su acción benéfica en la degradación del contaminante estudiado, logrando mineralizar un porcentaje mayor (Figura A.9, ANEXO II).

3.6. Evolución de la concentración de Fe²⁺, Fe³⁺ y H₂O₂

En las figuras 3.18 y 3.19 se pueden observar las concentraciones iniciales de Fe²⁺, Fe³⁺ y H₂O₂ en el medio y su correspondiente evolución a lo largo de la reacción en los primeros 90 min usando sulfato ferroso y oxalato ferroso. De acuerdo con los resultados mostrados en las secciones 3.2 y 3.3, la relación molar 1:20 (Fe²⁺/H₂O₂) presentó los mejores porcentajes de degradación de pirazinamida a pH 3 y es por lo cual se muestra la evolución de las especies de hierro y de peróxido de hidrógeno bajo estas condiciones. La concentración inicial para Fe²⁺ es de 0.1 mM y 20 mM para H₂O₂.

Al añadir los reactivos de Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂) se observó coloración inmediata en la solución de pirazinamida (de incoloro a amarillo), lo que se atribuye a la reacción instantánea del proceso Fenton y a la consecuente formación de diversas especies y complejos férricos solubles (Fe³⁺, FeOH²⁺ y Fe(OH)₂⁺) (Figura A.10, ANEXO III) en los primeros minutos de reacción; esta rápida reducción de Fe²⁺ fue reportada también por Tokumura y

colaboradores⁴⁵ quienes degradaron polifenoles por proceso foto-Fenton. Por otra parte, Brillas y colaboradores¹⁶ reportan la presencia adicional de hidroxiperoxicomplejos como $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ y $[\text{Fe}(\text{HO}_2)_2]^{2+}$ en presencia de H_2O_2 (Figura A.11, ANEXO III).

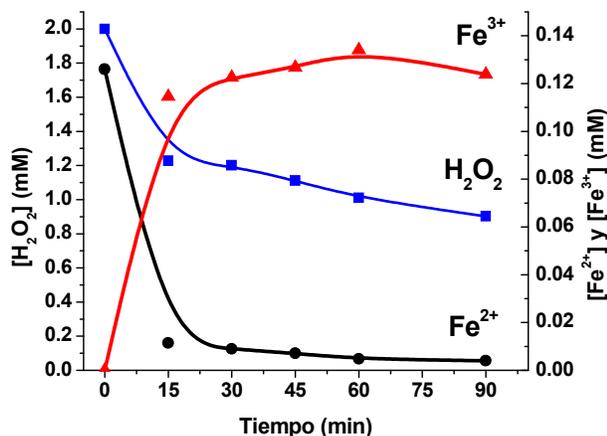


Figura 3.18. Comportamiento de (●) Fe^{2+} , (▲) Fe^{3+} y (■) H_2O_2 a pH 3 usando como fuente de hierro FeSO_4 . Relación molar 1:20 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

En la Figura 3.18 en el caso de sulfato ferroso, se observa que el Fe^{3+} alcanza su concentración máxima a los 60 min. Paralelamente, se observa una disminución considerable de Fe^{2+} (alrededor del 90%) y de H_2O_2 (alrededor del 50%) desde los primeros 15 min de reacción. De acuerdo con las ecuaciones 1.1, 1.3, 1.4 y 1.5, el Fe^{2+} y el H_2O_2 son consumidos durante la reacción de Fenton, formando Fe^{3+} en la forma de las especies anteriormente mencionadas (hidroxocomplejos) y se encuentra disponible para regenerar nuevamente el Fe^{2+} (ecuaciones 1.2 y 1.6)^{4,15,38,39}.

Es decir, mientras exista H_2O_2 en solución, el Fe^{2+} producirá por oxidación Fe^{3+} hasta una concentración máxima y a medida que se consume el H_2O_2 , la concentración de Fe^{3+} irá disminuyendo por la fotoreducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} al final de la reacción⁴⁵.

En el caso de FeSO_4 (Figura 3.18), las concentraciones iniciales de Fe^{2+} y H_2O_2 son cercanas al valor teórico (0.1 mM); sin embargo, con FeC_2O_4 (Figura 3.13), se observa una concentración inicial de 0.06 mM de Fe^{2+} lo que indica que no todo el Fe^{2+} inicial forma el complejo coloreado con o-fenantrolina, ya que una fracción de Fe^{2+} no cuantificada se encuentra como complejos estables de FeC_2O_4 y $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{2-}$ (Figura A.12, ANEXO III)⁴⁶.

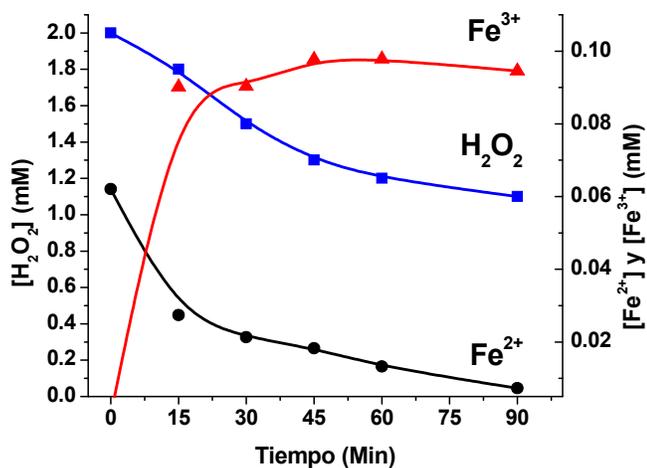


Figura 3.19. Evolución de () Fe^{2+} , () Fe^{3+} y () H_2O_2 a pH 3 usando FeC_2O_4 como fuente de hierro para la reacción foto-Fenton. Relación molar 1:20 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Para el caso de FeC_2O_4 , en la Figura 3.19 se puede observar una oxidación casi total del Fe^{2+} a Fe^{3+} de acuerdo a la ecuación 1.10³² a partir de la cual se genera el radical hidroxilo para llevar a cabo la degradación del

contaminante y formación de FeC_2O_4^+ , una de las especies predominantes en esta reacción.

De acuerdo al diagrama de zona de predominio (Figura A.13, ANEXO III), a pH 3 la especie FeC_2O_4^+ se encuentra presente y bajas concentraciones de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; aunque también puede presentarse la especie $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ en el medio de reacción⁴⁷; no obstante, esto también dependerá de las concentraciones iniciales de oxalato (Figura A.14, ANEXO III).

El diferente comportamiento en la evolución de Fe^{2+} , Fe^{3+} y H_2O_2 con ambas fuentes de hierro, indican que existen diferencias también en la disponibilidad de Fe^{2+} durante la reacción debido a la estabilidad del complejo con oxalato; sin embargo, se aprecia una ligera mejora en el porcentaje de degradación de pirazinamida y en la constante de velocidad cuando se utiliza FeC_2O_4 en comparación con lo observado con FeSO_4 bajo las mejores condiciones encontradas, lo que confirma la formación de otras especies oxidantes cuando el oxalato es fotolizado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- Se alcanzaron porcentajes de degradación de pirazinamida >85% en 60 min mediante el proceso foto-Fenton utilizando FeC_2O_4 a valores de pH 3 y 4.5; mientras que a pH 6 se obtuvo ~10% en 60 min. Esto contribuye a la generación de conocimiento en la degradación de este contaminante poco estudiado.
- Se determinó que la variable que más afecta al proceso de degradación de pirazinamida por foto-Fenton es el pH de la disolución seguido de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. El incremento en los valores de estas variables afectan de manera negativa a la degradación.
- Se comprobó que el proceso foto-Fenton empleado es un sistema eficiente para llevar a cabo la degradación de la pirazinamida en más del 95% en 60 min a pH 3 y $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:20, empleando ambas fuentes de hierro; sin embargo, el anillo de pirazina puede quedar como subproducto de acuerdo al grado de mineralización obtenido.
- Las constantes de velocidad y el grado de mineralización fueron similares utilizando FeSO_4 y FeC_2O_4 bajo las mejores condiciones de degradación a pH 4.5 y $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:20, aunque ligeramente mayores con FeC_2O_4 lo que se atribuye a la fotoactividad del oxalato.
- La siguiente tendencia en los procesos oxidativos fue la siguiente: fotólisis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ < Fenton < foto-Fenton, ya que este último tratamiento presenta un efecto sinérgico causado por la reacción Fenton y la regeneración del ion ferroso por medio de radiación.
- Independientemente del pH de la solución de pirazinamida, un aumento en la concentración de H_2O_2 ocasiona una disminución drástica en la degradación de pirazinamida, especialmente utilizando FeC_2O_4 lo que se atribuye a una represión del estado excitado del ferrioxalato.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Barceló D. L., López de Alda M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente. Panel Científico-Técnico de Seguimiento de la Política de Aguas. Fundación Nueva Cultura del Agua. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). 12-16.
- ² Guevara-Almaraz E.O., Guzmán-Mar J. L., Hinojosa-Reyes L., Ruiz-Ruiz E, Cerdà-Martín V., Hernández-Ramírez A. (2012). Desarrollo de un sistema de inyección multijeringa (MSFIA) para la determinación de agentes antituberculosos en agua y su degradación por fotocatalisis heterogénea. *Revista Química Hoy, Chemistry Sciences*, (2), No. 3. (UANL), México 12-17.
- ³ Sanchis-Pérez S. (2012) Tesis: Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada. Madrid. UAM. 7-14.
- ⁴ Pouran S. R., Aziz A. R. A., Wan Daud W. M. A. (2014). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *J. Ind. Eng. Chem.* Article in press.
- ⁵ Jiménez-Cartagena C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación* (8), No. 2. Corporación Universitaria Lasallista, Colombia. 143-153.
- ⁶ Rodil R., Quintana J. B., Concha G., López M. P., Muniategui L. S., Prada R. D. (2012). Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* (86) 1040-1049.
- ⁷ La Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barceló D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* (27) No. 11 991-1007.
- ⁸ Samaras V. G., Stasinakis A. S., Mamais D., Thomaidis N. S., Themistokles D., Lekkas T. D. (2013). Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *J. Hazard. Mater.* (244–245) 259-267.
- ⁹ Siemens J., Huscheka G., Siebe C., Kaupenjohanna M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City–Mezquital Valley. *Water Res.* (42) 2124 – 2134.
- ¹⁰ Félix T.E.; Durán J.A., Jiménez B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Sci. Total Environ.* (454–455) 109–118.
- ¹¹ Camacho-Corona M. R.; Favela-Hernández J. M., González-Santiago O., Garza-González E., Molina-Salinas G. M., Said-Fernández S., Delgado G., Luna-Herrera J.

(2009). Evaluation of Some Plant-derived Secondary Metabolites Against Sensitive and Multidrug-resistant *Mycobacterium tuberculosis*. *Journal of the Mexican Chemical Society*, (53) No. 2 71-75.

¹² Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM). (2008) 9ª. edición; (I) Editado por FEUM-Secretaría de salud. México.

¹³ Katzung G.B. (1999). *Farmacología Básica y Clínica*, 7ª Edición, Editorial El Manual Moderno, México.

¹⁴ Hardman G. J., Gilman G. A., Limbird E. L. (2007) *Goodman and Gilman's Las bases farmacológicas de la terapéutica*, 11ª edición, McGraw Hill.

¹⁵ Bautista P., Mohedano A. F., Casas J. A., Zazo J. A., Rodríguez J. J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (83) No.10, 1323-1338.

¹⁶ Brillas, E., Sirés I., Oturan M.A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* (109) 6570–6631.

¹⁷ Blanco J. (2009). Tesis de Maestría: Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

¹⁸ Sanz J., Lombraña J. I., De Luis A. M., Ortueta M., Varona F. (2003). Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ. Chem. Lett.* (1) 45-50.

¹⁹ Kwan C. Y., Chu W. (2007). The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, (67) No. 8 1601-1611.

²⁰ Huang Y. H., Tsai S. T., Huang Y. F, Chen C.Y. (2007). Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system. *J. Hazard. Mater.* (140) 382–388.

²¹ Monteagudo J. M.; Durán A., López-Almodóvar C. (2008). Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. *Appl. Catal. B.* (83) 46–55.

²² Zuo Y., Hoigné J. (1992). Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalate complexes. *Environ. Sci. Technol.* (26), 1014–1022.

²³ Rodríguez-Gil J.L., Catalá M., González A. S., Maroto R. R., Valcárcel Y., Segura Y., Molina R., Melero J. A., Martínez F. (2010). Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay, *Chemosphere* (80) No. 4, 381-388.

²⁴ Yamal E., Graells M., Pérez M. (2012). Systematic Assessment of the Influence of hydrogen peroxide dosage on caffeine degradation by the Photo-Fenton process. *Ind. Eng. Chem. Res.* (51) No. 13, 4770-4778.

-
- ²⁵ Bobu M., Yediler A., Siminiceanu I., Schulte-Hostede S. (2008). Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst, *Appl. Catal. B.* (83) No. 1-2, 15-23.
- ²⁶ Kwan C.Y., Chu W. (2003). Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. *Water Res.* (37) 4405-4412.
- ²⁷ Carra I., Casas J. L., Santos-Juanes L., Malato S., Sánchez J. A. (2013). Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH. *Chem. Eng. J.* (224) 67-74.
- ²⁸ Dias I. N., Souza B. S., Pereira J. H. O. S., Moreira F. C., Dezotti M., Rui A. R. Boaventura R., Vilar V. J. P. (2014). Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 247 302–313.
- ²⁹ De la Cruz N., Giménez J., Esplugas S., Grandjean D., De Alencastro L. F., Pulgaría C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Res.* (46) No. 6, 1947-1957.
- ³⁰ Lima J. A., Pérez M., Pupo R. F. (2013). Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *J. Photochem. Photobiol., A* (259) 53– 58.
- ³¹ Dao Y. H., De Laat J. (2011). Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitritotriacetate complexes at neutral pH. *Water Res.* (45), 3309-3317.
- ³² Vedrenne M., Vasquez R., Prato D., Frontana B. A. (2012) A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. *J. Hazard. Mater.* (243) 292-301.
- ³³ Vargas F. Rivas C.; Diaz Y.; Fuentes A. (2003). Photodegradation pathways and the in vitro phototoxicity of pyrazinamide, a phototoxic antitubercular drug. *J. Photochem. Photobiol., B.* (72) 87-94.
- ³⁴ Saranjit S., Mariappan T. T., Nishi S., Baljinder S. (2000). Degradation of Rifampicin, Isoniazid and Pyrazinamide from Prepared Mixtures and Marketed Single and Combination Products Under Acid Conditions. *Pharm. Pharmacol. Commun.* (6) 491-494.
- ³⁵ Miller J. N., Miller J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ª edición, Editorial PEARSON-Prentice Hall. Madrid, España. 125-127.
- ³⁶ Xiao D., Guo Y., Lou X., Fang C., Wang Z., Liu J. (2013). Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction. *Chemosphere* (103) 354–358.

-
- ³⁷ Nadtocheenko V., Kiwi J. (1996). Dynamics of light-induced excited state quenching of ferrioxalate complexes by peroxides. Fast kinetics events and interaction with toxic pollutants. *J. Photoch. Photobio. A*. Volume 99, Issues 2–3.
- ³⁸ Lee J., Kim J., Choi W. (2014). Oxidation of aquatic pollutants by ferrous-oxalate complexes under dark aerobic conditions. *J. Hazard. Mater.* (274) 79-86.
- ³⁹ Singh A. P., Lee S., Lee Y. (2012). Diaquabis(pyreazine-2-carboxamide- k^2N^1,O)cobalt(II) dinitrate. *Acta Cryst. Section E68*, m512-m513.
- ⁴⁰ Shirvan S.A., Haydari D., S. (2012). Diaquabis(nitrato- k^2O,O')bis(pyrazine-2-carboxiamide- kN^4)cadmium-pyrazine-2-carboxamide (1/2). *Acta Cryst. Section E68*, m1008-m1009.
- ⁴¹ McMurry E., John y Fay C., Robert. (2009). *Química general*, Quinta edición. Editorial Pearson Educación, México, 439-456.
- ⁴² Jing J., Liuc M., Colvinb V .L., Li W., Yu W. W. (2011). Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO_2 . *J. Mol. Catal. A: Chem.* 351 (2011) 17– 28.
- ⁴³ Kaur J., Pal B. (2013). Photocatalytic degradation of N-heterocyclic aromatics—effects of number and position of nitrogen atoms in the ring. *Environ Sci Pollut Res* (2013) 20:3956-3964.
- ⁴⁴ Bianchi D., Bertoli M., Tassinari R., Ricci M., Vignola R. (2003). Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* (204-205), 419-492.
- ⁴⁵ Takamura M., Sekine M., Morito Y., Kawase Y. (2011). Decolorization and mireralization of Oolong tea polyphenols in colored soft drink wastewaters by pfto-fenton reaction. *Water Sci. Technol.* (63) No. 9 1894-1898.
- ⁴⁶ Cornell R. M., Shindler W. (1987). Photochemical dissolution of goethite in acid/Oxalate solution. *Clays Clay Miner.* (35) 5, 347-352.
- ⁴⁷ Vicente S. (1997). *Química de las disoluciones (Diagramas y cálculos gráficos)*. Colección Cuadernos de la UNED. 1ª edición. Editorial Alhambra y la Universidad Nacional de Educación a distancia. Madrid, España. 231, 253.
- ⁴⁸ Day Jr. R. A. (1989). *Química Analítica Cuantitativa*. 5a edición. Editorial Prentice Hall. México. 785-786.
- ⁴⁹ Skoog D. A., West D. M., Holler, F. J., Crouch S.R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. 8va edición. Editorial Thomson. México. 561-563.
- ⁵⁰ Eisenberg G. M. (1943). Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *J. Ind. Eng. Chem.* (15)-5. 327-328.

ANEXO I

Métodos espectrofotométricos para la determinación de Fe (II), Fe (III) y H₂O₂

Determinación de Fe (II)

Uno de los métodos más utilizados para determinar hierro (II) se basa en la reacción entre el ion hierro (II) y 1,10-fenantrolina para formar un compuesto de color rojo. La absorptividad molar del complejo, $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$, es de 11,100 L mol⁻¹ cm⁻¹ a 510 nm. La intensidad del color es independiente del pH en el rango de 2 a 9. El complejo es muy estable y la intensidad del color no cambia en forma apreciable durante largos periodos ^{45,46}.

La ecuación para la formación del complejo de hierro es:

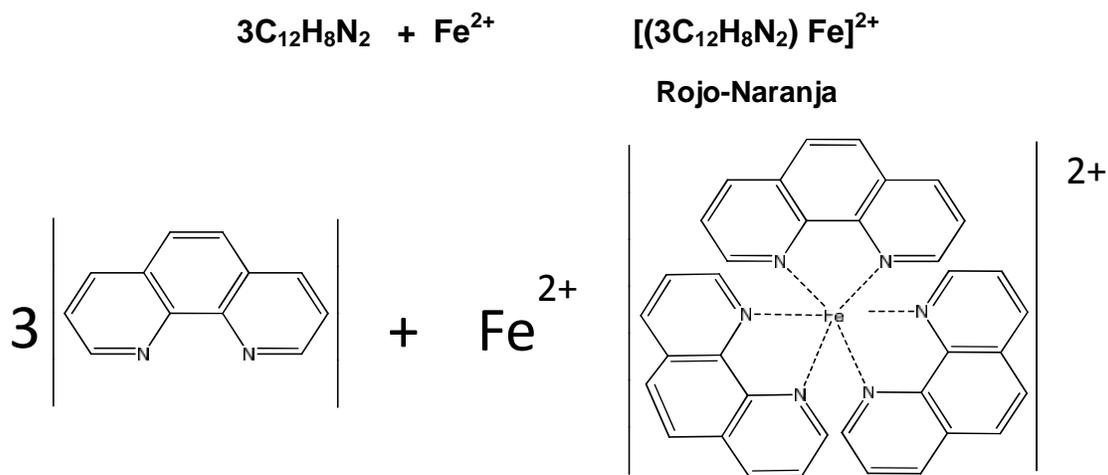


Figura A.1. Reacción de formación del complejo ferrostris-o-fenantrolina.

El complejo formado absorbe a 510 nm (Figura A.2.) y se analiza espectrofotométricamente.

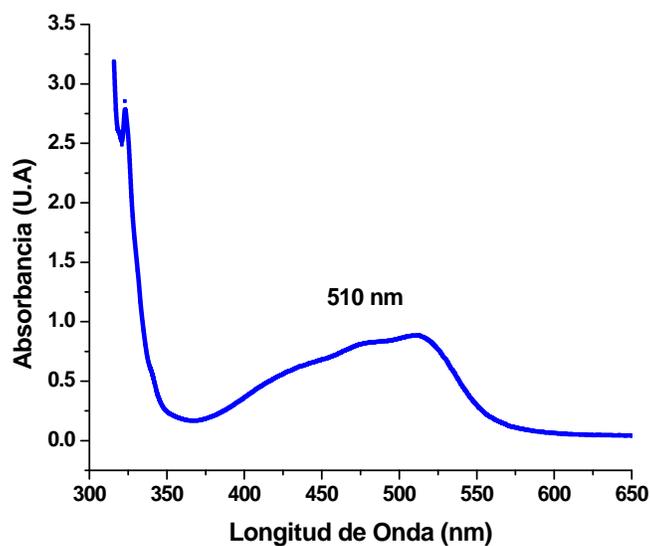


Figura A.2. Espectro de absorción UV-Vis del complejo ferrostris-orto-fenantrolina.

Preparando una serie de estándares se obtuvo la curva de calibración mostrada en la Figura A.3:

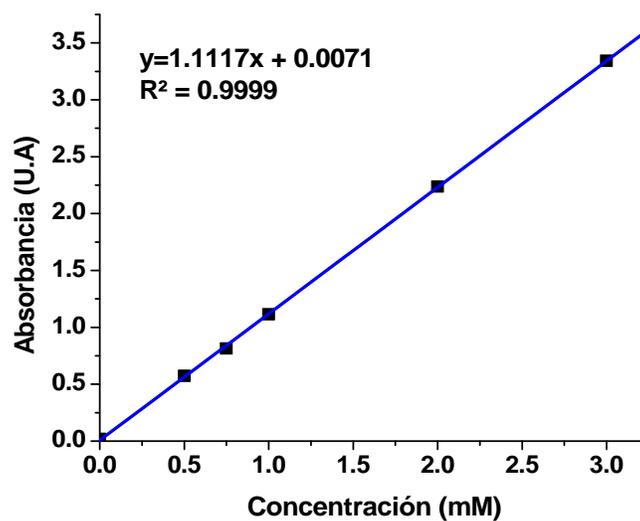


Figura A.3. Curva de calibración para ion Fe^{2+} .

Determinación del Fe (III)

Para la cuantificación de Fe (III) se han desarrollado varios métodos, entre los que destaca la reacción con tiocianato (SCN^-). Cuando el Fe(III) se hace reaccionar con una solución de tiocianato, forma un complejo naranja que puede ser analizado espectrofotométricamente y que absorbe a 450 nm, como se aprecia en la Figura A. ^{4,46}. La ecuación para la formación del complejo de hierro es:

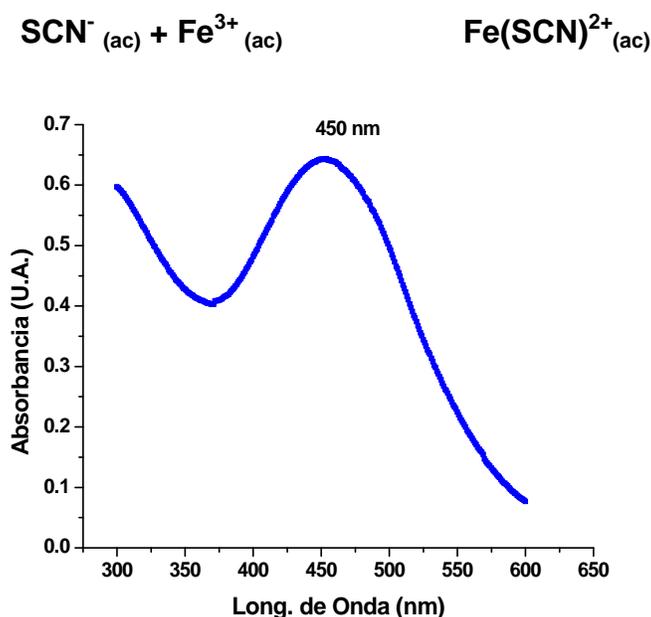


Figura A.4. Espectro de absorción UV-Vis del complejo de tiocianato $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

Preparando una serie de estándares, se obtuvo su correspondiente curva de calibración (Figura A.5):

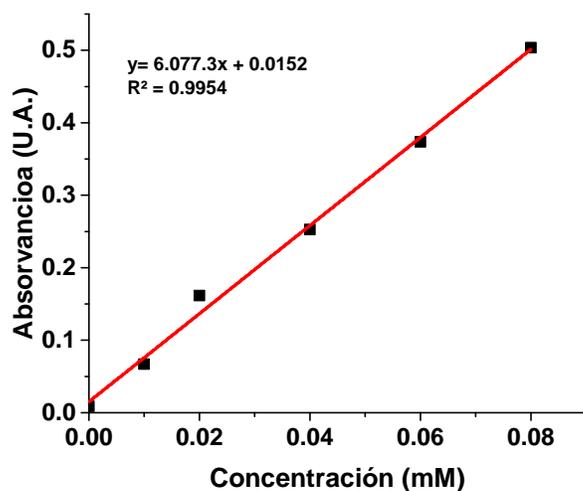


Figura A.5. Curva de calibración para ion Fe³⁺.

Determinación de H₂O₂

El H₂O₂ puede evaluarse mediante la técnica del peroxisulfato de titanio reportada por Eisenberg⁴⁷ en la cual se forma un complejo amarillo, con un máximo de absorción a 408 nm. La ecuación de formación del complejo es la siguiente:

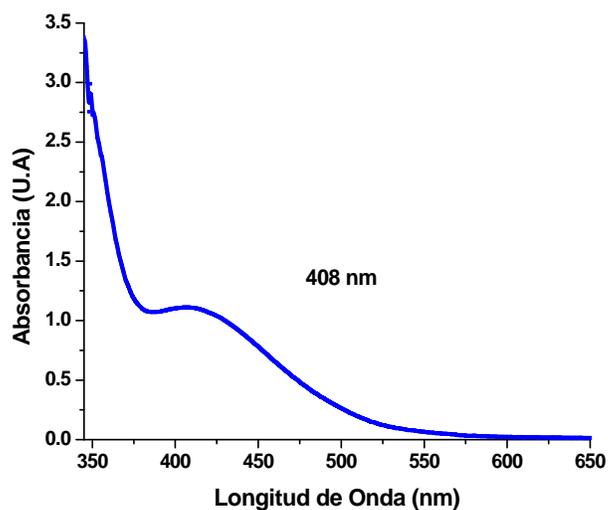


Figura A.6. Espectro de absorción UV-Vis para Ion OH•.

Preparando una curva de calibración con una serie de estándares, se obtuvo la gráfica mostrada en la Figura A.7

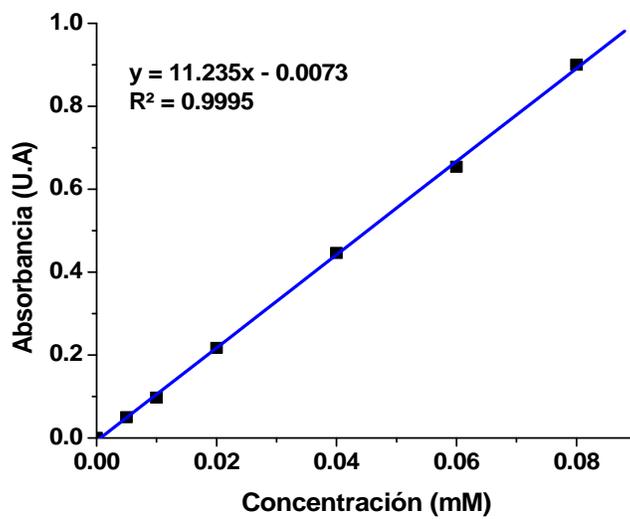


Figura A.7. Curva de calibración para ion H_2O_2 .

ANEXO II

Degradaciones por foto-Fenton adicionales

A partir de los resultados observados en el diseño experimental propuesto, en donde las mejores condiciones encontradas fueron relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) de 1:20 y un valor de pH de 3, se realizó una prueba con la mejor condición de pH y a relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ menor a la óptima (1:10) mediante el proceso foto-Fenton y los resultados fueron los siguientes:

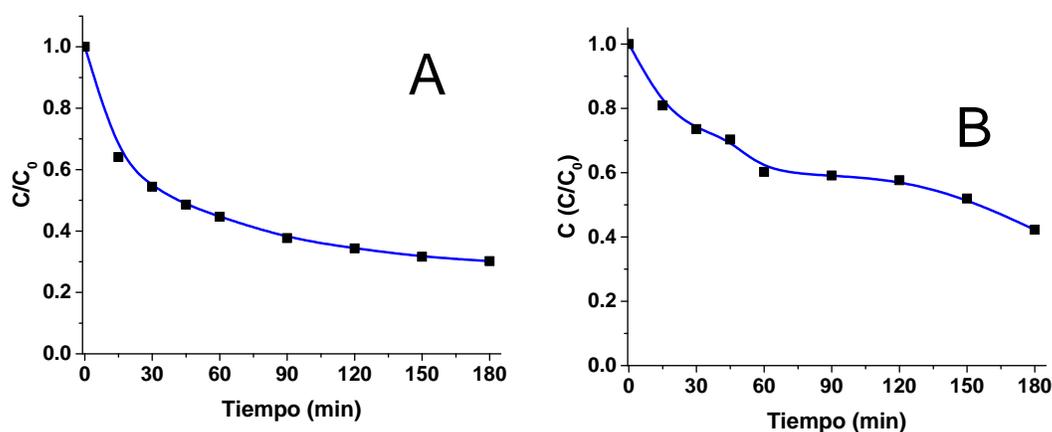


Figura A.8. Degradación de Pirazinamida a pH 3, mediante el proceso foto-Fenton Solar a relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 1:10 (A. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, B. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

De acuerdo con la figura A.8 se alcanzaron valores de degradación de 55.4% y 39.8% y con constantes de velocidad de $k=0.013 \text{ min}^{-1}$ y $k=0.007 \text{ min}^{-1}$ para FeSO_4 y FeC_2O_4 respectivamente en 1 h de análisis.

Adicionalmente se llevó a cabo bajo las mejores condiciones de reacción, una prueba aplicando foto-Fenton bajo radiación solar con cada fuente de hierro estudiada y los resultados se muestran a continuación.

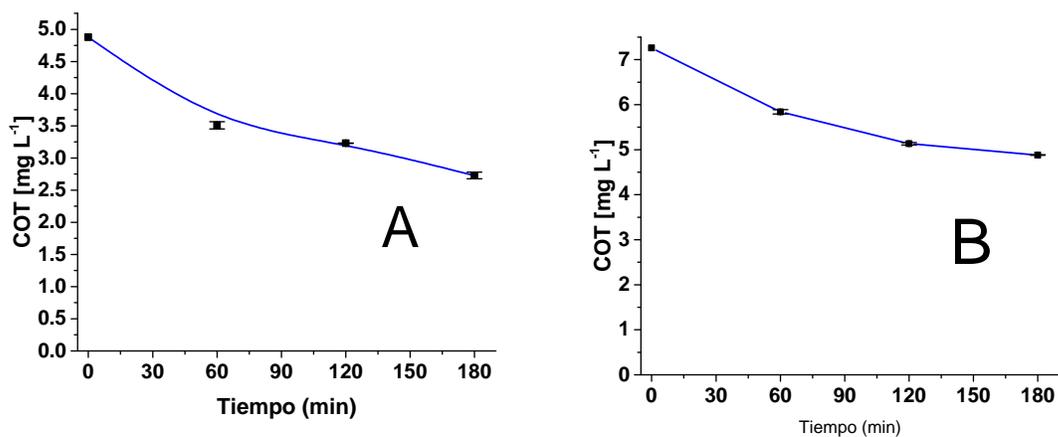


Figura A.9. Evaluación de la mineralización de Pirazinamida a pH 3 para una relación molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 1:20 foto-Fenton Solar y usando A. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ B. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Como se puede observar en la Figura A.9, se alcanzaron valores de mineralización del 44% y de 32% con FeSO_4 y FeC_2O_4 respectivamente en 3 h de tratamiento, el cual es casi 2 veces mayor que el observado bajo radiación UV.

ANEXO III

Diagramas de predominancia de Fe^{3+}

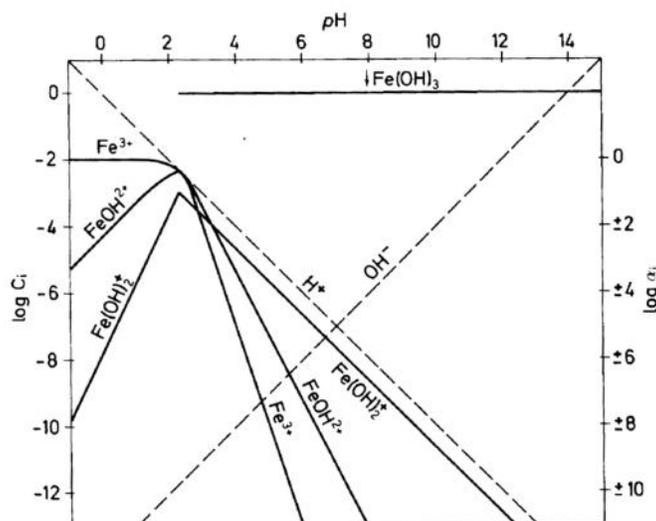


Figura A.10. Diagrama logarítmico del sistema Fe(III)-OH^- Concentración inicial de hierro = 10^{-2} M^{43} .

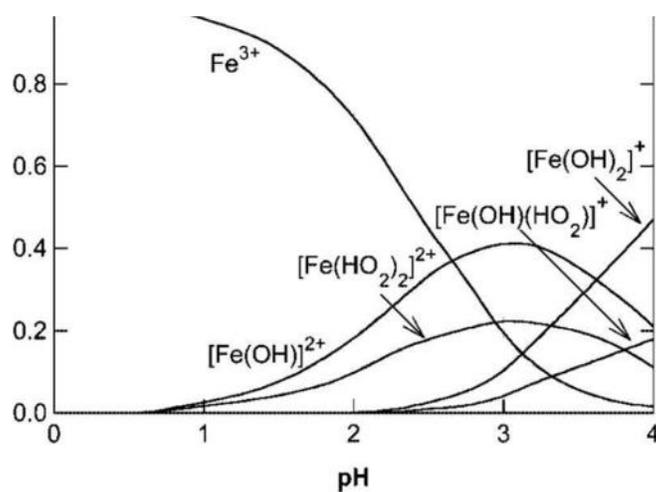


Figura A.11. Especiación de especies de Fe(III) solubles en medio ácido con 0.1 M NaClO_4 a 25°C en presencia de $0.5 \text{ M H}_2\text{O}_2$ y 0.5 mM Fe^{3+16} .

En la figura A.10 se muestran las especies solubles de Fe^{3+} en medio acuoso a diferentes valores de pH y concentraciones de hierro, además de la especie insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mientras que en la figura A.11 se aprecian las diversas especies solubles predominantes durante la reacción Fenton, (es decir en presencia de H_2O_2) a diferentes valores de pH. De acuerdo con la literatura el rango de valores óptimos de pH se encuentra entre 2.8 y 3.0, en la que se encuentra principalmente la especie $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, mientras que a valores entre 4 y 7 predomina la especie soluble $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ^{16,18}.

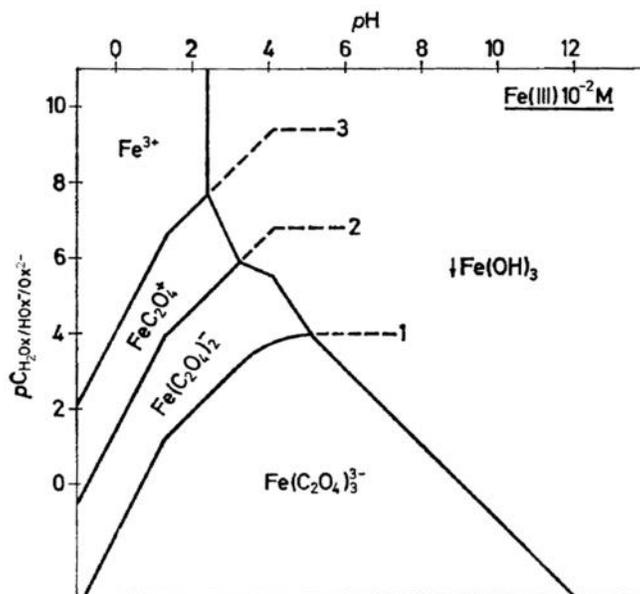


Figura A.12. Diagrama para $pC_{\text{H}_2\text{Ox}/\text{HOx}/\text{Ox}^{2-}}$ ⁴³.

En la figura A.12 se muestra el diagrama de las especies solubles e insolubles de Fe^{3+} , definiendo perfectamente las zonas de predominancia de Fe^{3+} y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cuando se encuentra presente el ion oxalato en el medio. Los complejos férricos varían de acuerdo al valor de pH y concentración de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y este último depende también del pH. De acuerdo a este diagrama la formación $\text{Fe}(\text{OH})_3$,

puede ocurrir a partir de valores de pH de 2.4 en adelante según las condiciones del medio.

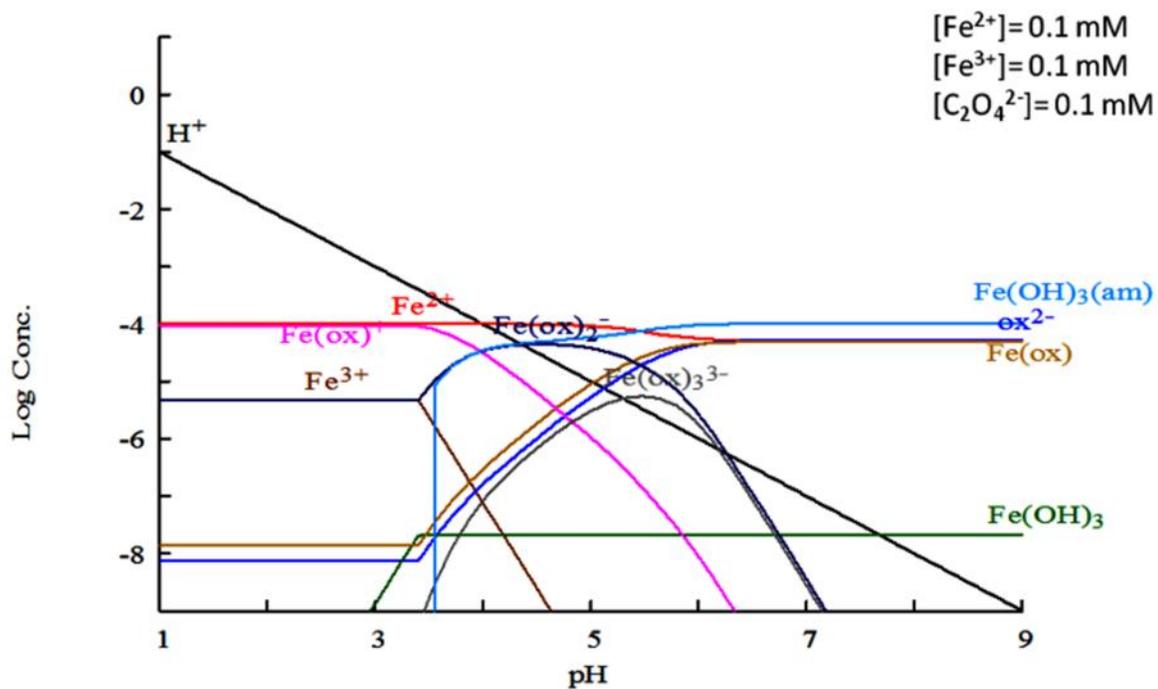


Figura A.13. Diagrama de predominancia Fe^{2+} , Fe^{3+} y sus diversas especies a diferentes valores de pH

ANEXO IV

Tabla A.1. Disposición de residuos.

REACTIVO	COLECTOR	REACTIVO	COLECTOR
H ₂ SO ₄	A	Acetonitrilo	C
HCl	A	Ácido 1-heptanosulfónico	C
NaOH	A	Ácido acético	A
Pirazinamida	E	NaSCN	A
H ₂ O ₂	H	O-fenantrolina	E
FeSO ₄ 7H ₂ O	A	Oxisulfato de titanio	A
FeC ₂ O ₄ 2H ₂ O	A		

Nombre del colector:

- A** Solución salina, sales inorgánicas, ácidos orgánicos, bases inorgánicas.
- B** Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.
- C** Tóxicos e inflamables, combinaciones orgánicas no halogenadas líquidas, bases orgánicas y aminas, solventes orgánicos no halogenados.
- E org** Muy tóxico, cancerígeno, orgánico.
- H** Oxidantes.