



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
QUÍMICA-INGENIERÍA DE PROCESOS

Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con escorias
de Cu para la desinfección de agua contaminada con
huevos de parásitos (*Ascaris suum*)

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

PRESENTA:
MYRIAM SOLÍS LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. ROBERTO JAVIER ALMEYDA ARTIGAS, PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA
DRA. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. PANDIYAN SARASVATHI THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. AGOSTO DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
Secretario: Dra. Perla Yolanda Villalón Castillo
Vocal: Dr. José Pablo Maravilla Campillo
1^{er}. Suplente: Dr. Erick Roberto Bandala Gonzalez
2^{do}. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

FIRMA

A mis padres



... Nuestras manos se lanzan por naturaleza a las cosas que nos gustan. No hay manera de pararlas. Un cerdo no tiene manos, así que es su nariz la que cumple esa función. He oído que si atas un cerdo y le pones comida delante, la punta de su morro se alarga. Crece y crece hasta que alcanza la comida. No hay cosa más temible que albergar un deseo...

Natsume Sōseki

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por permitirme desarrollarme una vez más dentro de sus instalaciones.

Al **Instituto de Ingeniería** de la UNAM por los recursos humanos y materiales disponibles.

Al **CONACyT** por la beca otorgada para la realización de este trabajo de tesis.

A la **Coordinación de Servicios Escolares y al Departamento de Becas de la Facultad de Química**.

A la **Dra. Rosa María Ramírez Zamora** por el apoyo, ayuda, enseñanzas y consejos brindados a lo largo de este proyecto. Especialmente, por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo.

A la **Dra. Aída Gutierrez Alenjadre**, a la **Dra. Perla Yolanda Villalón Castillo**, al **Dr. Erick Roberto Bandala Gonzalez** y al **Dr. José Pablo Maravilla Campillo** por la revisión a este trabajo así como por los comentarios, observaciones y sugerencias otorgadas para el mejoramiento del mismo.

A la **Dra. Margarita Navarrete Montesinos**, al **Dr. Roberto Javier Almeyda Artigas**, y al **Dr. Pandiyan Thangarasi** por las valiosas aportaciones en el desarrollo de este trabajo.

A la **M. en C. Leticia García Montes de Oca** por el apoyo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del IINGEN.

A todos **mis compañeros del IINGEN**, excelentes profesionistas y excelentes seres humanos.

A **Juan Carlos Durán Alvarez**, hoy por hoy sigo comprobando lo afortunada que soy al contar con tu invaluable amistad Juanillooo.

A **Oswaldo Cerón Alfaro** una pieza clave en mi vida, más que en mi vida académica en mi vida personal. Gracias por todo lo que compartiste conmigo neuras.

A **Fabricio Espejel Ayala** un excelente compañero de trabajo pero sobretodo un excelente amigo.

A mis padres **Chrisoforo Solís Tetzicatl y María del Carmen López Jiménez** para quienes no tengo palabras para seguir agradeciendo todo el apoyo que me han brindado a lo largo de toda mi vida. Los amo.

Contenido

Glosario de abreviaturas	VIII
Resumen	IX
Abstract	XI
Introducción.....	1
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Capítulo 1. Marco teórico.....	5
1.1 Proceso Fenton.....	5
1.1.1 Definición.....	5
1.1.2 Química de Fenton.....	5
1.1.3 Proceso Fenton heterogéneo.....	8
1.1.4 Proceso Fenton homogéneo <i>versus</i> proceso Fenton heterogéneo	12
1.1.5 Mecanismo de reacción del sistema Fenton heterogéneo.....	13
1.1.6 Parámetros que influyen en la eficiencia del proceso Fenton heterogéneo.....	15
1.1.7 Proceso Fenton asistido con luz (foto Fenton).....	23
1.1.8 Aplicación de los procesos fotoFenton heterogéneos.....	27
1.2 Generalidades de las escorias de cobre (EC).....	29
1.2.1 Definición.....	29
1.2.2 Cifras de producción de EC.....	30
1.2.3 Legislación para el manejo y disposición de EC.....	31
1.2.4 Propiedades químicas, físicas y mecánicas de las EC.....	31
1.2.5 Opciones de uso o valoración de la EC.....	33
1.3 <i>Helminthiasis</i> : su importancia en la salud pública.....	34
1.3.1 Legislación.....	35
1.3.2 Procesos de remoción de huevos de áscaris.....	37
Capítulo 2. Metodología experimental.....	45

2.1 Obtención y acondicionamiento de la escoria metalúrgica de la industria del cobre (EC).....	46
2.2 Caracterización fisicoquímica y óptica de la EC	46
2.3 Pruebas exploratorias: actividad fotocatalítica de la EC mediante el sistema EC–H ₂ O ₂ –luz solar	48
2.3.1 Diseño de experimentos. Tamizado de variables	48
2.3.2 Sistema y técnicas experimentales.....	50
2.3.3 Técnicas analíticas	52
2.4 Pruebas de optimización: actividad fotocatalítica de la EC mediante el sistema EC–H ₂ O ₂ –luz solar	53
2.4.1 Cinéticas de producción de radicales [•] OH: determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción tipo Fenton.....	53
2.5 Pruebas de estabilidad del catalizador.....	53
2.6 Pruebas de inactivación de huevos de <i>A. suum</i>	54
2.6.1 Cinéticas de desinfección: determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de inactivación de hAs con el sistema EC–H ₂ O ₂ –luz solar	55
Capítulo 3. Resultados y Discusión	56
3.1 Caracterización de la EC	56
3.2 Resultados de las pruebas exploratorias de actividad fotocatalítica de EC: dosimetría con AS	63
3.3 Resultados de las pruebas de optimización de la actividad fotocatalítica de EC: dosimetría con AS.....	65
3.3.1 Cinéticas de producción de radicales.....	70
3.4 Mecanismo propuesto para la EC utilizada como catalizador tipo Fenton en el sistema EC–H ₂ O ₂ –luz solar	77
3.4 Resultados de las pruebas de inactivación de huevos <i>A. suum</i>	80
Capítulo 4. Conclusiones.....	82
Referencias.....	84
ANEXO A1. Aplicaciones del proceso fotoFenton.....	109
ANEXO A2. Reúso de aguas residuales	111
A2.1 Ventajas y desventajas del uso de agua residual en riego agrícola	111

ANEXO A3. Selección de variables y factor de respuesta del diseño experimental. Tamizado de variables.....	113
A3.1 Determinación de los intervalos de las variables.....	113
Intervalo de pH.....	113
Dosis de catalizador (escorias metalúrgicas)	113
Dosis de peróxido de hidrógeno.....	114
Relación másica de Ácido salicílico: peróxido de hidrógeno(AS:H ₂ O ₂).....	114
Irradiación de luz (I).....	114
ANEXO A4 Optimización de la producción de radicales	115
ANEXO A5 Suspensiones de huevos de <i>Ascaris suum</i>	116
A5.1 Preparación de la suspensión madre	116
A5.2 Preparación de la suspensión de trabajo de los huevos de A. suum.....	117
A5.3 Cuantificación de la suspensión madre.....	117
A.6 Determinación de la viabilidad de la suspensión de hAs	119

Índice de Tablas

Tabla 1. 1 Mecanismo de reacción propuesto para los sistemas Fenton y tipo Fenton.....	6
Tabla 1. 2 Catalizadores heterogéneos empleados en procesos tipo Fenton.....	8
Tabla 1. 3 Ventajas y desventajas de diferentes catalizadores sintéticos tipo Fenton.....	10
Tabla 1. 4 Comparación de los procesos Fenton homogéneo y heterogéneo bajo diferentes características.....	13
Tabla 1. 5 Mecanismos propuestos para la reacción tipo Fenton en fase heterogénea	14
Tabla 1. 6 Generación de EC en varias regiones.....	30
Tabla 1. 7 Composición química de las EC de distintas fuentes.....	32
Tabla 1. 8 Propiedades físicas y mecánicas de las EC.....	33
Tabla 1. 9 Contenido de huevos de helminto en aguas residuales y lodos de diferentes países.....	36
Tabla 1. 10 Ventajas, desventajas y remoción de hh en aguas residuales por diferentes procesos naturales de tratamiento.....	38
Tabla 1. 11 Ventajas, desventajas y remoción de hh en aguas residuales por diferentes procesos convencionales de tratamiento.....	39
Tabla 1. 12 Descripción de las capas que constituyen la cubierta de los huevos de áscaris (Bartley <i>et al.</i> , 1996; Brownell y Nelson, 2006; Quilès <i>et al.</i> , 2006)	42
Tabla 2. 1 Técnicas de caracterización realizadas a la EC.....	47
Tabla 2. 2 Niveles de los parámetros estudiados en el diseño experimental (un cuarto de fracción de 2^6).....	48
Tabla 2. 3 Matriz de diseño experimental para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante el sistema $\text{EC}-\text{H}_2\text{O}_2$ -luz solar.....	50
Tabla 3. 1 Composición química de la EC	56
Tabla 3. 2 Características texturales de la EC	58
Tabla 3. 3 Producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en las corridas realizadas en el diseño experimental ($n= 5$).....	63
Tabla 3. 4 Análisis de varianza para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ a través del sistema $\text{EC}-\text{H}_2\text{O}_2$ -luz solar.....	68
Tabla 3. 5 Condiciones óptimas de operación del sistema $\text{EC}-\text{H}_2\text{O}_2$ -luz solar para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$ ($t_{\text{rx}}= 20$ min).....	70
Tabla 3. 6 Constantes de velocidad de segundo orden para la activación de H_2O_2 con iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , hierro soportado, goethita y ferrihidrita.....	71
Tabla 3. 7 Valores de k_{mas} y k_{sup} para la activación de H_2O_2 con distintos catalizadores tipo Fenton.....	72

Tabla 3. 8 k_{obs} calculadas para la activación de H_2O_2 con el sistema EC- H_2O_2 -luz solar sometido a diferentes velocidades de agitación	74
Tabla 3. 9 Constantes de velocidad de pseudo-primer orden de la activación de H_2O_2 a diferentes temperaturas con el sistema EC- H_2O_2 -luz solar.....	76
Tabla 3. 10 Valores de E_a reportados para algunos catalizadores tipo Fenton.....	76
Tabla 3. 11 Inactivación de huevos de áscaris por procesos tipo Fenton.....	80
Tabla A1. 1 Ejemplos de estudios de degradación de sustancias orgánicas y efluentes reales utilizando sistemas foto-Fenton heterogéneos.....	110
Tabla A2. 1 Incremento de la productividad en cultivos irrigados con agua residual sin tratamiento en el Valle del Mezquital (Jiménez, 2005)	112
Tabla A4. 1 Niveles codificados del diseño central compuesto.....	115
Tabla A4. 2 Matriz de diseño experimental para la producción de radicales $\cdot OH$ mediante el sistema EC- H_2O_2 -luz solar.....	115
Tabla A5. 1 Reactivos, materiales y equipos empleados en la elaboración de las suspensiones de huevos de <i>A. suum</i>	116

Índice de Figuras

Figura 1. 1 Representación esquemática de los mecanismos de reacción propuestos para los sistemas Fenton heterogéneo: mecanismo Haber–Weiss (Pham <i>et al.</i> , 2009). Imagen modificada.....	15
Figura 1. 2 Especies de bajo peso molecular de la hidrólisis de sales de Fe(III) en solución acuosa a $\text{pH} \leq 5$. Imagen modificada (Feng y Nansheng, 2000; Pignatello <i>et al.</i> , 2006)	24
Figura 1. 3 Modelo de disolución fotoreducitiva de $\gamma\text{-FeOOH}$ en presencia de ligandos orgánicos (Waite y Morel, 1984). $\equiv\text{FeOOH}$: óxidos de Fe(III); L: ligandos orgánicos; L': producto oxidado de L. Imagen modificada.....	26
Figura 1. 4 Aplicación de los pFFh en la degradación de contaminantes orgánicos (fuente: http://www.sciencedirect.com , 2013, criterio de búsqueda: heterogeneous photo Fenton, número de publicaciones: 113).....	28
Figura 1. 5 Morfología típica de las EC (Resede <i>et al.</i> , 2008). Imagen modificada.....	32
Figura 2. 1 Esquema de la metodología experimental utilizada en este estudio.....	45
Figura 2. 2 Sistema experimental utilizado en este estudio.....	51
Figura 3. 1 Identificación de las fases cristalinas en la EC por DRX (F= fayalita).....	57
Figura 3. 2 Estructura cristalina de la fayalita. Tomado de http://www.webmineral.com/	58
Figura 3. 3 Fisorción de N_2 y distribución de tamaño de poro en la EC.....	59
Figura 3. 4 Morfología de las partículas EC y los espectros correspondientes obtenidos por EDS.....	60
Figura 3. 5 Potencial Z de la EC en función del pH.....	61
Figura 3. 6 (a) Absorbancia óptica de la muestra de EC. (b) Gráfica Tauc construida de la Figura 3.6a, la extrapolación de la región Tauc lineal a la abscisa estima el valor de band gap de la EC.....	62
Figura 3. 7 Gráfico de Pareto para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ utilizando el sistema EC– H_2O_2 –luz solar.....	64
Figura 3. 8 Producción de radicales $\bullet\text{OH}$, blanco de EC (sin H_2O_2). [AS]= 300 mg/L, $I_{\text{ls}}= 500 \text{ W/m}^2$, $\text{pH}= 6$, $t_{\text{rx}}= 120 \text{ min}$	65
Figura 3. 9 Producción de radicales $\bullet\text{OH}$, blanco de H_2O_2 (sin EC). [AS]= 300 mg/L, $I_{\text{ls}}= 500 \text{ W/m}^2$, $t_{\text{rx}}= 120 \text{ min}$	66
Figura 3. 10 Producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en los experimentos del diseño central compuesto utilizando el sistema tipo Fenton (EC– H_2O_2 –luz solar). [AS]= 300 mg/L, $I_{\text{ls}}= 500 \text{ W/m}^2$, $t_{\text{rx}}= 20 \text{ min}$	67
Figura 3. 11 Gráfico de Pareto para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ ($t_{\text{rx}}= 20 \text{ min}$) a través del sistema EC– H_2O_2 –luz solar.....	68

Figura 3. 12 Gráfico de los principales efectos en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ ($t_{rx} = 20$ min).....	69
Figura 3. 13 Superficie de respuesta estimada para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante el sistema EC-H ₂ O ₂ -luz solar. [AS]= 300 mg/L; I _{ls} = 500 W/m ² , $t_{rx} = 20$ min.....	69
Figura 3. 14 (a) Cinética de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ a través del sistema EC-H ₂ O ₂ -luz solar (Descoria= 5,697.3 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 4,037.9 mg/L; [AS] = 300 mg/L; I _{ls} = 500 W/m ²). (b) Ajuste de primer-orden de la descomposición de H ₂ O ₂ utilizando dosimetría con AS.....	70
Figura 3. 15 Efecto de la velocidad de agitación en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ a través del sistema EC-H ₂ O ₂ -luz solar. Descoria= 5,697.3 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 4,037.9 mg/L; [AS] = 300 mg/L; I _{ls} = 500 W/m ²	73
Figura 3. 16 Efecto de la reutilización de la EC como fotocatalizador en la descomposición de H ₂ O ₂ . Descoria= 5,697.3 mg/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 4,037.9 mg/L; [AS] = 300 mg/L; I _{ls} = 500 W/m ² ; $t_{rx} = 60$ min.....	77
Figura 3. 17 Cromatograma típico del AS y las especies hidroxiladas obtenido de la pruebas de dosimetría utilizando el sistema EC-H ₂ O ₂ -luz solar.....	78
Figura 3. 18 Hidroxilación del AS (Arrojo <i>et al.</i> , 2007).....	78
Figura 3. 19 Mecanismo propuesto para la activación de H ₂ O ₂ mediante el sistema EC-H ₂ O ₂ -luz solar.....	79
Figura A5. 1 Cuadrícula de de la cámara de Neubauer vista al microscopio. La imagen de la derecha corresponde a una de las regiones marcadas como L.....	118
Figura A6. 1 Imágenes de huevos de <i>A. lumbicoides</i> vistas al microscopio óptico. (a) huevo no fecundado o infértil, (b) huevo fecundado o fértil y (c) huevo eclosionando. Fuente: Cisneros, 2011; http://www.facmed.unam.mx/deptos/microbiologia/parasitologia/ascariosis.html	119
Figura A6. 2 Imágenes de huevos de <i>A. lumbicoides</i> en distintas etapas de desarrollo celular vistas al microscopio óptico.....	119
Figura A6. 3 Imágenes de huevos de <i>A. suum</i> vistas en microscopio óptico; en ambas imágenes se observan dos huevos larvados, viables (sin teñir) y un huevo no fecundado, no viable (teñido). A) Tinción con Azul de tripán y B) tinción con Safranina O (De Vitorica y Galván, 2003).....	120

Glosario de abreviaturas

POA	Procesos de oxidación avanzada
EC	Escoria de cobre
POA TF	Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton
V_{OH}	Velocidad de formación de radicales $\cdot OH$
E	Eficiencia estequiométrica
T_d	Sitios tetraédricos
O_h	Sitios octaédricos
$\Phi_{\cdot OH}$	Rendimiento cuántico
LMCT	transferencia de carga del ligando al metal
hh	Huevos de helminto
DI ₅₀	Dosis infectiva 50
ha	Huevos de áscaris
gST	Gramo de sólidos totales secos
CEPT	Tratamiento primario mejorado químicamente
TPA	Tratamiento primario avanzado
SODIS	Desinfección solar
AS	Ácido salicílico
D _{escoria}	Dosis de escoria
$[H_2O_2]_0$	Concentración inicial de peróxido de hidrógeno
R _{AS/H2O2}	Relación másica ácido salicílico/peróxido de hidrógeno
I _{is}	Intensidad de luz solar artificial
t _{rx}	Tiempo de reacción
2,5-dHBA	ácido 2,5-dihidroxibenzoico
2,3-dHBA	ácido 2,3-dihidroxibenzoico
hAs	Huevos de <i>Ascaris suum</i>
ζ	Potencial zeta
pH _{PZC}	Punto de carga cero
ANOVA	Análisis de varianza
$[\cdot OH]_{20 \text{ min}}$	Concentración de radicales $\cdot OH$ en 20 min de reacción
k _{mas}	Constante de velocidad másica
K _{sup}	Constante superficial
a _{sm}	Área superficial por unidad de masa

Resumen

En este estudio se evaluó la aplicación de escorias del proceso de obtención del cobre como fotocatalizador heterogéneo en un proceso de oxidación avanzada tipo Fenton; basado en un sistema asistido con luz solar (Escoria de cobre–H₂O₂–luz solar), tanto en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ como en la inactivación de huevos de parásitos (*Ascaris suum*) a pH *circumneutral*. La metodología experimental se dividió en seis etapas principales: 1) obtención y acondicionamiento de la escoria; 2) caracterización fisicoquímica y óptica de la escoria metalúrgica, EC; 3) pruebas exploratorias de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante el sistema EC–H₂O₂–luz solar (proceso tipo Fenton); 4) pruebas de optimización del proceso tipo Fenton en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y cinéticas de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción tipo Fenton); 5) pruebas de estabilidad de EC como catalizador tipo Fenton; 6) pruebas de inactivación de huevos de *A. suum* en suspensiones preparadas.

De acuerdo con resultados, la EC presenta una alta concentración de Fe en su estructura (36% w/w o 90% como fayalita). Pese a su baja área superficial (0.7m²/g), las partículas de EC presentan una alta carga negativa o bien, sitios básicos, con los que el H₂O₂ puede formar complejos para posteriormente producir los radicales $\cdot\text{OH}$ en la superficie de la EC. Se determinó un valor de *band gap* de 2.5 ± 0.1 eV; con este valor de energía, el material es foto-activado con longitudes de onda de hasta 478 nm. El valor de *band gap* es menor que el reportado para TiO₂ (3.2 eV), el semiconductor más ampliamente utilizado en fotocatalisis.

Por otra parte, se determinó que los parámetros que ejercen influencia en el desempeño del sistema EC–H₂O₂–luz solar son: el pH, la irradiación de luz, la dosis de EC y la concentración inicial de H₂O₂. A través de la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) se determinó que las condiciones óptimas de operación, para la máxima producción de radicales, fueron las siguientes: dosis de EC: 5.7 g/L; [H₂O₂]₀: 4,035 mg/L; pH= 6; Irradiación de luz: 500 W/m². Bajo estas condiciones, el sistema alcanzó una producción de radicales $\cdot\text{OH}$ de 1,391.18 y 2,096.48 $\mu\text{moles/L}$ en 20 y 60 min de reacción, respectivamente.

La cinética de reacción de la activación del H₂O₂ se ajustó a un modelo de pseudo–primer orden ($r^2 = 0.9904$). El valor de la constante de velocidad, k_{obs} , calculado para el sistema EC–H₂O₂–luz solar, operado bajo condiciones óptimas, fue de 0.0441 min^{-1} . Por otra parte, los resultados experimentales mostraron que la k_{obs} del sistema se rige por la velocidad de difusión del soluto hacia la superficie de la EC. Así mismo, se determinó que la



descomposición de H_2O_2 en radicales $\cdot OH$ mediante el sistema evaluado, requiere una baja energía de activación (22.28 KJ/mol) cuando se usa EC como catalizador tipo Fenton.

Los ensayos de desinfección de agua (inactivación de huevos de *Ascaris suum*, hAs) con el sistema, bajo condiciones óptimas de operación, alcanzan porcentajes de inactivación cercanos al 90%.



Abstract

In this study was evaluated the application of slag of process of obtaining copper as heterogeneous photocatalyst in advanced oxidation process Fenton-like; based on assisted system with solar light (Copper slag-H₂O₂-sunlight), both in the production of [•]OH radicals and inactivation of parasites (*Ascaris suum* eggs) to pH circumneutral. The experimental methodology was divided into six main stages: 1) obtaining and conditioning of the slag; 2) physical, chemical and optical characterization of metallurgical slag, EC; 3) Exploratory tests [•]OH radical production by EC-H₂O₂- light solar system (Fentonlike process); 4) Trials of optimization in the production of [•]OH radicals and kinetics of [•]OH radical production (determination of kinetic and thermodynamic parameters of the Fenton-like reaction); 5) EC stability tests as Fenton-type catalyst; 6) Trials of inactivation of *A. suum* eggs in prepared suspensions.

According to results, the EC has a high concentration of Fe in its structure (36% w/w or 90% as fayalite). Despite its low surface area (0.7m²/g), the EC particles have a high negative load or, basic sites, with H₂O₂ may be complexed to subsequently produce [•]OH radicals on the surface of EC. The measured EC band gap was 2.5 ± 0.1 eV, and the material was activated by light with wavelengths up to 478 nm. The band gap value is lower than that the reported for TiO₂ (3.2 eV), the most widely used semiconductor in photocatalysis.

Moreover, it was found that the parameters that influence the performance of the EC-H₂O₂-light solar system are: pH, light irradiation, the dose of EC and the initial concentration of H₂O₂. Through Response Surface Methodology (RSM) determined that the optimum operating conditions for the maximum production of radicals, were: EC dose: 5.7 g/L; [H₂O₂]₀: 4,035 mg/L; pH= 6; light irradiation: 500 W/m². Under these conditions, the system reached a [•]OH radical production from 1,391.18 and 2,096.48 μmol/L at 20 and 60 min of reaction, respectively.

The reaction kinetics of the activation of H₂O₂ was adjusted to a pseudo-model of the first order ($r^2 = 0.9904$). The rate constant value, k_{obs} , calculated for the EC-H₂O₂-sunlight system, operated under optimal conditions, was 0.0441 min⁻¹. Moreover, the experimental results showed that the system is governed by the diffusion rate of the solute into the surface of the EC. Likewise, it is determined that the decomposition of H₂O₂ into [•]OH radicals by the evaluated system requires a low activation energy (22.28 kJ/mol) when EC is used as a Fenton type catalyst.



Tests water disinfection (inactivation of *Ascaris suum* eggs, hAs) with the system under optimum operating conditions, reach inactivation percentages near to 90%.



Introducción

Recientemente ha habido un gran interés en la utilización de los procesos de oxidación avanzada (POA) para la degradación de contaminantes orgánicos en el ambiente, principalmente en agua, debido a que estos procesos pueden llegar a transformar los contaminantes en CO₂ y agua. Los POA involucran la generación y uso de especies químicas inestables altamente oxidantes de las cuales los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) son las que presentan mayor poder de oxidación ($E^\circ = 2.73 \text{ V}$). Dentro de los POA destaca el reactivo de Fenton, también conocido como proceso Fenton. Este proceso se compone de una combinación de un oxidante (H₂O₂) y un catalizador (sales de Fe²⁺/Fe³⁺); tiene la ventaja de operar fácilmente, ser de bajo costo y alta eficiencia.

Hoy en día, los sistemas Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y tipo Fenton (Fe³⁺/H₂O₂) en fase homogénea se aplican ampliamente en el tratamiento de aguas residuales industriales como las de la industria química (Barbusiński y Filipek, 2001), farmacéutica (Badawy *et al.*, 2009; Xing y Sun, 2009) y curtiembre (Schrank *et al.*, 2005), tanto para la oxidación de contaminantes orgánicos biorrecalcitrantes como para la reducción de la toxicidad y el mejoramiento de la biodegradabilidad del efluente (Barbusiński, 2005; Helmy *et al.*, 2003; Lapertot *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006; Safarzadeh–Amiri *et al.*, 1996; Vilar *et al.*, 2013; Wang y Xu, 2011).

El reactivo o proceso Fenton es también de relevancia biológica debido a que para muchos organismos vivos, la alteración de la concentración intracelular de Fe²⁺ y H₂O₂ puede incrementar la formación intracelular de $\cdot\text{OH}$ conduciendo al daño celular, el cual puede llegar a ser irreversible (Imlay, 2008). En años recientes, algunos autores han reportado la inactivación de diferentes bacterias como *Escherichia coli*, *Salmonella sp.*, *Enterococcus sp.*, (Rincón y Pulgarín, 2007a, b; Moncayo–Lasso *et al.*, 2008, 2009; Sciacca *et al.*, 2010; Spuhler *et al.*, 2010) y hongos como *Fusarium solani* (García–Fernández *et al.*, 2012; Polo–López *et al.*, 2012, 2013) con excelentes resultados. Sin duda, el proceso o reactivo de Fenton es otro de los procesos de oxidación avanzada prometedores en la desinfección de agua.

Los procesos Fenton en fase homogénea son adaptables para aplicaciones en países en desarrollo debido a que el hierro es el cuarto elemento más abundante y el peróxido de hidrógeno es un oxidante accesible y económico. Por otra parte, bajo irradiación solar (proceso solar fotoFenton), fotones de hasta 580 nm activan órgano–complejos y acuo–complejos de Fe³⁺ por fotoreducción e incrementan la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (Spuhler *et al.*, 2010; Rodríguez–Chueca *et al.*, 2012).



Distintos investigadores han explorado el potencial de uso de la energía solar en procesos tipo Fenton para llevar a cabo la desinfección de agua (Rincón y Pulgarin, 2006, 2007a, 2007b; García-Fernández *et al.*, 2012; Mocayo-Lasso *et al.*, 2008a, 2008b, 2009; Ndounla *et al.*, 2013; Ortega-Gómez *et al.*, 2013; Polo-López *et al.*, 2012, 2013; Sciacca *et al.*, 2010, 2011) con resultados promisorios. Además, la viabilidad técnica y económica de estos sistemas se estudió a detalle por Mendoza *et al.* (2004); Muñoz *et al.* (2005, 2006); García-Montaña *et al.* (2006); y Elmolla y Chaudhuri, 2010. A pesar de que actualmente no tienen un amplio uso, los sistemas solares fotoFenton se han utilizado con mucho éxito en varias instalaciones piloto (Navntoft *et al.*, 2007; Rincón y Pulgarin, 2007; Moncayo-Lasso *et al.*, 2008b; Sciacca *et al.*, 2011)

Para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ con procesos Fenton, típicamente se emplean sistemas en fase homogénea. No obstante, debido a distintas limitaciones que acompañan el proceso Fenton homogéneo, los costos de operación para el tratamiento de agua a través de este tipo de proceso comienzan a ser costosos. Algunas de estas limitaciones incluyen el limitado intervalo de pH (2.5–3.5) en el que la reacción se lleva a cabo de manera eficiente; el cual es demasiado ácido, lo que ocasiona la pérdida de hierro (catalizador) así como la dificultad de recuperarlo y, la formación de lodos debido al proceso de post-tratamiento (Catrinescu *et al.*, 2011; Garrido-Ramírez *et al.*, 2010; Liang *et al.*, 2013).

A diferencia del proceso de Fenton en fase homogénea, el de fase heterogénea no presenta esas desventajas. Debido a lo anterior, en la última década, diversos estudios se han enfocado en la síntesis y aplicación de catalizadores heterogéneos en procesos tipo Fenton. Aunque se han obtenido resultados alentadores con dichos sistemas, el principal inconveniente son los costos asociados a su proceso de síntesis ya que limitan su disponibilidad comercial. También se han ensayado catalizadores naturales, sin soportar especies de hierro, tales como zeolitas, arcillas, óxidos de hierro, silicatos y carbón activado, dichos materiales contienen Fe en su estructura. Al respecto destaca el uso de óxidos de hierro, que de igual forma han manifestado una alta velocidad de degradación de contaminantes orgánicos en un intervalo de pH de 4–10. Sin embargo, los catalizadores naturales son recursos finitos y eventualmente su disponibilidad estaría limitada.

Por tal motivo, evaluar subproductos o residuos industriales con especies de hierro en su estructura presenta no sólo la ventaja de disponibilidad sino una alternativa para el manejo de los mismos. Tal es el caso de las escorias del proceso metalúrgico de obtención de cobre (EC), cuya producción en nuestro país ascendió a cerca de un millón de toneladas en el 2012 (Gorai *et al.*, 2003; SGM, 2011).



Dentro de las alternativas de reutilización de las EC, sin duda alguna la más estudiada es la de su empleo en la elaboración del cemento de hormigón. No obstante, en el campo de la ingeniería ambiental, son pocas las aplicaciones que se han realizado de estos subproductos entre ellas: como agentes reductores de Cr(VI) (Kiyak *et al.*, 1999); como oxidantes de CO y tolueno (Mihailova *et al.*, 2011) y como catalizadores en el proceso de Fenton para la degradación de fenol (Huanosta–Gutierrez *et al.*, 2012). Aunque en esta última aplicación preferentemente se han empleado escorias del proceso de obtención de hierro y acero (Li, 1999; Chiou *et al.*, 2006; Chiou, 2007; Amorim *et al.*, 2013) y muy poca atención se ha dado a las escorias de cobre.

Por otra parte, los sistemas estudiados con escorias de hierro y acero en procesos tipo Fenton (escoria/H₂O₂) se han ensayado en la degradación de moléculas orgánicas, tanto agua como en suelo, pero su evaluación como proceso de desinfección es nula. Además, estos sistemas exhiben su mejor desempeño a pH ácido por lo que es necesario el desarrollo de modificaciones al sistema que permita trabajar a pH neutro.

El empleo de la EC como fotocatalizador tipo Fenton, en un sistema asistido con luz solar, se puede considerar una alternativa viable y de bajo costo, dado las grandes cantidades de EC disponibles. Más aún, evaluar la aplicación de este sistema (EC–H₂O₂–luz solar) en el proceso desinfección de agua representa una opción de manejo integral de este residuo amigable al ambiente.

Bajo el contexto anterior, se plantearon el objetivo general y los objetivos específicos de este trabajo.



Objetivo general

Evaluar el desempeño de las escorias de cobre como fotocatalizador heterogéneo en el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton (POA TF) basado en un sistema asistido con luz solar (EC-H₂O₂-luz solar), tanto en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ como en la inactivación de huevos de parásitos (*Ascaris suum*) a pH circumneutral.

Objetivos específicos

- Estimar el potencial teórico de aprovechamiento de EC como fotocatalizador heterogéneo en el POA TF, con base en la determinación de sus principales características fisicoquímicas y de sus propiedades ópticas.
- Evaluar la influencia de la dosis de peróxido de hidrógeno, dosis de escoria, tiempo de contacto e intensidad de la luz solar para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$ por POA TF basado en el sistema EC-H₂O₂-luz solar, mediante pruebas de laboratorio basadas en un diseño de experimentos.
- Establecer los valores óptimos de pH, dosis de escoria, dosis de peróxido de hidrógeno, tiempo de reacción e intensidad de luz solar para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$ por el sistema EC-H₂O₂-luz solar, mediante pruebas de laboratorio basadas en un diseño de experimentos.
- Proponer un mecanismo de la reacción de descomposición de H₂O₂ por el sistema EC-H₂O₂-luz solar operado bajo las condiciones experimentales obtenidas para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$.
- Evaluar la eficiencia de inactivación de los huevos del parásito *Ascaris suum*, mediante el sistema EC-H₂O₂-luz solar, bajo las condiciones experimentales obtenidas para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Proceso Fenton

1.1.1 Definición

El reactivo de Fenton, descrito por H. J. H. Fenton a finales del siglo XIX, consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y sales de Fe^{2+} (sistema Fenton clásico o convencional), aunque también pueden emplearse sales de Fe^{3+} (sistema tipo Fenton). Bajo condiciones ácidas y en presencia de iones de hierro disueltos ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), el peróxido de hidrógeno se descompone eficiente y rápidamente produciendo radicales $\cdot\text{OH}$ (Fenton, 1984; Soon y Hamed, 2011; Wang y Xu, 2011).

1.1.2 Química de Fenton

A pesar de que distintos autores han estudiado intensamente los sistemas Fenton y tipo Fenton, la cinética y la naturaleza de ambos mecanismos siguen aún en discusión (Gozzo, 2001; Bossmann *et al.*, 1998; Pignatello *et al.*, 2006; Perkins, 1996; Barton, 1996; Wang y Xu, 2011). Se han propuesto numerosos mecanismos de reacción sobre la base de diferentes intermediarios oxidantes tales como los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{HO}_2\cdot$ mecanismo "clásico" (De Laat y Gallard, 1999; Brillas *et al.*, 2009; Bautista *et al.*, 2008) o de complejos de oxohierro de alta valencia como ferryl FeO^{2+} o FeOH^{3+} "mecanismo no clásico" (Bray *et al.*, 1932; Wink *et al.*, 1991; Yamamoto *et al.*, 2012; Gokulakrishnan, *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010). Hasta el día de hoy el mecanismo de radical es generalmente el más aceptado.

Por lo general, las reacciones del sistema Fenton y tipo Fenton son consideradas por separado. Sin embargo, las reacciones de ambos sistemas tienen una relación inherente; el Fe (II) cataliza la reacción Fenton, mientras que el Fe (III), como producto de la reacción Fenton, cataliza la reacción tipo Fenton (Jiang *et al.*, 2010). Por lo que la inter conversión de Fe(III)/Fe(II) juega un papel importante en el desempeño de ambos sistemas así como en el entendimiento de sus mecanismos de reacción (Jiang *et al.*, 2013).

La Tabla 1.1 enlista las principales reacciones en los procesos Fenton y tipo Fenton así como la constante de reacción aparente y la energía de activación asociada a cada una de ellas (De Laat y Gallard, 1999; Lee y Yoon, 2004; Nogueira *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2010).

**Tabla 1. 1** Mecanismo de reacción propuesto para los sistemas Fenton y tipo Fenton

No.	Reacción	Constante de velocidad	E _a (kJ mol ⁻¹)
1.1	Fe(III) + H ₂ O ₂ → Fe ²⁺ + HO ₂ [•] + H ⁺	k ₇ = 6.6 x 10 ⁻⁴ M ⁻¹ s ⁻¹	126
1.1.1	Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ ↔ FeOH ²⁺ + H ⁺	KI ₁ = 2.9 x 10 ⁻³ M	
1.1.2	Fe ³⁺ + 2H ₂ O ₂ ↔ Fe(HO) ₂ ⁺ + 2H ⁺	KI ₂ = 7.6 X 10 ⁻⁷ M ²	
1.1.3	2Fe ³⁺ + 2H ₂ O ₂ ↔ Fe(HO) ₂ ⁴⁺ + 2H ⁺	KI ₃ = 0.8 X 10 ⁻³ M	
1.1.4	Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ ↔ Fe ^{III} (HO ₂) ²⁺ + H ⁺	3.1 x 10 ⁻³ M	
1.1.5	FeOH ²⁺ + H ₂ O ₂ ↔ Fe ^{III} (OH)(HO ₂) ⁺ + H ⁺	2.0 x 10 ⁻⁴	
1.1.6	Fe ^{III} (HO ₂) ²⁺ → Fe ²⁺ + HO ₂ [•]	2.7 x 10 ⁻³ s ⁻¹	
1.1.7	Fe ^{III} (OH)(HO ₂) ⁺ → Fe ²⁺ HO ₂ [•] + ⁻ OH	2.7 x 10 ⁻³ s ⁻¹	
1.2	Fe(II) + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + [•] OH + ⁻ OH	k ₂ = 63 – 76 M ⁻¹ s ⁻¹	39.5
1.3	Fe ²⁺ + [•] OH → Fe ³⁺ + ⁻ OH	k ₃ = 3.2 x 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹	9
1.4	H ₂ O ₂ + [•] OH → HO ₂ [•] + H ₂ O	k ₄ = 3.3 x 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	14
1.5	Fe(II) + HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•} → Fe(III) + H ₂ O ₂	k ₅ = 1.2 x 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	42
1.5.1	Fe ²⁺ + HO ₂ [•] → Fe ^{III} (HO ₂) ²⁺	1.2 x 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	
1.5.2	Fe ²⁺ + O ₂ ^{-•} + H ⁺ → Fe ^{III} (HO ₂) ²⁺	1.0 x 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	
1.6	Fe(III) + HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•} → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	k ₆ = 8.1 x 10 ⁴ M ⁻¹ s ⁻¹	33
1.6.1	Fe ³⁺ + HO ₂ [•] → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	<2 x 10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹	
1.6.2	Fe ³⁺ + O ₂ ^{-•} → Fe ²⁺ + O ₂	5 x 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	
1.7	HO ₂ [•] + HO ₂ [•] → H ₂ O ₂ + O ₂	k ₇ = 8.3 x 10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹	NR
1.8	HO ₂ [•] + O ₂ ^{-•} + H ₂ O → H ₂ O ₂ + O ₂ + ⁻ OH	k ₈ = 9.7 x 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	NR
1.9	[•] OH + HO ₂ [•] → H ₂ O + O ₂	K ₉ = 1.0 x 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	NR
1.10	[•] OH + [•] OH → H ₂ O ₂	K ₁₀ = 5.2 x 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	NR
1.11	[•] OH + RH → R [•] + H ₂ O	K ₁₁ = 10 ⁷ – 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	NR

NR: no reportado; KI: constante de formación del complejo

La reacción de Fenton (ecuación 1.2) se propaga por la regeneración de Fe²⁺, lo cual se lleva a cabo por la reducción de Fe³⁺ con H₂O₂, HO₂[•], O₂^{-•} ecuaciones 1.1, 1.6.1 y 1.6.2, respectivamente. Sin embargo, también ocurren una serie de reacciones competitivas que pueden afectar negativamente el proceso de oxidación (ver ecuaciones 1.3, 1.4, 1.9 y 1.10). Entre ellas, las reacciones 1.3 y 1.4 promueven el consumo de radicales [•]OH mediante el reactivo de Fenton y son las principales reacciones parásitas. A pesar de que las constantes de velocidad de reacciones 1.9 y 1.10 son altas, su significancia es relativamente baja debido a la pobre concentración de las especies radicales (HO₂[•], O₂^{-•}) en el volumen de la solución.

1.1.2.1 Degradación de contaminantes orgánicos vía reacción Fenton y tipo Fenton

La descomposición de contaminantes orgánicos (RH) por radicales [•]OH (ecuación 1.11) se realiza principalmente a través de la abstracción de H de los enlaces C–H, N–H o O–H y adición a anillos aromáticos o a dobles enlaces C=C, dependiendo del potencial de ionización de los contaminantes orgánicos. Los radicales orgánicos intermediarios producidos (R[•]) pueden reaccionar con el Fe³⁺ y H₂O₂, formando R⁺ y ROH y éstos pueden ser posteriormente oxidados.



En presencia de oxígeno, los radicales $\bullet R$ pueden reaccionar con O_2 para formar radicales HO_2^{\bullet} (ecuación 1.15), radicales peroxil (ROO^{\bullet}), o radicales oxil (RO^{\bullet}) (ecuación 1.16) los cuales pueden ser degradados hasta CO_2 , H_2O y ácidos orgánicos.



Los factores claves o de influencia de los sistemas Fenton y tipo Fenton homogéneo son las características de sus reactivos; es decir, $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2O_2]$ y las condiciones de la reacción; pH, naturaleza y concentración de los componentes orgánicos e inorgánicos y la temperatura. Debido a que estos parámetros determinan la eficiencia global de la reacción, es importante entender la relación existente entre estos parámetros en términos de producción y el consumo de radicales $\bullet OH$ (Yoon *et al.*, 2001; Neyens y Baeyens, 2003). Los mecanismos de reacción, la cinética y la estequiometría en los procesos de Fenton homogéneo han sido estudiados ampliamente por diversos autores (Gallard y De Laat, 2000; Yoon *et al.*, 2001; Neyens y Baeyens, 2003; Chan y Chu, 2005; Pignatello *et al.*, 2006; Siedlecka *et al.*, 2007; Ferrarese *et al.*, 2008; Emami *et al.*, 2010).

Los procesos Fenton y tipo Fenton son probablemente de entre los POA más aplicados para el tratamiento de agua residual industrial. Este proceso utiliza un equipo convencional y funciona a temperaturas y presiones ambiente. El proceso, sin embargo, tiene algunos inconvenientes debido principalmente a la formación de diferentes complejos de Fe (III) por los cambios de pH de la solución.

El pH óptimo para el proceso de Fenton homogéneo es de aproximadamente 2.8–3 bajo este pH, el hierro en solución está presente como Fe (III) y como $Fe(III)(OH)^{2+}$, esta última especie es foto-activa. Por debajo de este pH, los radicales $\bullet OH$ son secuestrados por los protones y la concentración de $Fe(III)(OH)^{2+}$ disminuye, mientras que por encima de este pH, el Fe (III) precipita en forma de oxihidróxidos ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) (Pignatello, 1992; Bobu *et al.*, 2008). Con el fin de mantener un $pH \sim 3$, hay que añadir grandes cantidades de ácido al medio de reacción, generalmente ácido sulfúrico (Valdés-Solís *et al.*, 2007). Por lo tanto, es poco práctico aplicar el proceso de Fenton homogéneo en la remediación ambiental *in situ* porque (sin ajuste del pH) se producirían grandes cantidades de lodos de hidróxidos



férricos, creando problemas de disposición y otros problemas ambientales (Catrinescu *et al.*, 2003). Adicionalmente, el valor de la constante de velocidad de reacción del Fe (II) y H₂O₂ es bajo (76 M⁻¹ s⁻¹) comparado con otros POA por ejemplo, O₃/H₂O₂ (10⁸–10¹⁰ M⁻¹s⁻¹)

Para superar algunas de las desventajas del proceso Fenton homogéneo, catalizadores sólidos se han utilizado en procesos Fenton en fase heterogénea (Deng *et al.*, 2008;). Otra posibilidad para abatir las desventajas del proceso Fenton y mejorar la eficiencia de degradación es el uso de procesos híbridos como fotoFento, sonoFenton y electroFenton.

1.1.3 Proceso Fenton heterogéneo

Se han llevado a cabo diversos estudios dirigidos a elaborar y evaluar el desempeño de catalizadores heterogéneos en la degradación de compuestos orgánicos vía procesos tipo Fenton. Con este fin han sido empleados una amplia gama de materiales sólidos tal como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1. 2 Catalizadores heterogéneos empleados en procesos tipo Fenton

Tamaño de partícula	Sintéticos		Naturales	Residuos /subproductos
	Soportado	No soportado		
micro	<ul style="list-style-type: none"> • Fe³⁺/ZSM5 • Fe²⁺/γ-Al₂O₃ • α-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ • Fe/Mt • AlFePILCs • γ-Fe₂O₃/Y • Fe₂O₃/CA • Fe₂O₃/PP • Fe³⁺/FC • Fe₂O₃/CCA • β-FeOOH/A200 	<ul style="list-style-type: none"> • α-Fe₂O₃, • γ-Fe₂O₃ • Cuarzo/óxido de Fe(III) • α-FeOOH • Fe⁰/Fe₂O₃ • Al₂O₃-Fe₂O₃ • Fe_{3-x}Ti_xO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> • Mt • Clinoptilonita • CA • Goethita • Magnetita • Ferrihidrita • Gree rush 	<ul style="list-style-type: none"> • Cenizas volantes • Fe³⁺/cenizas volantes • Barro rojo • BFW
nano	<ul style="list-style-type: none"> • Fe-Lap-RD • Fe₂O₃•Fe₂Si₄O₁₀-Lap-RD • γ-Fe₂O₃-NaY 	<ul style="list-style-type: none"> • MO•Fe₂O₃ • MnFe₂O₄ • nIOCI • Fe⁰ 	NR	NR

Mt: Montmorillonita; AlFePILCs: arcillas pilareadas interlaminares con mezcla de pilares de óxido de Al/Fe; PP: piedra pómez; FC: fibras de colágeno; CCA: cenizas de cáscara de arroz; A200: Amberlita-200; Fe-Lap-RD: nanocomposito de Fe basado en arcilla laponita; CA: carbón activado; NaY: zeolita Y sódica; M puede ser Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺; nIOCI: Iron oxides coated on Fe⁰ core-shell nanospheres; BFW: blast furnace waste (escoria de alto horno); NR: no reportado
Referencias: Aleksić *et al.*, 2010; Kasiri *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009; Daud y Hameed, 2010a; Catrinescu *et al.*, 2011; Kondru *et al.*, 2009; Dantas *et al.*, 2006; Kitis y Kaplan, 2007; Liu *et al.*, 2010; Daud y Hameed, 2010b; Yaping *et al.*, 2010; Bobu *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2003; Dutta *et al.*, 2010; Gulshan *et al.*, 2010; Hanna *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2001; Costa *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2007a; Yang *et al.*, 2009; Baldrian *et al.*, 2006; Valdés-Solis *et al.*, 2007; Nie *et al.*, 2010; Xu and Wang, 2011; Cheng *et al.*, 2008; Tekbaş *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2003; Georgi y Kopinke, 2005; Song y Li, 2009; Flores *et al.*, 2008; Amorim *et al.*, 2013; Costa *et al.*, 2010

Hay tres grupos de catalizadores heterogéneos tipo Fenton: sintéticos (soportados y no soportados), naturales y residuos o subproductos industriales. En seguida se hace una breve descripción de cada grupo.



1.1.3.1 Catalizadores sintéticos heterogéneos tipo Fenton

En el desarrollo de los catalizadores soportados sintéticos tipo Fenton se han empleado diferentes materiales de soporte; orgánicos (C–Nafion, resinas, fibras de colágeno) e inorgánicos (zeolita, arcillas, alúmina, sílice, carbón activado, etc) en los que se han inmovilizado distintas especies de hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0 , óxidos y oxihidróxidos de hierro - Fe_2O_3 , FeOOH -) así como de otros metales de transición (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) (Giordano *et al.*, 2007; Dökkanci *et al.*, 2010; Shukla *et al.*, 2010) con diferentes tamaños de partícula (desde micro hasta nanométrico). Soon y Hameed (2011) realizaron un análisis profundo de los recientes desarrollos en procesos fotocatalíticos heterogéneos tipo Fenton para la remoción de colorantes. En su estudio, los autores señalan las ventajas y desventajas que presentan distintos catalizadores sintéticos tipo Fenton (Tabla 1.3).

De manera general se puede señalar que la mayoría de los catalizadores sintéticos heterogéneos tipo Fenton tienen algunas desventajas técnico–económicas que disminuyen su viabilidad de aplicación, tales como: 1) aumento de la temperatura o presión y uso de luz UV para obtener una velocidad de reacción similar o superior a la obtenida con el proceso convencional de Fenton, y 2) los costos asociados al proceso de síntesis de los materiales y que limitan su disponibilidad comercial (Shah *et al.*, 2007). Para el primer caso, la mejor alternativa es el uso de luz solar debido a que es la fuente de luz más económica y es altamente disponible en países como México en los que se tiene una buena irradiación la mayor parte del año; mientras que el segundo aspecto ha sido abatido con el uso de materiales naturales como los minerales o bien, más recientemente la utilización de residuos o subproductos industriales. Ambos tipo de catalizadores contienen hierro en su estructura.

1.1.3.2 Catalizadores naturales heterogéneos tipo Fenton

Los minerales de hierro tales como arcillas (aluminosilicatos), silicatos e (hidr)óxidos de hierro son catalizadores naturales y se han evaluado en procesos tipo Fenton debido a su bajo costo y alta disponibilidad.

**Tabla 1.3** Ventajas y desventajas de diferentes catalizadores sintéticos tipo Fenton

Tipo de catalizador	Ventajas	Desventajas
Catalizador a base de arcilla ¹	<ul style="list-style-type: none"> • Poseen actividad catalítica en un amplio intervalo de pH (3–9.5). • Posee actividad catalítica bajo irradiación de luz visible. • Consta de minerales de hierro de forma natural a excepción de las arcillas sintéticas. • La activación ácida de la arcilla y una película de recubrimiento en el catalizador puede minimizar la lixiviación. • Mantienen una alta vida útil conservando su eficiencia (hasta diez ciclos). 	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviación de las fases activas resultado de la formación de intermediarios ácidos en la solución. • Catalizadores bimetalicos lixivian fácilmente en la solución a pH <3.0. • Bajo irradiación de luz visible, la mineralización de algunos colorantes toma más tiempo que con irradiación UV. Lo anterior se debe a que ciertos colorantes no absorben a longitudes de luz visible.
Catalizador a base de zeolita ²	<ul style="list-style-type: none"> • Se preparan fácilmente por intercambio iónico con zeolitas comerciales. • La actividad catalítica se optimiza normalmente en un intervalo de pH de 5 a 7. • La incorporación de catalizador bimetalico sobre el soporte muestra un mejor desempeño en la degradación del contaminante, mayor estabilidad (hasta 10 ciclos) y menor sensibilidad (lixiviación del catalizador) hacia el pH en comparación con un catalizador monometalico. • Poseen actividad catalítica bajo irradiación UVA. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto consumo de peróxido de hidrógeno
Catalizador a base de carbón activado ³	<ul style="list-style-type: none"> • Los catalizadores mesoporosos poseen una alta actividad catalítica cuando se comparan con los microporosos y macroporosos. 	<ul style="list-style-type: none"> • La lixiviación de la fase activa del catalizador después de distintas corridas causa el decaimiento en la actividad del catalizador
Catalizador a base de alúmina ⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Poseen actividad fotocatalítica bajo irradiación UVA. • A pesar de que el catalizador muestra su mejor desempeño a pH ácido (< 3), poseen actividad catalítica a pH neutro. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sólo alúmina grado comercial es usada en el sistema Fenton, la modificación de alúmina no ha sido reportada hasta el momento. • Alto consumo de peróxido de hidrógeno. • Largos tiempos de reacción.
Catalizador a base de cenizas volantes ⁵	<ul style="list-style-type: none"> • Se preparan fácilmente por intercambio iónico con cenizas volantes de carbón bituminoso. 	<ul style="list-style-type: none"> • El desempeño del catalizador sólo puede ser optimizado en medio ácido • No reciclable. • Sólo es estable en fase heterogénea hasta 6 h.

Referencias: (1) Chen y Zhu *et al.*, 2006, 2007 a, b., 2008; Chen *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2006; Lam y Hu, 2007; Yip *et al.*, 2005, 2007. (2) Neamtu *et al.*, 2004; Tekbas *et al.*, 2008; Kasiri *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2008; Hsueh *et al.*, 2006; Kasiri *et al.*, 2010; Lam y Hu, 2007. (3) Ramírez *et al.*, 2007; Duarte *et al.*, 2009, (4) Hsueh *et al.*, 2006, 2007; Mathuvel y Swaminathan, 2007, 2008; Muthukumari *et al.*, 2009. (5) Flores *et al.*, 2008.

1.1.3.2.1 Arcillas

Entre las arcillas evaluadas como catalizadores tipo Fenton, las de tipo pilareado (bentonitas y saponitas) son las más frecuentemente reportadas (Perathoner y Centi, 2005; Centi y Perathoner, 2008; Liotta *et al.*, 2009). También se han evaluado con éxito las arcillas laminadas como la montmorillonita (Mosteo *et al.*, 2006).



1.1.3.2.2 Silicatos

La aplicación de silicatos naturales en el proceso Fenton es casi nula. Hasta el momento existe un único reporte en el que Xu *et al.*, (2009) estudiaron el desempeño de la Turmalina negra (un ciclosilicato rico en hierro) como catalizador tipo Fenton. En dicho estudio el mineral se utilizó para la decoloración de un tinte comercial (Azul Argazol) en agua; con una dosis de turmalina de 10 g/L, $[H_2O_2]_0 = 48.5$ mM (1.65 g/L), $[AA]_0 = 200$ mg/L, $T = 55$ °C, a pH= 2, al cabo de 4 min los investigadores observaron un 100% de decoloración.

1.1.3.2.3 (Hidr)óxidos (óxidos y oxihidróxidos) de hierro

Distintos estudios han demostrado que formas comunes de óxidos (hematita, magnetita, wustita y maghemita), oxihidróxidos (goethita, ferrihidrita y lepidocrocita) e incluso hidróxidos de Fe (*green rust*), pueden catalizar la oxidación de compuestos orgánicos vía reacción de Fenton (Kong *et al.*, 1998; Valentine y Wang 1998; Chou *et al.*, 1999; Watts *et al.*, 1999). En la mayor parte de estos estudios se ha utilizado la goethita (α -FeOOH) como catalizador, debido a que es el mineral de hierro mayormente distribuido en la superficie terrestre. Por otra parte, en estudios comparativos entre óxidos; la magnetita (Fe_3O_4) ha mostrado una mayor eficiencia catalítica frente a otros óxidos (Kong *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 2001). Este hecho se atribuye a la presencia de Fe (II) en su estructura cristalina además de Fe(III) y, a que el sitio octaédrico de la estructura de la magnetita es un sitio redox muy versátil que puede ser ocupado tanto por Fe(III) como Fe(II) sin contracción estructural (Costa *et al.*, 2003).

1.1.3.3 Subproductos industriales como catalizadores heterogéneos en procesos tipo Fenton

Un nuevo tipo de catalizadores heterogéneos de hierro que se ha propuesto en el proceso tipo Fenton, son subproductos y residuos industriales. Por lo general este tipo de materiales se producen en grandes volúmenes y representan un problema de manejo y confinamiento. La evaluación de su valoración como producto o materia prima en otros procesos, como es el caso del proceso o sistema Fenton, ayudaría atenuar los problemas asociados a su disposición.

Entre los residuos evaluados en los procesos tipo Fenton, destacan las cenizas volantes; aunque en general estos residuos no son ricos en hierro, a través de intercambio iónico puede enriquecerse del mismo. Además, las cenizas volantes poseen una alta área superficial lo cual proporciona más sitios activos al catalizador (Flores *et al.*, 2008).

Un subproducto que se ha evaluado con éxito son las escorias metalúrgicas; a diferencia de las cenizas volantes, estos residuos son ricos en hierro y no requiere ser incorporado en



ellos. No obstante, cabe señalar que en la mayor parte de los estudios, la escoria es utilizada como fuente de hierro y no como catalizador heterogéneo tipo Fenton (Amorim *et al.*, 2013; Chiou *et al.*, 2006, 2007; Lee *et al.*, 2009; Li, 1999; Mecozzi *et al.*, 2006; Tsai y Kao, 2009).

En general los catalizadores heterogéneos pueden operar en la reacción tipo Fenton en un amplio intervalo de pH (desde 3 hasta 10) con una baja lixiviación de los cationes (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , etc.). Garrido-Ramírez *et al.* (2011) señalan que esto se debe a que las especies de Fe (III) en dichos catalizadores se "inmovilizan" dentro de la estructura y los espacios interlaminares o poros del catalizador. Como resultado, el catalizador puede mantener su capacidad para generar radicales hidroxilo del H_2O_2 , y se evita la precipitación de hidróxidos, ya sean de Fe o cualquier otro catión soportado en el catalizador. Además, los catalizadores heterogéneos se pueden recuperar fácilmente después de la reacción y es posible su reutilización durante varios ciclos (Chen y Zhu, 2007; Giordano *et al.*, 2007; Valkaj *et al.*, 2007; Yip *et al.*, 2007; Azabou *et al.*, 2010; Catrinescu *et al.*, 2011).

1.1.4 Proceso Fenton homogéneo *versus* proceso Fenton heterogéneo

En fase homogénea, los cambios químicos que se llevan a cabo dependen solamente de la naturaleza de las interacciones de las sustancias reactivas, es decir, entre los reactivos de Fenton y los compuestos a degradar. Sin embargo, en fase heterogénea, las etapas físicas además de los cambios químicos tendrán lugar en la superficie del catalizador, específicamente en los sitios activos, donde la transferencia de masa limita la adsorción de moléculas de reactivo presentes. Al final de la reacción, las moléculas del producto se desorben y dejan los sitios activos disponibles para que un nuevo conjunto de moléculas de reactivos se unan a la superficie y reaccionen. Estas etapas hacen que las características de la superficie y la estructura de poros del catalizador sólido se vuelvan importantes ya que éstas afectarán fuertemente la velocidad cinética, la eficiencia y la estabilidad de la reacción catalizada con el sólido.

La Tabla 1.4 señala las diferencias de los procesos Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo analizando distintas características de ambos sistemas (Soon y Hameed, 2011).



Tabla 1. 4 Comparación de los procesos Fenton homogéneo y heterogéneo bajo diferentes características

Característica	Fenton homogéneo	Fenton heterogéneo
Fase	<ul style="list-style-type: none">• Misma fase para los reactivos.	<ul style="list-style-type: none">• Involucra fase sólido-líquido.
Mecanismo	<ul style="list-style-type: none">• Solamente involucra reacción química en el proceso de degradación.	<ul style="list-style-type: none">• Procesos duales de adsorción física y desorción además de la reacción química que se lleva a cabo.
Actividad catalítica	<ul style="list-style-type: none">• Rápida.	<ul style="list-style-type: none">• La velocidad de reacción se mejora si se utiliza irradiación UV y solar.• Los sólidos de tamaño nano, pueden acelerar la velocidad de reacción.
Sitios activos	<ul style="list-style-type: none">• Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe-OOH^{2+}, iones complejos de hierro.	<ul style="list-style-type: none">• Dispersos sobre la superficie en forma de óxidos de hierro, iones complejos de hierro, iones hierro
pH	<ul style="list-style-type: none">• Estrecho intervalo de pH ácido para que se lleve a cabo la reacción.• Requiere ajuste de pH antes y después de llevarse a cabo la reacción.	<ul style="list-style-type: none">• Amplio intervalo de pH
Tratamiento de lodos	<ul style="list-style-type: none">• El post-tratamiento (neutralización) genera una alta cantidad de lodos de hidróxido férrico.	<ul style="list-style-type: none">• Hay una mínima producción de hidróxido férrico debido a la lixiviación de los componentes activos en el volumen de reacción.
Pérdida de catalizador	<ul style="list-style-type: none">• Altas pérdidas del catalizador después de la reacción.• Se requiere una etapa adicional para recuperar el catalizador a fin de cumplir con la regulación ambiental nacional.	<ul style="list-style-type: none">• La pérdida de hierro es limitada porque la fase activa está anclada o soportada sobre la superficie del sólido.
Recuperación del catalizador	<ul style="list-style-type: none">• Posible pero consume tiempo y es poco rentable.	<ul style="list-style-type: none">• Fácil recuperación y puede ser reciclado.
Desactivación	<ul style="list-style-type: none">• Reacción irreversible con productos	<ul style="list-style-type: none">• La lixiviación de los sitios activos del soporte ocurre a pH bajo, y subsecuentemente la actividad catalítica se pierde.• La degradación es baja debido al envenenamiento del catalizador (entre 5 ciclos en promedio, o 10 ciclos como máximo).

1.1.5 Mecanismo de reacción del sistema Fenton heterogéneo

La activación de H_2O_2 (es decir, su descomposición en radicales $\cdot\text{OH}$) por minerales de hierro y su aplicación para la oxidación de contaminantes ha sido estudiada intensivamente en las últimas dos décadas. Dicha activación se ha evaluado en un amplio intervalo de pH con óxidos puros, por ejemplo goethita y hematita. Bajo condiciones ácidas, el proceso parece ser controlado por el ciclo redox de la superficie y el hierro disuelto [$\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$], este último resultado de la disolución de los óxidos de hierro (Bobu *et al.*, 2008; Kwan y Voelker, 2002). A valores de pH *circumneutral* (entre 5.5–7.4), la contribución del hierro disuelto en la activación del H_2O_2 debería ser mínima porque el



Fe(III) es poco soluble. Por lo tanto, la descomposición en condiciones de pH *circumneutral* es probablemente un proceso catalizado en superficie.

Se ha sugerido que la descomposición del H₂O₂ catalizada en la superficie tiene un mecanismo similar al mecanismo tradicional de Haber–Weiss bajo condiciones ácidas (Lin y Gurol 1998; Kwan y Voelker, 2002; Petigara *et al.*, 2002), es decir, la degradación de contaminantes orgánicos se puede atribuir a la generación de [•]OH (mecanismos I y II en la Tabla 1.5, Figura 1.1). La aplicación de los sistemas óxido de hierro/H₂O₂ para la oxidación de contaminantes ha sido limitada debido a la eficiencia estequiométrica extremadamente baja en la producción del oxidante a valores de pH neutro. La baja eficiencia es a menudo atribuida a la generación de [•]OH en las zonas sobre la superficie del óxido que son inaccesibles para los contaminantes por ejemplo, los sitios vacantes de Fe pueden consumir radicales [•]OH (Valentine y Wang, 1998; Huang *et al.*, 2001).

Tabla 1. 5 Mecanismos propuestos para la reacción tipo Fenton en fase heterogénea

I. Mecanismo radical propuesto por Lin y Gurol (1998)	
$\equiv\text{Fe(III)}\text{—OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow (\text{H}_2\text{O}_2)_s$	1.17
$(\text{H}_2\text{O}_2)_s \leftrightarrow (\equiv\text{Fe(II)}^*\text{O}_2\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$	1.18
$(\equiv\text{Fe(II)}^*\text{O}_2\text{H}) \leftrightarrow \text{Fe(II)} + \text{HO}_2^{\bullet}$	1.19
$\equiv\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe(III)}\text{—OH} + ^{\bullet}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.20
$\equiv\text{Fe(II)} + \text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe(III)}\text{—OH} + \text{HO}_2^{\bullet}$	1.20a
$\text{HO}_2^{\bullet} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$ pKa= 4.8	1.21
$\equiv\text{Fe(III)}\text{—OH} + \text{HO}_2^{\bullet} / \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \equiv\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O} / ^{\bullet}\text{OH} + \text{O}_2$	1.22
$^{\bullet}\text{OH} + \equiv\text{Fe(II)} \rightarrow \equiv\text{Fe(III)}\text{—OH}$	1.23
$\text{OH} + (\text{H}_2\text{O}_2)_s \rightarrow \text{Fe(III)}\text{—OH} + \text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$	1.24
$(\text{H}_2\text{O}_2)_s + \text{HO}_2^{\bullet} / \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Fe(III)}\text{—OH} + \text{H}_2\text{O} / ^{\bullet}\text{OH} + \text{O}_2$	1.25
$\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow (\text{H}_2\text{O}_2)_s + \text{O}_2$	1.26
$^{\bullet}\text{OH} + \text{HO}_2^{\bullet} / \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.27
II. Mecanismo radical propuesto por Kwan y Voelker (2002)	
$\equiv\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$	1.28
$\equiv\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} \rightarrow \equiv\text{Fe(II)} + \text{HO}_2^{\bullet}$	1.29
$\equiv\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + ^{\bullet}\text{OH} + ^{\bullet}\text{OH}$	1.30
$^{\bullet}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^{\bullet}$	1.31
$\equiv\text{Fe(II)} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \equiv\text{Fe(III)} + \text{O}_2$	1.32
$\equiv\text{Fe(III)} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \equiv\text{Fe(II)} + \text{HO}_2^-$	1.33
$\equiv\text{Fe(II)} + \text{HO}_2^- \rightarrow \equiv\text{Fe(III)} + \text{HO}_2^{\bullet}$	1.34

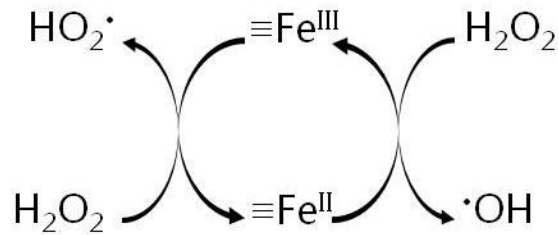


Figura 1. 1 Representación esquemática de los mecanismos de reacción propuestos para los sistemas Fenton heterogéneo: mecanismo Haber–Weiss (Pham *et al.*, 2009). Imagen modificada

1.1.6 Parámetros que influyen en la eficiencia del proceso Fenton heterogéneo

La eficiencia de los catalizadores tipo Fenton en la oxidación de compuestos orgánicos a través de la reacción tipo Fenton está influenciada por diferentes parámetros, tales como la concentración de peróxido de hidrógeno, tipo y área superficial del catalizador tipo Fenton, pH de la solución, y las características del contaminante. En seguida se describe brevemente la influencia de cada parámetro señalado en la eficiencia de oxidación de contaminantes.

1.1.6.1 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno

Debido a que la concentración de H_2O_2 está directamente relacionada a cantidad de radicales $^\cdot\text{OH}$ producidos en el sistema Fenton heterogéneo, éste es un parámetro importante a considerar en la eficiencia de degradación de los contaminantes. En bajas concentraciones, el H_2O_2 no puede generar suficientes radicales $^\cdot\text{OH}$ y la velocidad de oxidación es lenta. Por otra parte, la mayor parte de los radicales libres son consumidos directamente por el compuesto a degradar. A medida que aumenta la concentración de H_2O_2 incrementa la degradación del contaminante; por lo que es de esperarse que en presencia de una alta concentración de H_2O_2 , se producirán más radicales $^\cdot\text{OH}$. Sin embargo, los radicales $^\cdot\text{OH}$ reaccionan eficientemente con el H_2O_2 (ecuación 1.31) hasta que el exceso de H_2O_2 contribuye a la capacidad de captura de los mismos. Esta reacción no deseable compite con la degradación del contaminante; como consecuencia, se reduce la eficiencia de degradación del sistema (Kasiri *et al.*, 2008).



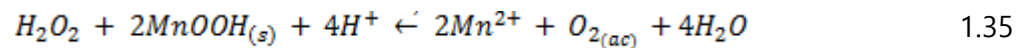
Cabe destacar que el radical HO_2^\cdot es menos reactivo que el radical $^\cdot\text{OH}$, con constantes de velocidad de reacción inferiores a $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en la presencia de materia orgánica (Nadezhdin y Dunford, 1979; Galindo *et al.*, 2001), lo que conduce por lo tanto a una

contribución no significativa en la degradación del contaminante. Este comportamiento ha sido observado por diferentes autores. Por ejemplo, Wu *et al.* (2006) estudiaron la oxidación del dimetil sulfóxido (DMSO) a través de un sistema goethita/H₂O₂, los autores encontraron que cuando la concentración se incrementó de 2.5 a 10 g/L, se generaron más radicales $\cdot\text{OH}$ y la velocidad de degradación incrementó. Sin embargo, cuando la dosis de H₂O₂ se aumentó desde 10 hasta 15 g/L, la velocidad de descomposición se redujo significativamente.

Por lo tanto, una etapa importante en la optimización del proceso es la determinación de la cantidad adecuada de H₂O₂, para evitar una cantidad en exceso de reactivo que pueda abatir la eficiencia en la degradación del contaminante.

1.1.6.1.1 Velocidad de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ (V_{OH})

La velocidad de consumo de H₂O₂ difiere de la velocidad de generación de $\cdot\text{OH}$ (V_{OH}) debido a que el H₂O₂ se puede descomponer en agua y oxígeno mediante rutas no productivas de este radical. Por ejemplo, la presencia de especies químicas inorgánicas como manganeso y sus óxidos (III y IV) (ecuación 1.35) (Pardieck *et al.*, 1992) y la dismutación del peróxido de hidrógeno en la superficie del óxido de hierro (Kwan y Voelker, 2002).



Como la concentración de $\cdot\text{OH}$ es la que determina la velocidad de oxidación del contaminante es importante conocer y comprender los factores que controlan V_{OH} . Lin y Guroi (1998) sugieren que el mecanismo de descomposición de H₂O₂ sobre catalizadores heterogéneos es similar al modelo de velocidad clásico de Langmuir–Hinshelwood:

$$R_H = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = [\equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2] = [\equiv \text{Fe}^{\text{III}}]_T \frac{k_{ads}[\text{H}_2\text{O}_2]}{1+k_{ads}[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad 1.36$$

$$k_{ads} = \frac{[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2]}{[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}][\text{H}_2\text{O}_2]} \quad 1.37$$

Donde k_{ads} representa la constante de velocidad de enlace. Si $k_{ads} [\text{H}_2\text{O}_2] \ll 1$, la ecuación se reduce a una expresión de cinética de segundo orden:

$$R_H = k_{obs}[\text{H}_2\text{O}_2] = k_{mas}[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad 1.38$$

Donde k_{obs} es la constante de velocidad de reacción de primer orden y k_{mas} es igual a k_{obs} /concentración del óxido de hierro.



Por lo tanto, V_{OH} es proporcional al producto de las concentraciones H_2O_2 y del óxido de hierro en el área superficial ($[H_2O_2]$ y $[=Fe^{III}]_T$). Lo anterior es consistente con un mecanismo cuyo paso limitante implica la adsorción del H_2O_2 en la superficie del catalizador (Kwan y Voelker, 2002) con un coeficiente de proporcionalidad diferente para cada óxido de hierro (Garrido–Ramírez *et al.*, 2010).

Kwan y Voelker (2003) desarrollaron un modelo para predecir la velocidad de oxidación de cualquier compuesto orgánico disuelto, k_{org} , en un sistema óxido de hierro/ H_2O_2 , conocidos V_{OH} y la constantes de velocidad de reacción de los constituyentes del sistema con los radicales $\cdot OH$. Con su modelo fueron capaces de determinar una V_{OH} esperada y una predicha k_{org} en su sistema de estudio y el de óxidos reportados en la literatura. Sin embargo, en la mayoría de los casos su modelo sobreestima los valores de k_{org} .

Una posible explicación de esta discrepancia es que mediciones del área superficial por sí solas no expresan adecuadamente las diferencias en la reactividad entre los óxidos de hierro que utilizaron en su estudio y los reportados por otros autores. Las diferencias se deben, por ejemplo, a la presencia de impurezas. De ser así, las características únicas de cada sólido tendrían que ser examinadas antes de poder estimar la velocidad de oxidación de cualquier compuesto orgánico en presencia de ese sólido y del H_2O_2 .

Una segunda explicación es que los productos de la oxidación de los compuestos orgánicos interfieran con el proceso de generación de radicales $\cdot OH$. El hierro superficial interacciona con muchos grupos funcionales, por ejemplo, grupos hidroxilo desprotonados (Kung y McBride, 1991), y la V_{OH} podría disminuir si la superficie de hierro se vuelve menos reactiva hacia el H_2O_2 cuando se compleja. Predecir V_{OH} sería muy difícil en situaciones en las que este parámetro se ve afectado de manera significativa por cada uno de los compuestos orgánicos presentes.

Otra posibilidad es que las velocidades de reacción de compuestos cargados con los radicales $\cdot OH$ podrían ser afectados por la atracción electrostática entre los iones y las superficies del óxido de hierro cargadas cerca de donde se están generado los radicales $\cdot OH$.

1.1.6.1.2 Eficiencia estequiométrica (E)

El desempeño del catalizador puede ser evaluado por la eficiencia estequiométrica, E_i la cual se define como:

$$E_{(mol/mol)} = \frac{\Delta[\text{contaminante}]}{\Delta[H_2O_2]} \quad 1.39$$



Cuando E es baja, pocos radicales $\cdot\text{OH}$ reaccionan con los compuestos orgánicos, en su lugar experimentan una reacción de consumo ineficiente. Por otra parte, E no sólo es afectado por la concentración de H_2O_2 también, por la concentración y el tipo de contaminante así como el pH del medio.

Chou *et al.* (2001) analizaron la relación entre E y la concentración inicial del H_2O_2 a diferentes valores de pH. Encontraron que independiente del valor de pH E decrece con el incremento de la concentración inicial del H_2O_2 y se mantiene sin cambios después de alcanzar los valores más bajos, lo anterior indica que los radicales son sometidos a una reacción de captura a mayor concentración inicial del H_2O_2 (ecuación 1.31). Así mismo, observaron que E disminuye al aumentar el pH. Dicha disminución en E está influenciada por un incremento en k_{obs} , es decir, una descomposición más rápida del H_2O_2 . Miller y Valentine (1995) explican que la disminución de E a mayor pH se debe a un incremento en la captura de radicales $\cdot\text{OH}$.

Por su parte, Kong *et al.* (1998) compararon el desempeño de la magnetita y la goethita en sistemas tipo Fenton para la degradación de diesel y queroseno. Inicialmente observaron que la magnetita mostró un mejor desempeño, el cual lo atribuyeron a la coexistencia de Fe(II) y Fe(III) en la estructura del mineral y a la disolución de hierro en la solución. No obstante, a medida que transcurría el tiempo de reacción la E comenzó a disminuir. Esto último fue atribuido a la desactivación del H_2O_2 por la precipitación del hierro disuelto sobre la magnetita ya que ello reduce la transferencia de electrones en la superficie del mineral.

1.1.6.2 Estado de oxidación y área superficial del catalizador

El estado de valencia del Fe en catalizadores Fenton heterogéneos es comúnmente Fe(III) debido a que usualmente son sintetizados por métodos cerámicos a alta temperatura (Ji *et al.*, 2011). El estado de oxidación del catalizador tipo Fenton es clave en el desempeño de la reacción. En cuanto al tipo de minerales, los de Fe(III) son catalíticamente menos activos que sus contrapartes de Fe(II) (Kwan y Voelker, 2003; Costa *et al.*, 2006; Matta *et al.*, 2007).

Distintos autores reportan que entre los óxidos de hierro, la magnetita es más eficaz como catalizador para el tratamiento Fenton heterogéneo que la goethita y hematita (Lee *et al.*, 2006; Matta *et al.*, 2008; Sun y Lemley, 2011). La magnetita tiene una combinación atómica de Fe(II) y Fe(III) mientras que la goethita y la hematita sólo presentan Fe(III) en su estructura. Si sólo Fe(III) está presente originalmente, el Fe(II) puede ser lentamente generado por las reacciones 3.28 y 3.29 e iniciar una secuencia de reacción en cadena a



través de la reacción 3.32 seguida de la reacción 3.30. Así, la presencia de Fe(II) en la estructura de la magnetita juega un papel importante para mejorar la velocidad de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ como resultado, aumenta la descomposición de contaminantes orgánicos (Kwan y Voelker, 2003). La magnetita tiene una estructura de espinela inversa cúbica con sitios tetraédricos (T_d) y octaédricos (O_h). Los sitios T_d únicamente están ocupados por iones de Fe^{2+} mientras que los sitios O_h están ocupados tanto por iones de Fe^{2+} como de Fe^{3+} . Debido a que un aumento en la carga iónica de Fe^{2+} a Fe^{3+} no causa distorsión del sitio octaédrico, las especies de Fe se oxidan y reducen de manera reversible manteniendo inalterada la estructura de la magnetita (Costa *et al.*, 2006; Sun y Lemley, 2011; Liang *et al.*, 2013).

Por otra parte, en estudios donde se evalúan distintos óxidos de hierro como catalizadores tipo Fenton bajo condiciones similares, se ha observado diferencias en las velocidades de descomposición de H_2O_2 y la degradación de contaminantes. En este sentido, Valentine y Wang (1998) propusieron considerar el área superficial para la diferencia en la actividad de reacción. Huang *et al.* (2001) mostraron que las velocidades de descomposición de H_2O_2 (k_{obs} o k_{mas}) de tres diferentes minerales de hierro fueron relativamente similares cuando se normaliza el área superficial tal como se describe en la siguiente ecuación:

$$k_{sup} = \frac{k_{obs}}{SA_v} = \frac{k_{mass}}{SA_m} \quad 1.40$$

SA_v es el área superficial por unidad de volumen de agua y SA_m es el área superficial por unidad de masa de óxido; definidas como:

$$SA_v = \frac{\text{área superficial del óxido de hierro}}{\text{volumen de mezcla de reacción}} \quad 1.41$$

y

$$SA_m = \frac{\text{área total superficial del óxido de hierro}}{\text{masa del óxido de hierro}} \quad 1.42$$

Hanna *et al.* (2008), observaron que la eficiencia de cuatro mezclas de cuarzo de óxido de hierro en la degradación de rojo de metilo (MR) a un pH de 5 se redujo en el orden en el que el valor del área superficial de las mezclas de minerales disminuyó. No obstante, no en todos los casos la normalización aplica; por ejemplo, Lee *et al.*, (2006) sintetizaron un catalizador de hierro cuya área superficial fue menor que la goethita utilizada como referencia en su estudio pero su desempeño fue mucho mejor.

Para un mismo material, si se incrementaba el área superficial (más poros o menor tamaño de partícula) sin alterar su estructura y el estado de oxidación, es posible mejorar la

velocidad de degradación de los contaminantes. Es por ello que recientemente, son desarrollados catalizadores porosos, con tamaños de partícula menor y mayor área superficial.

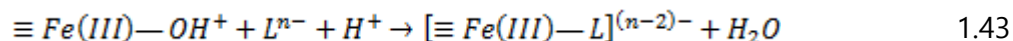
1.1.6.3 Tamaño de partícula

Las partículas de tamaño nano, nanocatalizadores, son muy reactivas debido a que poseen una alta área superficial y los sitios catalíticamente activos se encuentran expuestos sobre la superficie (Nurmi *et al.*, 2005). Como tales, tienen una baja resistencia a la difusión, y los contaminantes pueden alcanzar o penetrar dentro de zonas que son inaccesibles en catalizadores sólidos de tamaño micro (Garrido–Ramírez *et al.*, 2010; Xu y Wang, 2011). En términos de catálisis, la actividad y selectividad de los nanocatalizadores son fuertemente dependientes de su tamaño, forma y estructura superficial así como de su composición global (Zelmanov y Semiat, 2008).

Por lo anterior, recientemente las partículas de hierro a escala nano han ganado gran interés en la degradación de compuestos orgánicos; en particular, las nanopartículas que contienen óxidos de hierro y/o hierro cero–valente (ZVI, por sus siglas en inglés) (Shahwan *et al.*, 2011). Así, en la última década distintos autores han descrito el uso de nanocatalizadores en reacciones tipo Fenton y fotoFenton que ponen en evidencia su alto potencial de aplicación (Feng *et al.*, 2003, 2004, 2006; Valdés–Solís *et al.*, 2007; Zelmanov y Semiat, 2008).

1.1.6.4 pH del medio.

A valores ácidos de pH, el proceso de degradación se debe principalmente a la disolución de las especies de hierro (III) en la solución, promoviendo con ello la reacción tipo Fenton homogéneo (Liou y Lu, 2008; Barreiro *et al.*, 2007). El Fe(III) también se puede solubilizar mediante la formación de complejos con los intermedios de ácidos orgánicos producidos durante la degradación de contaminantes (Feng *et al.*, 2006; Martínez *et al.*, 2007; Bobu *et al.*, 2008; Rodríguez *et al.*, 2009). De acuerdo con la literatura, un ligando ideal para promover la disolución de los óxidos de Fe(III) debe ser el anión de un ácido orgánico. En este caso la reacción de disolución promovida por el ligando se puede escribir como sigue:



A valores de pH casi neutro, la solubilidad de los minerales de óxido de hierro disminuye, y por lo tanto la degradación de los compuestos orgánicos se realiza por la reacción Fenton heterogénea (sobre la superficie del catalizador).



Algunos autores señalan que en un amplio intervalo de pH (3–10) el desempeño del catalizador tipo Fenton en la activación del H_2O_2 es similar, lo que indica que no se ve afectada por el pH de la solución (Wu *et al.*, 2006; He *et al.*, 2005). Por lo tanto, la diferencia de la degradación del contaminante orgánico bajo distintos valores de pH no se debe al agente oxidante, sino a los cambios en los grupos funcionales del catalizador en el intervalo de pH y en consecuencia, a las interacciones electrostáticas entre las moléculas del contaminante y la superficie del catalizador (Kwan y Volker, 2004; Hanna *et al.*, 2008). Esta observación proporciona un fuerte apoyo a la hipótesis de que los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie son fácilmente oxidados por radicales $\cdot\text{OH}$ cercanos a la superficie antes de que se difundan en la solución.

Como se indicó en la Tabla 1.5, la nomenclatura $\equiv\text{Fe(III)OH}$ se utiliza para denotar el sitio activo en la superficie del catalizador, a fin de simplificar el mecanismo de reacción. En realidad, los óxidos de Fe contienen tres especies superficiales $\equiv\text{Fe(III)OH}_2^+$, $\equiv\text{Fe(III)OH}$ y $\equiv\text{Fe(III)O}^-$. El equilibrio de la química de superficie concerniente a estas tres especies se puede expresar como:



Por lo tanto, $[\equiv\text{Fe(III)OH}_2^+]$ y $[\equiv\text{Fe(III)O}^-]$ pueden ser expresadas en términos de $[\equiv\text{Fe(III)OH}]$ sin considerar la atracción electrostática como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$[\equiv\text{FeOH}_2^+] = [\equiv\text{FeOH}] \times \frac{[\text{H}^+]}{k_{a1}} \quad 1.46$$

$$[\equiv\text{FeO}^-] = [\equiv\text{FeOH}] \times \frac{[\text{H}^+]}{k_{a2}} \quad 1.47$$

Chou y Huang (1999) encontraron que la descomposición de H_2O_2 sobre $\gamma\text{-FeOOH}$ es dependiente del pH de la solución, esta variación se atribuyó a la gran diferencia de las velocidades de reacción entre el H_2O_2 y las especies superficiales del óxido de hierro. Dado que cada especie mantiene diferente nivel de fuerza de enlace con el H_2O_2 , de acuerdo con la teoría de formación de complejos superficiales, la fuerza de unión entre el H_2O_2 y el $\gamma\text{-FeOOH}$ puede ser alterada con el cambio de pH. Sus resultados demostraron que el H_2O_2 prefiere los sitios con carga negativa. Esto último puede explicarse por la conclusión de Wallace: el H_2O_2 puede formar fuertes complejos con sitios básicos débiles como $\equiv\text{Fe(III)O}^-$ (Chou y Huang, 1999).

1.1.6.5 Estabilidad catalítica

Ya que la estabilidad catalítica y la reutilización son factores importantes en reacciones catalizadas, es necesario estudiar la estabilidad del catalizador. Si la estabilidad es baja o la desactivación del catalizador es severa, el catalizador no sería útil en una aplicación industrial práctica (Wu *et al.*, 2006).

La estabilidad de un catalizador está directamente relacionada con la lixiviación de las especies del metal soportado, que a su vez se ve afectada por las condiciones de operación empleadas. Como se mencionó, el pH juega un papel importante en la disolución de Fe en la solución; hay otras condiciones que también puede afectar el nivel de lixiviación por ejemplo la temperatura y la dosis de H₂O₂.

Najjar *et al.* (2007) reportaron que en general, la lixiviación de hierro incrementa con el aumento de temperatura; mientras que con un incremento en la concentración de H₂O₂, sólo se observa un ligero incremento en la lixiviación; estos mismos autores señalan que el aumento de la dosis del catalizador conduce a una disminución en la disolución del hierro.

La estabilidad catalítica de un sólido a menudo se asocia a su estabilidad estructural y a la baja pérdida de hierro durante los ciclos de oxidación (Crowther y Larachi, 2003). Por otra parte, la inestabilidad del catalizador se atribuye a la pasivación de la superficie debido a la interacción del hierro superficial con subproductos de oxidación de bajo peso molecular (hidroquinona, catecol, ácido succínico u otros ácidos orgánicos); muchos de ellos son capaces de formar complejos con los iones de hierro. Dichos complejos pueden bloquear los centros activos del catalizador, es decir, compiten con la adsorción del H₂O₂ o causan una destrucción de las estructuras superficiales activas (Ruseva *et al.*, 2012).

En pruebas de laboratorio, la estabilidad catalítica se determina sometiendo el catalizador a distintos ciclos de reacción, generalmente de 3 a 5, ya sea en la activación del H₂O₂, la descomposición del contaminante o ambos. Entre cada ciclo se determina si hay una disminución de la actividad catalítica. También se suele realizar, antes y después de la reacción, la caracterización del catalizador a través de diferentes técnicas fisicoquímicas. Ello permite determinar si existe algún cambio en el contenido de Fe en la solución o en la superficie del catalizador, por XRF/ICP o XPS respectivamente; (Hanna *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2006; Ruseva *et al.*, 2012), en el área superficial específica (BET); o incluso si la forma cristalina o el estado de oxidación se ven afectados por el proceso, por XRD o XPS respectivamente (Herney-Ramírez *et al.*, 2010).



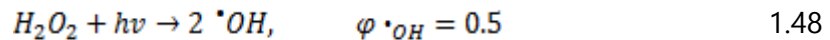
1.1.7 Proceso Fenton asistido con luz (foto Fenton)

Como se ha reiterado, la velocidad de reacción de los sistemas Fenton se puede mejorar mediante la aplicación de irradiación UV o visible. Esta modificación conocida como sistema fotoFenton, invariablemente conduce al incremento en la eficiencia de degradación del contaminante.

Además de las reacciones descritas en las secciones 1.1.2 y 1.1.5 para los sistemas Fenton homogéneo y heterogéneo, respectivamente. Sincrónicamente ocurren otros procesos con la aplicación de luz.

1.1.7.1 Fotólisis de H_2O_2

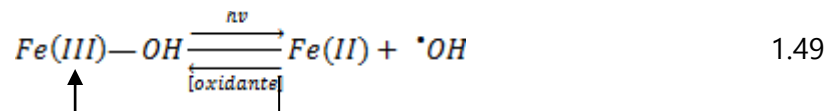
La fotólisis de H_2O_2 (ecuación 1.48) se produce usando luz UV ($\lambda < 285$ nm) debido a que el H_2O_2 tiene una absorbancia máxima entre 210–230 nm (Safarzadeh–Amiri *et al.*, 1996; Madhavan *et al.*, 2008; Elmolla y Chaudhuri, 2009; Wang y Xu, 2011).



1.1.7.2 Fotoreducción de iones férricos acuosos

En fase homogénea, el proceso de hidrólisis de las sales de Fe(III) se divide en las siguientes etapas: (a) hidrólisis primaria dando lugar a complejos de bajo peso molecular (monómeros y dímeros); (b) formación y envejecimiento de polímeros polinucleares; (c) precipitación de hidróxidos y óxidos de hierro. Durante estas etapas, cerca de tres clases de productos de especies diferentes están involucradas, es decir, complejos de bajo peso molecular ($Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, etc), polímero hidrolítico ($Fe_n(OH)_m(H_2O)_x^{(3n-m)+}$, o $Fe_mO_n(OH)_x^{(3m-2n-x)+}$) y óxidos precipitados (amorfos (am)– $Fe(OH)_3$, $FeOOH$, y Fe_2O_3).

Los complejos hidroxil–Fe(III) de bajo peso molecular sufren reducción fotoquímica a Fe (II) al ser irradiados con luz UV (Baxendale y Magee, 1955; Langford y Carey, 1975), en consecuencia, Fe (II) se vuelve a oxidar a Fe (III) por la presencia de oxidantes (por ejemplo, oxígeno disuelto). Así, el ciclo redox básico de Fe(III)/Fe(II) se completa. Mientras tanto, se forman radicales $\cdot OH$. La reacción general puede ser expresada como:



En el intervalo de $pH \leq 5$ al menos cuatro iones de Fe(III) coexisten en solución acuosa: Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ y el dímero $Fe_2(OH)_2^{4+}$ (Figura 1.2). Cada especie posee propiedades fotoquímicas.

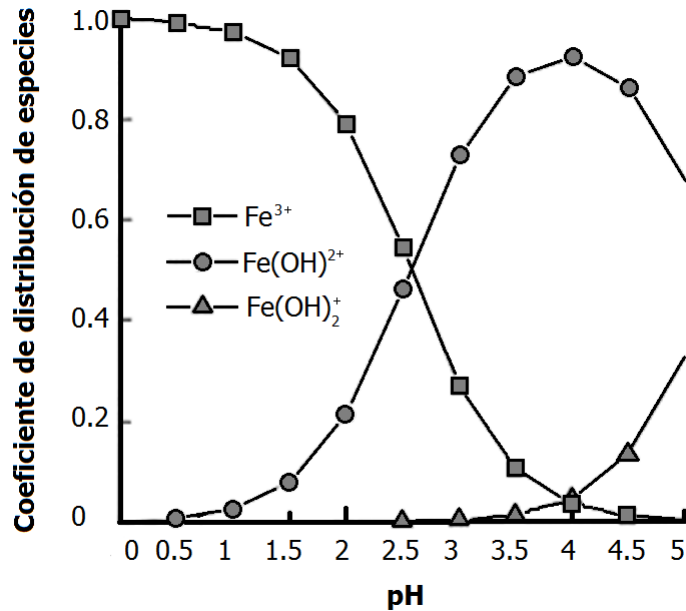
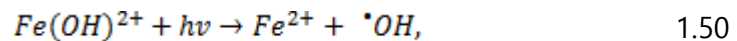


Figura 1. 2 Especies de bajo peso molecular de la hidrólisis de sales de Fe(III) en solución acuosa a $\text{pH} \leq 5$. Imagen modificada (Feng y Nansheng, 2000; Pignatello *et al.*, 2006)

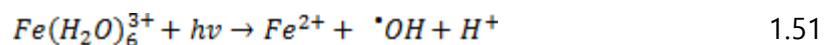
Fe(OH)^{2+} es el complejo hidroxil-Fe(III) dominante en solución acuosa de $\text{pH} \approx 2.5-5$. Su banda de transferencia de carga sobrepasa el espectro solar UV (290–400 nm) y es eficientemente fotolizable para producir radicales $\cdot\text{OH}$.



$$\varphi_{\cdot\text{OH}, \lambda=313\text{nm}} = 0.14 \sim 0.19 \quad \varphi_{\cdot\text{OH}, \lambda=205\text{nm}} = 0.31$$

El rendimiento cuántico de los radicales $\cdot\text{OH}$ producidos a partir de la fotólisis de Fe(OH)^{2+} es mucho mayor que el de las otras dos especies de hierro $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ ($\varphi_{\cdot\text{OH}, \lambda \leq 300} = 0.05$) y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ($\varphi_{\cdot\text{OH}, \lambda=350} = 0.007$). Por lo tanto, en solución a pH de 2.5 a 5, Fe(OH)^{2+} es la especie foto-reactiva dominante.

La reacción fotoquímica de $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ puede expresarse como:



A bajo pH (< 2.5), predomina la especie $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$. A pesar de su bajo rendimiento cuántico de radicales $\cdot\text{OH}$, puede ser un contribuyente importante para la foto-formación de radicales $\cdot\text{OH}$ en el sistema. Con el incremento del pH dicha contribución decrece. En soluciones por encima de $\text{pH} \approx 3$, su contribución puede ser completamente despreciada.



El dímero de Fe(III), $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, absorbe fuertemente en la región de UV solar (290–350 nm). Se fotoliza para formar radicales $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, debido a su pequeña fracción molar sobre un intervalo de $\text{pH} < 3$, su contribución para la foto-formación de $\cdot\text{OH}$ puede también ser ignorada.

Finalmente, es conveniente mencionar que las propiedades fotoquímicas de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ no han sido reportadas, pero es muy probable que pueda también fotolizarse para producir radicales $\cdot\text{OH}$ ya que sus precursores, Fe^{3+} y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, y además el producto de dimerización, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, son todos foto-reativos.

1.1.7.3 Fotoquímica de (hidr)óxidos de Fe (III)

En distintos trabajos se ha mostrado claramente que la iluminación puede mejorar significativamente la velocidad de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} sobre la superficie de catalizadores sólidos de hierro (fotoreducción). Los sólidos utilizados como foto-catalizadores, (hidr)óxidos e hidróxidos de Fe, en procesos fotoFenton heterogéneos, han sido discutidos con respecto a los mecanismos de proceso Fenton y de fotocátalisis¹, incluso se ha observado efectos sinérgicos cuando se utilizan mezclas de óxidos de Fe y TiO_2 (Wang y Xu, 2011).

Waite y Morel (1984) propusieron un modelo de disolución fotoreductiva de la goethita ($\gamma\text{-FeOOH}$) en presencia de ligandos orgánicos en aguas naturales (Figura 1.4). Este modelo presenta básicamente el ciclo redox fotoquímico de Fe(III)/Fe(II) entre el sólido y la fase acuosa, es decir, la fotólisis de complejos de Fe(III)-ligandos orgánicos en la superficie coloidal y la liberación concomitante del Fe(II) reducido a la solución, el cual posteriormente se oxida a Fe(III). Por su parte, Faust y Hoffmann (1986) plantearon el mecanismo de disolución reductiva fotoinducida para el Fe_2O_3 . En dicho mecanismo establecen una transferencia de carga fotoinducida del ligando al metal, es decir, de un reductor adsorbido a un centro de Fe (III) sobre la superficie del óxido metálico, de forma análoga a la fotólisis de complejos de Fe(III) disueltos. No hay diferencia significativa entre el mecanismo de disolución reductiva fotoinducida de $\gamma\text{-FeOOH}$ y el de Fe_2O_3 .

¹ La fotocátalisis es la transformación química de un sustrato en el límite interfacial de un sólido catalizador absorbente de luz (fotocatalizador) y una fase de agua o gas. En esta forma de fotocátalisis, la luz se utiliza para producir sitios activos sobre la superficie del catalizador para que posteriormente puedan ocurrir las reacciones químicas (Serpone y Emeline, 2002).

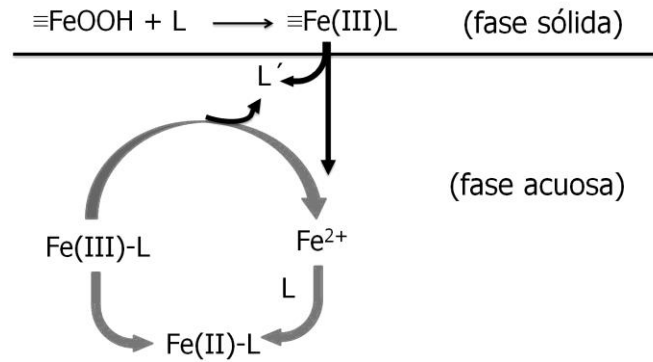


Figura 1. 3 Modelo de disolución fotoreductiva de γ -FeOOH en presencia de ligandos orgánicos (Waite y Morel, 1984). $\equiv\text{FeOOH}$: óxidos de Fe(III); **L**: ligandos orgánicos; **L'**: producto oxidado de **L**. Imagen modificada

La velocidad de disolución fotoreductiva de los óxidos y oxihidróxidos depende de varios factores: (1) de la longitud e intensidad de luz incidente; (2) de la concentración y el tipo de reductores presentes en el sistema acuoso; (3) de la concentración y área superficial de la fase sólida de Fe(III) presente; y (4) del pH y la fuerza iónica de la solución (Sulzberger y Laubscher, 1995). La etapa de transferencia electrónica es la limitante de la velocidad; a su vez, la constante de velocidad para esta etapa depende de la propiedades superficiales del óxido metálico y de la naturaleza del ligando (Golberg *et al.*, 1993).

De acuerdo con la Figura 1.3, son dos etapas involucradas en la disolución foto-reductiva de (hidr)óxidos de Fe(III): (1) la foto-reducción de Fe(III) en la superficie de (hidr)óxido y (2) la subsecuente liberación de Fe(II) enlazado en la solución. Es bien conocido que los ligandos orgánicos favorecen eficazmente ambas etapas de reacción, pero la presencia de tales ligandos no es prerequisite para que la foto-reducción ocurra. La disolución foto-reductiva también puede proceder en ausencia de ligandos orgánicos foto-reductivos, aunque con menor eficiencia y sólo bajo pH ácido.

Los óxidos de Fe, como semiconductores tipo- n^2 con una energía de ancho de banda prohibida (en inglés *band gap*) de ~ 2.2 eV, son semiconductores potencialmente interesantes para la transferencia electrónica interfacial (Mills y Le Hunte, 1997).

Se ha propuesto que, en ausencia de ligandos orgánicos foto-reductivos la fotorreducción de Fe(III) en la superficie del (hidr)óxido se activa por excitaciones de transferencia de carga del ligando al metal (LMCT) foto-inducidas ya sea dentro de la mayor parte del semiconductor o directamente en la superficie. En la superficie, grupos hidroxilo-Fe(III)

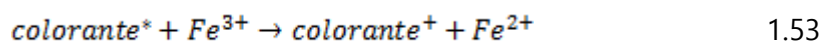
² En los semiconductores tipo- n el número de electrones es mayor que el número de huecos

pueden someterse a una reacción foto-redox donde Fe(III) se reduce mientras que el grupo hidroxilo coordinado se oxida a un radical $\cdot\text{OH}$ similar a la fotólisis de especies de hidroxio-Fe(III) disueltas. Adicionalmente los fotoelectrones y fotohuecos generados en el seno del semiconductor pueden ser capturados en la superficie conduciendo a Fe(II) superficial y radicales $\cdot\text{OH}$ en ausencia de ligandos orgánicos. Recientes estudios sugieren que este último proceso puede no ser efectivo debido a la recombinación eficiente de los fotoelectrones y fotohuecos del sólido.

Finalmente, en el caso de los amorfos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, am- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en soluciones ácidas pueden disolverse fácilmente para producir Fe^{3+} y complejos de hidroxio-Fe(III) los cuales sufren posteriormente fotólisis. La transición de la fase sólida a la fase acuosa es más rápida en una solución que contiene am- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que aquella que contiene óxidos polimorfos de Fe(III).

1.1.7.4 Fotólisis de los contaminantes

La luz UV o Vis pueden inducir la foto-degradación de ciertos compuestos. Este es el caso de muchos colorantes en los que se ha observado una degradación y mineralización mucho más rápida con sistemas fotoFenton. Esto se debe a la transferencia electrónica eficaz desde el colorante excitado con luz hacia el Fe^{3+} , favoreciendo así el ciclo catalítico de Fe(III)/Fe(II) (ecuaciones 1.52 y 1.53). Adicionalmente, los subproductos de fotodegradación de dichos compuestos o sus complejos con Fe(III) también promueven la regeneración de Fe(II).



En resumen, el sistema de foto-Fenton es un sistema de reacción muy eficiente para la generación de radicales disponible para procesos oxidativos. *A priori*, parece ser el más apto de todos los POA para ser llevado a cabo con luz solar (Madhavan *et al.*, 2008).

1.1.8 Aplicación de los procesos fotoFenton heterogéneos

Muchos casos de estudio y evaluación de la velocidad de transformación y mineralización de compuestos en corrientes de aguas residuales y sintéticas usando el sistema fotoFenton heterogéneo son a escala laboratorio para determinar las dosis óptimas de los reactivos. Gran parte de los reportes en literatura con este tipo de sistemas toma en cuenta la posibilidad de conducir el proceso con radiación solar con una proporción cada vez más creciente con respecto a las publicaciones totales con este tipo de procesos.

La principal aplicación de los procesos fotoFenton heterogéneos (pFh) identificada, en la literatura, es la oxidación de diferentes tipos de compuestos orgánicos (ANEXO A1), siendo los más importantes: colorantes, fenoles y compuestos farmacéuticos tal como se ilustra en la Figura 1.4. En general estos grupos de contaminantes se remueven con muy bajas eficiencias por procesos convencionales, la mayoría son no biodegradables e incluso tóxicos. En este sentido, los procesos de fotoFenton heterogéneos han demostrado ser un método de tratamiento prometedor y atractivo para su remoción efectiva.

Sin embargo, de acuerdo a la informacion identificada en la literatura consultada, pocos reportes y artículos han sido publicados para la aplicación de este proceso en la desinfección de agua. En particular, utilizando como blanco de desinfección organismos patógenos altamente recalcitrantes como son los huevos de áscaris.

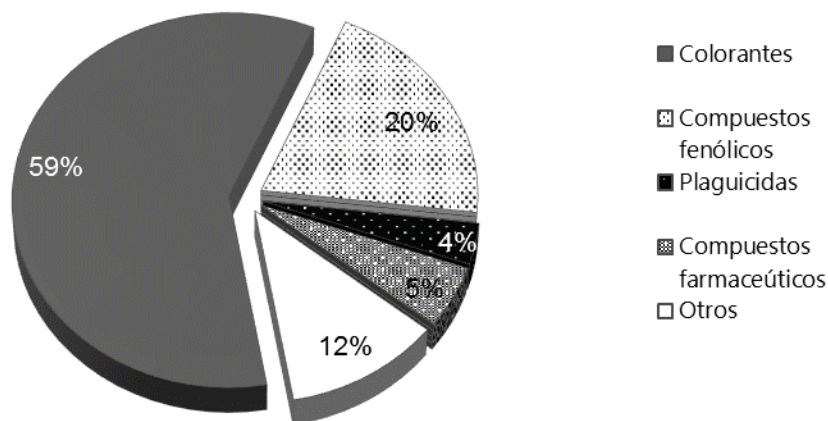


Figura 1. 4 Aplicación de los pFh en la degradación de contaminantes orgánicos (fuente: <http://www.sciencedirect.com>, 2013, criterio de búsqueda: heterogeneous photo Fenton, número de publicaciones: 113)



1.2 Generalidades de las escorias de cobre (EC)

En la industria metalúrgica se generan residuos en todas las etapas del proceso, desde el pre-tratamiento del mineral hasta su refinamiento; no obstante existe un subproducto denominado escoria que se produce en tales cantidades (millones de toneladas) que representa un problema ambiental, dada su acumulación año con año. Por otra parte, aunque las EC no están clasificadas como un residuo peligroso, puede plantear problemas ambientales y de salud considerando los volúmenes de generación y los niveles de acumulación de este material.

Desde el comienzo de la era industrial, las escorias han sido consideradas residuos. No obstante, son de gran importancia en la producción de metales ya que protegen al metal y remueven impurezas indeseables. Usualmente una capa de escoria líquida cubre el metal fundido y lleva a cabo las siguientes funciones (Mills, 2011):

- aísla el metal del oxígeno y previene la oxidación,
- eliminan elementos no deseables (por ejemplo, S, P) del metal,
- ayuda a remover inclusiones no metálicas (por ejemplo, SiO_2 , por flotación),
- reduce las pérdidas de calor de la superficie del metal y,
- en la fundición continua de acero, la escoria líquida se infiltra continuamente entre el metal y el molde a fin de proveer lubricación y control de la extracción de calor.

La escoria de alto horno, BFW por sus siglas en inglés, es el tipo más común de la escoria producida en las operaciones metalúrgicas (Mobasher *et al.*, 1996; Tixier *et al.*, 1997).

1.2.1 Definición

La *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define la escoria como un agregado rugoso de origen mineral, formado por silicatos de calcio, y ferritas, combinados con óxidos fundidos de hierro, aluminio, manganeso, calcio, y magnesio (CANACERO, 2006). Además, se puede definir como un material formado por la reacción química de un fundente con la ganga de un mineral, con la ceniza de un combustible o con las impurezas oxidadas durante la refinación de un metal (MSTS, 2006).

Las escorias tienen un amplio rango de composición:

- Escorias metalúrgicas: se basan por lo general en el sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- Escorias no ferrosas: se basan con frecuencia en fayalita-por ejemplo $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$
- Escorias de carbón/cenizas volantes: son, básicamente, $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ con niveles relativamente bajos de CaO (<10%)



- ESR–escorias: están compuestas de óxidos y fluoruros (en cantidades significativas) por ejemplo, $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- Flujos de colada continua y los flujos de soldadura: se componen de óxidos con <10% de CaF_2 .

Entre las escorias no ferrosas, la escoria de cobre (EC) cobra particular importancia debido a la producción y el uso de cobre alrededor del mundo. La EC se produce durante la fundición de la mata y las etapas de conversión en la producción pirometalúrgica de cobre (Gorai *et al.*, 2003; Shi *et al.*, 2008).

1.2.2 Cifras de producción de EC

El cobre está presente más comúnmente en la corteza terrestre como minerales de sulfuro de hierro–cobre y sulfuro de cobre; por ejemplo, calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y calcosina (Cu_2S). La concentración de estos minerales en un yacimiento es muy baja. Las menas de cobre típicas contienen de 0.5% Cu (minas a cielo abierto) a 1–2% Cu (minas subterráneas).

Alrededor del 80% del cobre en el mundo se produce por proceso el pirometalúrgico (concentración/fundición/refinación) de minerales sulfurados. El otro 20% es producido por el proceso hidrometalúrgico (lixiviación/extracción por solvente/electroobtención) de minerales oxidados (Davenport *et al.*, 2002). Por lo tanto, es de esperarse que estos procesos generen cantidades significativas de EC.

Por cada tonelada de cobre producida, aproximadamente 2.2–3 toneladas de escoria son generadas. Consecuentemente, cerca de 24.6 millones de toneladas EC se generan cada año a partir de la producción mundial del cobre. La siguiente tabla muestra las principales regiones generadoras de CE (Biswas y Satapathy, 2010).

Tabla 1. 6 Generación de EC en varias regiones

Región	Generación de EC (t/año x 10⁶)
Asia	7.26
Norte América	5.90
Europa	5.56
Sudamérica	4.18
África	1.23
Oceanía	0.45

Chile es el mayor productor a nivel mundial de cobre (35% de la producción total), mientras México ocupa el décimo lugar en esa categoría. En 2012, la producción de cobre



en México ascendió a 426,372 t (SGM, 2011), lo cual generó aproximadamente un millón de toneladas de CS.

1.2.3 Legislación para el manejo y disposición de EC

Las EC generalmente se disponen sin ningún tratamiento previo en las zonas alrededor de la instalación industrial en donde se generan. Esta práctica provoca problemas económicos, ambientales y espaciales; por lo tanto, los gobiernos han implementado políticas que dan a las empresas minero-metalúrgicas la responsabilidad de reducir el volumen de deposición de los residuos sólidos mediante la promoción y la reutilización del reciclado de materiales.

La EC fue clasificada como residuo peligroso rico en hierro porque contiene metales pesados, tales como Cu, Zn, Co, Pb. Sin embargo, distintos reportes han mostrado que las cantidades de metales lixiviados de la EC son significativamente inferiores a los niveles regulatorios determinados por la USEPA (Shi *et al.*, 2008; Alp *et al.*, 2008; Alter, 2005). La *United Nations (UN) Basel Convention on the Transboundary Movement of Hazardous Wastes and their Disposal* analizó estos reportes y finalmente dictaminó que las EC no son residuos peligrosos (Alter, 2005).

Actualmente, las opciones de manejo de residuos para EC son: reciclado, recuperación de metales, producción de productos con valor agregado y disposición en vertederos de escorias o pilas de acumulación. El depósito de escoria en los vertederos controlados no es la mejor opción para la gestión ambiental debido a los problemas ambientales, el alto costo y la falta de terrenos amplios, especialmente en las áreas industriales alrededor de las plantas de cobre (Khazadi y Behnood, 2009). Por lo tanto, las fundidoras de cobre están buscando innovación tecnológica que involucre el uso de EC. Para este propósito, es necesario conocer las características físico-mecánicas y químicas de la EC para establecer su reutilización en otros procesos.

1.2.4 Propiedades químicas, físicas y mecánicas de las EC

La composición de una EC específica depende del tipo de horno, el proceso metalúrgico de su producción y la composición del mineral de extracción. La siguiente tabla muestra la composición química de EC proveniente de distintas fuentes.

Tabla 1. 7 Composición química de las EC de distintas fuentes

País	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	CuO	Referencia
Brasil	62	26	2.5	3.7	-	-	1.4	Moura <i>et al.</i> , 1999
Chile	41.53	37.13	-	-	-	0.11	0.79	Imris <i>et al.</i> , 2000
China	41.55	39.41	5.61	2.63	2.84	-	0.22	Yang <i>et al.</i> , 2013
España	60	30.07	0.6	0.75	3.97	0.32	0.79	Sánchez de Rojas <i>et al.</i> , 2008
EU	44.80	24.7	10.9	1.7	15.6	0.28	2.1	Mobasher <i>et al.</i> , 1996
India	68.29	25.84	0.15	-	0.22	0.11	1.20	Brindha y Nagan, 2011
Irán	52.50	27.8	4.60	1.20	7.80	0.98	1.20	Khazadi y Behnood, 2009
Japón	52	35.5	2.11	1.06	5.9	0.14	0.88	Ayano y Sakata, 2000
Malasia	36	31	4	-	6	-	0.33-0.80	Zain <i>et al.</i> , 2004
México	55.82	26.26	0.48	0.329	4.84	-	-	Huanosta-Gutiérrez <i>et al.</i> , 2003
Omán	53.45	33.05	6.06	1.56	2.79	1.89	0.46	Al-Jabri <i>et al.</i> , 2011
Turquía	39.65	31.94	3.95	2.82	2.4	-	1.01	Kiyak <i>et al.</i> , 1999

En general, compuestos de Fe y Si son los principales componentes en la EC y varían desde 35–60% y 25–40%, respectivamente, mientras que los compuestos de otros metales están presentes en menores porcentajes (<10%).

Cuando la escoria líquida se enfría lentamente, se forma un producto denso, fuertemente cristalino mientras que la solidificación rápida produce una escoria granulada amorfa. La EC granulada tiene mayor absorción de agua y menor peso específico que la EC enfriada por aire debido a su textura más porosa. La escoria enfriada por aire tiene una apariencia vítrea y es de color negro. La escoria granulada se compone de partículas de forma regular ya angulares en su mayoría entre 4.75 y 0.075 mm (Figura 1.5). La Tabla 1.8 muestra algunas de las propiedades físicas de las EC (Sánchez de Rojas *et al.*, 2008; Al-Jabri *et al.*, 2011; Gorai *et al.*, 2003).

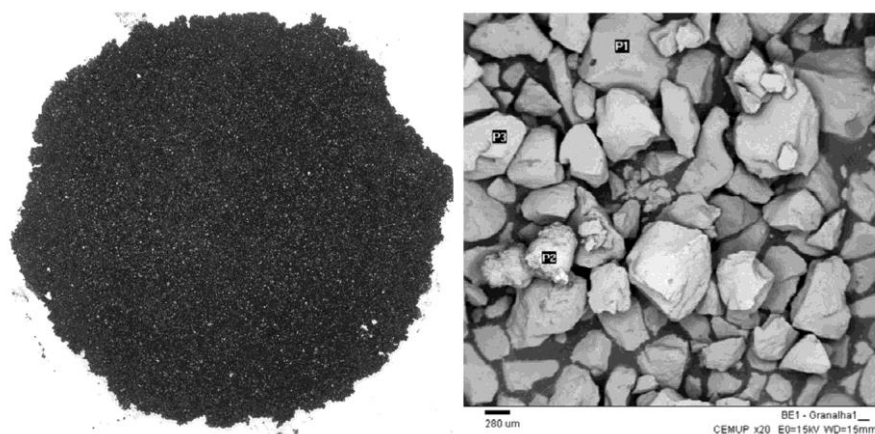

Figura 1. 5 Morfología típica de las EC (Resede *et al.*, 2008). Imagen modificada

Tabla 1. 8 Propiedades físicas y mecánicas de las EC

Densidad específica	3.45–3.98
Densidad volumétrica (kg/m ³)	1.9–2.15
pH de la solución acuosa	6.6–7.2
Área específica BET (m ² /g)	0.68
Distribución de tamaño de partícula	Similar a la arena
Absorción de agua (%)	0.15–0.55
Dureza (Mohs)	6–7
Pérdida por abrasión (%)	24.1
Conductividad (μs/cm)	500

Dada sus propiedades químicas, físicas y mecánicas estos residuos pueden tener un uso en otros procesos, lo cual representa una alternativa viable para aliviar el problema ambiental de su disposición. Durante las pasadas dos décadas, un creciente interés se ha desarrollado para estudiar la posible utilización de las EC en otros procesos.

1.2.5 Opciones de uso o valoración de la EC

Durante las últimas décadas, la EC ha sido utilizada ampliamente en la tecnología de chorro de arena que se aplica en diversas industrias así como en la fabricación de herramientas abrasivas. Además, la EC posee características mecánicas y químicas; por ejemplo, características excelentes solidez, buena resistencia a la abrasión y una buena estabilidad (Al-Jabri *et al.*, 2011), que califican al material para utilizarse en el hormigón como un reemplazo parcial del cemento Portland o como un sustituto de agregados. Debido a su alto contenido de Fe, la EC ha sido usada como un material de ajuste de hierro durante la producción de cemento clinker. Además, la EC muestra actividad puzolánica debido a su bajo contenido de CaO y a la presencia de otros constituyentes como Al₂O₃, SiO₂ y Fe₂O₃ (Mobasher *et al.*, 1996; Resende *et al.*, 2008).

2FeO•SiO₂, Fe₃O₄ y Ca (Fe, Mg) (SiO₃)₂ son las principales fases mineralógicas presentes en las EC (Gorai *et al.*, 2003). Los óxidos y silicatos de hierro de la escoria pueden ser utilizados como fuentes de Fe. Recientemente, estudios en el campo de la ingeniería ambiental usan a las EC como agentes reductores de Cr(VI) (Kiyak *et al.*, 1999), oxidantes de CO y tolueno (Mihailova *et al.*, 2011) así como catalizadores tipo Fenton en la oxidación de contaminantes (Huanosta-Gutiérrez *et al.*, 2012). Este último proceso ofrece la ventaja de alcanzar la mineralización de contaminantes orgánicos.

Aunque hay muchos estudios que han sido reportados sobre el uso de la EC en la elaboración del cemento de hormigón, no hay mucha investigación relacionada con su uso como catalizador tipo Fenton. Por otra parte, tampoco existen informes sobre el uso de la



EC como fotocatalizador utilizando luz solar como fuente de energía o sobre las aplicaciones de estos sistemas en la inactivación de microorganismos patógenos.

Por lo tanto, la evaluación de la utilización de EC como fotocatalizador tipo Fenton no es sólo una opción innovadora para la reutilización de estos residuos, sino también una opción ambientalmente amigable.

1.3 Helminthiasis: su importancia en la salud pública

A medida que las poblaciones urbanas en los países en desarrollo aumentan y los residentes buscan mejores condiciones de vida, grandes cantidades de agua dulce se destinan a los sectores doméstico, comercial e industrial lo cual genera un mayor volumen de aguas residuales (Qadir *et al.*, 2010). Comúnmente las aguas residuales se descargan con poco o nulo tratamiento en los cuerpos naturales de agua, lo cual puede llegar a contaminarlos fuertemente. Los agricultores de áreas urbanas y peri-urbanas de casi todos los países en desarrollo que necesitan agua para riego a menudo no tienen otra opción que usar aguas residuales. Incluso deliberadamente utilizan aguas residuales sin diluir, ya que proporciona nutrientes, es más confiable y más barata que otras fuentes de agua (ver ANEXO A2).

A pesar de las ventajas que ofrece el empleo de agua residual para propósito agrícola, esta práctica puede dañar severamente la salud humana y el ambiente. Lo anterior está principalmente asociado a los constituyentes indeseables en el agua residual (patógenos, metales pesados y otros compuestos indeseables dependiendo de la fuente). Los riesgos a la salud humana por la irrigación con agua residual incluyen en primer lugar la exposición a patógenos de los agricultores, así como de los consumidores y, en segundo lugar, a elementos orgánicos e inorgánicos. Con base en esta situación, los agricultores y sus familias al utilizar aguas residuales están expuestos a riesgos de salud por gusanos parásitos, protozoarios, virus y bacterias. Las enfermedades más comúnmente asociadas con el agua residual son las diarreicas, los ejemplos incluyen distintos tipos de helmintiasis que son causadas por elevadas cargas parasitarias de gusanos intestinales.

Las helmintiasis son comunes donde prevalecen condiciones de pobreza y saneamiento deficiente (Scott, 2008; De Silva *et al.*, 2003; Dold y Holland, 2011). Por lo tanto, es un problema que afecta principalmente a los países en desarrollo donde la tasa de incidencia puede alcanzar hasta el 90%.

Hay tres tipos diferentes de helmintos: (1) platelmintos o gusanos planos, (2) nematelmintos, nemátodos o gusanos redondos, y (3) anélidos. Sólo los dos primeros tipos



son de importancia sanitaria. Si los platelmintos tienen su cuerpo formado por segmentos, se llaman céstodos, en caso contrario se denominan tremátodos.

Los agentes infecciosos de las helmintiasis son los huevos de los gusanos (hh), estos se transmiten a través de (1) la ingestión de cultivos contaminados con aguas residuales o lodos, (2) contacto directo con el agua, lodo o material fecal contaminado, y (3) la ingesta de carne contaminada. Cada tipo de helminto tiene su propia ruta de infección. Los riesgos causados por estos patógenos son diferentes de una clase a otra. De hecho, los riesgos a la salud son mayores para nematodos intestinales que para trematodos y cestodos debido a su mayor resistencia en el ambiente, a su ciclo de vida más simple y a su dosis infectiva 50 (DI₅₀) (Ben Ayed *et al.*, 2009).

La ascariosis (producida por el gusano de *Ascaris lumbricoides*) es la helmintiasis más común, afecta cerca de 1500 millones de personas y es endémica en África, Latino América y Asia del Este. Aunque su tasa de mortalidad es baja (3,000 muertes/año), la mayoría de las personas infectadas son niños menores de 15 años con problemas de trastornos del crecimiento y/o disminución de su aptitud física (Qadir *et al.*, 2007).

Los cultivos irrigados con agua residual parcialmente tratada (con 14–18 huevos de áscaris, ha) resultan en menos de 0.5 ha/planta cosechada. Mientras que con agua residual sin tratamiento (entre 90–2200 ha) resultan en 2 ha/kg de cosecha (Ayres *et al.*, 1992). Ensink *et al.* (2007) reportaron que la presencia de hh en superficies de vegetales suaves es nula o muy baja (por ejemplo, jitomate~ 0.002 hh/g) a diferencia de las hortalizas de hoja³ (por ejemplo, lechuga~ 1.1 hh/g). Amoah *et al.* (2005) encontraron un intervalo de 0.4–2.7 hh/g en cultivos de lechuga a pesar de utilizar un agua de calidad considerablemente mejor (0–15 hh/L) pero aplicada desde arriba con regadera, lo cual promueve la acumulación de los hh en la lechuga. Por lo tanto, el modo de aplicar la irrigación y el tipo de cultivo son determinantes claves para la calidad del producto y el riesgo al consumidor. La dosis infectiva es de 1–10 huevos de *Ascaris lumbricoides*. (Jiménez 2003). Cabe señalar que los huevos de *A. lumbricoides* pueden permanecer viables durante varios meses o años en el suelo, aunque a menudo menos de 2 meses sobre los productos (Stien y Schwartzbrod 1990; Amahmid *et al.*, 1999; WHO, 2006).

1.3.1 Legislación

No todas las aguas residuales y lodos alrededor del mundo presentan el mismo contenido de huevos de helminto como se indica en la Tabla 1.9, por tal motivo no están incluidos en las normas de aguas residuales, lodos y excreta de todos los países. Con base en estudios epidemiológicos, la WHO sugiere limitar el contenido de huevos en un valor ≤ 1 hh/L en

³ Se entiende por tales a todas aquellas especies de las cuales consumimos sus hojas, tanto láminas como pecíolos. Algunas de ellas son acelga, espinaca, lechuga, escarola, apio, perejil, repollo, etc.



aguas y 1 hh/gST en lodos, para aplicar de forma segura aguas residuales, excrementos o lodos en cultivos que se consumen crudos (WHO, 2006). En México, los límites máximos permisibles del contenido de huevos de helminto para el reúso de aguas residuales tratadas para servicios de contacto directo e indirecto se establecen en ≤ 1 y ≤ 5 hh/L, respectivamente (NOM-003-SEMARNAT-1997).

Tabla 1. 9 Contenido de huevos de helminto en aguas residuales y lodos de diferentes países

País/Región	Agua municipal (hh/L)	Lodos (hh/g ST)
Países en desarrollo	70–3000	70–735
Brasil	166–202	75
Calcuta, India	200–2013	NR
Egipto	6–42	Media:67; máximo: 735
Ghana	0–15	76
Jordania	300	NR
México	6–98 en ciudades (hasta 330 en áreas urbanas y peri-urbanas)	73–177
Marruecos	214–840	NR
Túnez	CM: 455, máx.: 960	NR
Pakistán	MG: 968, máx.: 1582	NR
Siria	800	NR
Ucrania	20–60	NR
Japón	10–80	NR
Francia	9–10	5–7
Irkutsk, Rusia	19	NR
Alemania	NR	<1
Gran Bretaña	NR	<6
Estados Unidos	1–8	2–13

CM: concentración media, la concentración sigue una distribución de Poisson (varianza igual a la media); MG: media geométrica; NR: no reportado; gST: gramo de sólidos totales.

Referencias: Cisneros, 2011; Ayres *et al.*, 1992; Ben Ayed *et al.*, 2009; Drechsel *et al.*, 2009; Ensink *et al.*, 2007

Como se observa en la Tabla 1.9, hay una diferencia significativa en el contenido de huevos de helmintos entre los países desarrollados y en desarrollo. En aguas residuales y lodos de países en desarrollo la concentración varía de entre 70–3,000 hh/L y, 70–735 hh/gST, respectivamente; mientras que para países desarrollados el contenido es mucho menor, de 1–9 hh/L para aguas residuales y 2–13 hh/gST para lodos. Para inactivar los huevos de helmintos, se recomienda elevar la temperatura por encima de 40 °C durante 10–20 días para áscaris o reducir los niveles de humedad por debajo del 5% (Cisneros, 2011). Sin embargo, estas condiciones no se alcanzan frecuentemente en el tratamiento de aguas residuales aunque sí en el tratamiento de lodos; por lo tanto, usualmente se remueven los huevos del agua para ser inactivados posteriormente en los lodos.

Como se señaló *Ascaris spp.* no es el único género de importancia sanitaria; dependiendo de la región, otros helmintos pueden estar presentes con igual importancia en agua



residual, excreta o lodo. Sin embargo, *Ascaris spp.* ha sido reportado como el género de helminto más común y resistente; por tal motivo, la mayoría de los procesos recomendados para inactivar huevos de helminto han sido validados usando sólo huevos de *Ascaris sp.* ya que es considerado como un indicador de todos los huevos de helminto (Maya *et al.*, 2013).

1.3.2 Procesos de remoción de huevos de áscaris

Los coliformes fecales y la demanda bioquímica de oxígeno son parámetros universales utilizados para el diseño de tratamiento de aguas residuales. No obstante, la presencia de coliformes fecales no siempre refleja la cantidad total de contaminación biológica en el agua residual. Adicionalmente, cada vez es más evidente que no son útiles para simular el comportamiento de todos los organismos entéricos (virus, protozoarios y huevos de helmintos) que son motivo de preocupación en las regiones pobres de países en desarrollo. Por otra parte, al tratar las aguas residuales municipales para reutilizarlas de forma segura en la irrigación de cultivos, es importante conservar los nutrientes al mismo tiempo que se eliminan los patógenos. Esto impone restricciones para la selección del proceso, que son muy diferentes de los utilizados para la eliminación de materia orgánica (es decir, la demanda bioquímica de oxígeno DBO o el carbono orgánico total COT).

Aunque alrededor del mundo las aguas residuales municipales tienen una composición muy similar en relación con la materia orgánica y los nutrientes, como se mencionó en la sección 1.3.1, hay una notable diferencia del contenido de patógenos. Por lo tanto, las opciones de tratamiento apropiadas también son diferentes.

La WHO (2006) describe dos tipos de sistemas de tratamiento para la reducción de patógenos

- Sistemas biológicos de velocidad lenta, también llamados procesos de tratamiento naturales: sistemas basados principalmente en lagunas con largos tiempos de retención,
- Procesos de velocidad alta, conocidos como convencionales o de uso intensivo de energía: estructuras en su mayoría diseñados con tiempos de retención cortos (es decir, velocidades de flujo altas)

Las Tablas 1.10 y 1.11 presentan ventajas y desventajas de emplear este tipo de sistemas en la remoción de huevos de helminto (hh).



Tabla 1. 10 Ventajas, desventajas y remoción de hh en aguas residuales por diferentes procesos naturales de tratamiento

Proceso	Porcentaje de remoción	Ventajas	Desventajas
Lagunas de estabilización (t _R : 5–20 d)	90–100 ^{a, b, CA}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Costos de inversión y operación bajos ✓ Simple para operar ✓ No requiere electricidad ✓ Baja producción de lodos ✓ Apropriados para climas con media a baja velocidad de evaporación ✓ Permite agua residual de todo el año para ser usada en temporada de riego, por lo que permite una mayor área para ser irrigada y por lo tanto producir más cultivos ✓ No requiere una etapa de desinfección convencional 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Las pérdidas de agua debido a la evaporación pueden ser altas, lo cual conduce al incremento de la salinidad del efluente ✗ Demanda alta de terreno ✗ Si se usa aspersores el contenido de algas en el efluente puede obstruirlos. ✗ Puede facilitar la reproducción de vectores si no se mantiene correctamente
Reservorios de almacenamiento y tratamiento de aguas residuales	70–95 ^{a, c, d, CA}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Costos de inversión y operación muy bajos ✓ No requiere electricidad 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Los lodos pueden contener patógenos viables y necesitan ser manejados cuidadosamente
Humedales construidos (t _R : 4 d en humedales de flujo superficial)	60–100 ^{a, b, CB}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bajo costo ✓ Fácil de operar ✓ No requiere electricidad ✓ Puede mejorar el ambiente para otras especies 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Alta demanda de terreno ✗ Remoción de patógenos variable dependiendo de una variedad de factores ✗ Requiere un posterior tratamiento (por ejemplo, filtración) para remover hh confiablemente ✗ Puede facilitar el brote de mosquitos ✗ La excreta de la vida salvaje puede causar deterioro en la calidad del efluente

a: evaluado a escala completa; b: pruebas con alto contenido de hh; c: La remoción total de hh se alcanza sólo cuando los humedales son acoplados a una etapa de filtración; d: la alta eficiencia depende del tamaño y las condiciones de operación, notablemente del tiempo de retención hidráulica; CB: confiabilidad baja; CA: confiabilidad alta.

Referencias: Cisneros, 2011; Drechsel *et al*, 2009; WHO, 2006



Tabla 1. 11 Ventajas, desventajas y remoción de hh en aguas residuales por diferentes procesos convencionales de tratamiento

Proceso	Porcentaje de remoción	Ventajas	Desventajas
Tratamiento primario			
Sedimentación primaria (t_R : 4–6 h)	< 30 ^{a, CB}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Costo bajo ✓ Tecnología simple 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Baja remoción de bacterias y virus ✗ El efluente necesita tratamiento posterior ✗ Los lodos necesitan tratamiento posterior
CEPT (t_R : 3–4 h; dosis de coagulante bajas) TPA ($t_{R\text{TOTAL}}$: 0.5–1 h; dosis bajas de coagulante cuando se usan floculantes, alta velocidad de sedimentación)	90–99 ^{a, e, CA}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Costo de medio a bajo comparado con lodos activados ✓ Eficiencia y confiabilidad alta ✓ Requiere poca área, notablemente para el APT 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Se requiere desinfección convencional para inactivar bacterias. ✗ Produce más lodos que la sedimentación primaria, las lagunas de estabilización y los humedales. ✗ Los lodos requieren ser desinfectados ✗ Necesita usar químicos
Reactores UASB (t_R : 6–12 horas)	60–96 ^{a, e, CB}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bajo costo ✓ Baja producción de lodos ✓ No requiere electricidad ✓ Eficiencia de remoción de hh media 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ El efluente puede causar problemas de olor ✗ El efluente requiere tratamiento posterior (es decir, secundario) ✗ Los lodos requieren posterior tratamiento
Tratamiento secundario			
Lodos activados + sedimentación secundaria (t_R : 4–8 h en el reactor)	70–92 ^{a, CB}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoción de MO con alta confiabilidad ✓ Tecnología disponible ampliamente y bien entendida 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Costos de operación e inversión altos ✗ Demanda de energía alta ✗ Necesita personal capacitado ✗ Los lodos requieren desinfección ✗ El aumento del volumen de lodos reduce la eliminación de hh ✗ Necesitan una etapa de desinfección convencional para inactivar virus y bacterias
Filtros percoladores + sedimentación secundaria	85–90 ^c	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Costos de operación medios ✓ Tecnología disponible ampliamente y bien entendida 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Costos de inversión altos ✗ Necesita personal capacitado ✗ Los lodos requieren desinfección ✗ Necesitan una etapa de desinfección convencional para inactivar virus y bacterias*



Tabla 1.11 Ventajas, desventajas y remoción de hh en aguas residuales por diferentes procesos convencionales de tratamiento. Continuación

Proceso	Porcentaje de remoción	Ventajas	Desventajas
Lagunas aireadas o zanjas de oxidación + estanque de sedimentación	95–100 ^c	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tecnología disponible ampliamente y bien entendida. ✓ No necesita la sedimentación primaria ✓ Menos costoso y complejo que otros procesos de alta velocidad 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Requiere electricidad ✗ Requiere mayor área de terreno que otros procesos de alta velocidad. ✗ Los lodos necesitan desinfección ✗ Necesitan una etapa de desinfección convencional para inactivar virus y bacterias
Filtración lenta	90 ^c	Tecnología bien conocida	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Se necesita más información sobre la eliminación de patógenos. ✗ Se requiere una gran cantidad de espacio. ✗ El manejo de los filtros durante el lavado y la remoción de lodos pueden crear problemas de salud.
Tratamiento terciario			
Coagulación–Floculación como tratamiento terciario	95–99 ^{a,e,CA}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mejora la remoción de virus y otros patógenos ✓ Costos adicionales bajos 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Costos totales altos (tratamiento primario + secundario + terciario) ✗ Incrementa la producción de lodos ✗ Los lodos necesitan desinfección
Filtración rápida con arena granular (0.8–1.2mm) Duración del ciclo hasta 35 h para un tratamiento primario	90–99 ^{a,f,CA}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Eficiencia y confiabilidad alta ✓ Mejora la remoción de patógenos ✓ Tecnología bien conocida ✓ Costos adicionales bajos ✓ La eficiencia puede mejorar si se adiciona coagulante a la entrada del filtro 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Proceso complementario al tratamiento biológico o químico del agua residual ✗ Implica un costo adicional
Filtración dual	90–100 ^c	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cuando se usa después del tratamiento primario, remueve eficientemente de quistes de protozoarios y hh ✓ Cuando es usado en el tratamiento secundario mejora la remoción de patógenos ✓ Tecnología bien conocida ✓ Costos adicionales bajos 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Eficiencia baja de remoción de bacterias y virus ✗ Necesita manejo cuidadoso para el desempeño óptimo



Tabla 1.11 Ventajas, desventajas y remoción de hh en aguas residuales por diferentes procesos convencionales de tratamiento. Continuación

Proceso	Porcentaje de remoción	Ventajas	Desventajas
Bio-reactores de membrana	100 ^c	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoción de todos los patógenos ✓ Tecnología aún bajo desarrollo 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Altos costos y complejidad ✗ Los lodos necesitan desinfección ✗ Ensuciamiento de la membrana ✗ Necesita personal capacitado
Desinfección			
Proceso de tratamiento	Porcentaje de inactivación	Ventajas	Desventajas
Cloración (cloro libre)	0 ^{a,f,b}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Precio medio, pero es el costo más bajo para un método de desinfección convencional. ✓ Tecnología bien conocida 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Necesita ser aplicada a efluentes con contenido de MO y sólidos suspendido bajo ✗ Crea productos de desinfección ✗ Químicos peligrosos
Ozono	30–99 ^{b,c}	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alta eficiencia de inactivación de virus 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Necesita ser aplicada a efluentes con contenido de MO y sólidos suspendido bajo ✗ Mayor costo y complejidad que la cloración ✗ Baja eficiencia de inactivación para helmintos en dosis económicas. ✗ Necesita ser generado en el establecimiento. ✗ Producción de subproductos peligrosos.
Irradiación UV	0–65 ^c	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Similar o mayor costo que la cloración ✓ Efectivo en la inactivación de bacterias, virus y algunos protozoarios ✓ No utiliza o produce químicos tóxicos ✓ Tecnología bien conocida 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ No inactiva todos los protozoarios ✗ El desempeño puede ser reducido por materia particulada y la formación de biopelícula ✗ Necesita un buen mantenimiento de lámparas

a: evaluado a escala completa; b: datos de laboratorio; c: eficiencia teórica basada en el mecanismos de remoción; d: La remoción total de hh se alcanza sólo cuando los humedales son acoplados a una etapa de filtración; e: pruebas con alto contenido de hh; f: pruebas con bajo contenido de hh; g: la alta eficiencia depende del tamaño y las condiciones de operación, notablemente del tiempo de retención hidráulica; CB: confiabilidad baja; CA: confiabilidad alta; CEPT: Chemically Enhanced Primary Treatment; APT: Advanced Primary Treatment; UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket.

Referencias: Cisneros, 2011; Drechsel *et al.*, 2009; WHO, 2006



Comúnmente, los procesos naturales de tratamiento permiten alcanzar cerca del 100% de remoción de huevos de helminto, dependiendo de varios factores. Sin embargo, dos son las principales desventajas de este tipo de procesos: los largos tiempos de retención y la demanda de terreno. En el caso de los procesos convencionales, se requiere adicionalmente de procesos de desinfección para inactivar los patógenos. Dichos métodos son muy eficientes para inactivar virus y bacterias pero la eficiencia de inactivación es baja tratándose de huevos de helminto y quistes de protozoarios.

La alta resistencia de los huevos de helminto a los métodos de desinfección convencionales se debe a una cubierta de 3–4 capas (Tabla 1.12) cuyo espesor es aproximadamente de 4.5 μm (Quilès *et al.*, 2006). Dicha cubierta confiere resistencia mecánica a los huevos y los protege de la desecación; bases y ácidos fuertes; agentes reductores y oxidantes; detergentes; y compuestos proteolíticos (Wharton, 1980; Bartley *et al.*, 1996; Brownell y Nelson, 2006). Dicha resistencia se atribuye a la composición bioquímica de las capas que constituyen la cubierta del huevo, misma que se indica en la Tabla 1.12

Tabla 1. 12 Descripción de las capas que constituyen la cubierta de los huevos de áscaris (Bartley *et al.*, 1996; Brownell y Nelson, 2006; Quilès *et al.*, 2006)

Capa	Composición	Función
Capa interna lipídica	<ul style="list-style-type: none"> ● Lípidos (75%) ascarosidos (3,6 didesoxi-L-arabinohexosa vinculado a una larga cadena de alcohol (manoles y dioles secundarios que contienen de 22 a 37 átomos de carbono) por un enlace glucosídico). ● (25 %) Proteínas 	<ul style="list-style-type: none"> ● Permeabilidad selectiva (evita la penetración de sustancias polares) ● Cambio con el ambiente (resistencia a la desecación)
Capa quitinosa	<ul style="list-style-type: none"> ● Microfibras de quitina (un homopolímero de N-acetil-D-glucosamina unido por enlaces β (1→4) dentro de una matriz proteica). 	<ul style="list-style-type: none"> ● Resistencia estructural
Capa vitelina	<ul style="list-style-type: none"> ● Lipoproteínas 	<ul style="list-style-type: none"> ● Adhesión
Capa externa o uterina	<ul style="list-style-type: none"> ● Mucopolisacáridos ● Proteínas ● Lípidos 	<ul style="list-style-type: none"> ● Adhesión ● Casi impermeable (excepto a gases y solventes de lípidos)

Las tres últimas capas se pueden eliminar sumergiendo los huevos en una solución de hipoclorito de sodio, dejando solamente la capa interna; este proceso se conoce como decorticación (Brownell y Nelson, 2006).

Como se ilustró en las Tablas 1.10 y 1.11 los procesos naturales y los convencionales alcanzan altos porcentajes de remoción de huevos de helminto. Sin embargo, estos



procesos sólo transfieren los huevos de helminto de la fase líquida a una fase sólida, sin inactivarlos o afectar su viabilidad, es decir la capacidad de desarrollarse hasta la etapa infectiva. Por otra parte, la eficiencia de inactivación de los procesos de desinfección convencionales es baja o nula. Debido a lo anterior, la mayoría de los estudios realizados para inactivar huevos de helmintos se enfocan en el tratamiento de lodos y son pocos los estudios realizados para inactivar huevos de helmintos en agua.

Entre los procesos de inactivación de huevos de helmintos en agua se pueden mencionar el tratamiento con luz UV, la oxidación con ozono, SODIS, y POA (fotocatálisis y procesos tipo Fenton).

La inactivación con luz UV y ozono no se alcanza con dosis económicas. Por ejemplo, Browell y Nelson (2006) inactivaron cerca del 63.7% de huevos con una fluencia (dosis UV) de 500 J/m² durante 10 min pero para alcanzar un 99.4% de inactivación requirieron una fluencia de 4,000 J/m² durante 75.5 min. Mientras que con ozono, se requiere una dosis de al menos 36 mgO₃/L durante una hora para alcanzar el 90% de inactivación (Orta de Velásquez *et al.*, 2004). Con respecto al sistema SODIS, el principal inconveniente es el tiempo de exposición (> 6 h) (Heaselgrave y Simon Kilvington, 2011).

Los POA son prometedores para la inactivación de huevos de helminto son más económicos que el ozono, no producen subproductos de desinfección y requieren tiempos de exposición menores al sistema SODIS. Adicionalmente, hay una marcada tendencia a emplear la luz solar como fuente de energía en este tipo de sistemas. La luz solar como fuente de energía no sólo es económica, en países como el nuestro es altamente disponible y se tiene una adecuada irradiación la mayor parte del año.

Por otra parte, creciente evidencia sugiere que la oxidación de los lípidos de la membrana celular juega un importante papel en la inactivación vía radical de patógenos en agua. La hipótesis general es que los ácidos grasos insaturados, principalmente los ácidos grasos poliinsaturados, presentes en las membranas fosfolipídicas son muy sensibles a la oxidación por especies de radicales, particularmente el radical $\cdot\text{OH}$. El arreglo repetitivo de lípidos en la membrana permite que la lesión celular ocurra en sitios relativamente distantes de la fuente de iniciación debido a la reacción en cadena inducida por el radical. En este sentido, los POA como los procesos tipo Fenton son excelentes proveedores de radicales $\cdot\text{OH}$.

Así, el presente trabajo es una propuesta integral del manejo de las EC. Por una parte, el uso de la escoria como catalizador tipo Fenton de bajo costo en el sistema EC-H₂O₂-luz



solar y, por otra parte, la aplicación de dicho sistema en la inactivación de huevos de áscaris en agua (desinfección).

Capítulo 2. Metodología experimental

La metodología experimental se dividió en seis etapas principales: 1) obtención y acondicionamiento de la escoria; 2) caracterización fisicoquímica y óptica de la escoria metalúrgica, EC; 3) pruebas exploratorias de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante el sistema EC-H₂O₂-luz solar (proceso tipo Fenton); 4) pruebas de optimización del proceso tipo Fenton en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y cinéticas de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción tipo Fenton); 5) pruebas de estabilidad de EC como catalizador tipo Fenton; 6) pruebas de inactivación de huevos de *A. suum* en suspensiones preparadas. La Figura 2.1 ilustra un esquema general de la metodología utilizada en este estudio. Posteriormente se describe cada una de estas etapas del trabajo.



Figura 2. 1 Esquema de la metodología experimental utilizada en este estudio



2.1 Obtención y acondicionamiento de la escoria metalúrgica de la industria del cobre (EC)

Las muestras de EC fueron proporcionadas por una empresa productora de cobre ubicada al norte del país. Estas muestras fueron generadas a partir del proceso de alto horno y recolectadas en el campo de eliminación de escoria, el cual se utiliza para la cristalización de la escoria líquida por rociado con agua. Previo a las pruebas de caracterización e inactivación, las escorias fueron sometidas a un acondicionamiento. Dicho acondicionamiento consistió en moler y tamizar las muestras de EC a tamaños de grano que oscilaron desde 40 micras hasta 150 micras. Posteriormente, las muestras de EC se lavaron con agua destilada hasta que el agua de lavado tuviese un pH neutro. Finalmente, las muestras se secaron a 100 ° C antes de su uso.

2.2 Caracterización fisicoquímica y óptica de la EC

A fin de obtener información sobre la composición, morfología y estructura interna de la escoria, la caracterización de la muestra de EC se basó en un planteamiento multi-analítico. Los datos obtenidos permitieron estimar la capacidad de las escorias para su uso como fotocatalizador en la reacción tipo Fenton con luz solar. En la Tabla 2.1 se señalan las técnicas empleadas para dicha caracterización.

**Tabla 2. 1** Técnicas de caracterización realizadas a la EC

Técnica	Parámetro	Objetivo de utilizar la técnica	Características del equipo de medición
Fluorescencia de rayos X (FRX)	Composición química global (Tipo y contenido de metales presentes en la escoria)	Identificar y cuantificar los metales de transición mayoritarios en la escoria y que puedan actuar como catalizadores de la reacción de descomposición de H ₂ O ₂ .	Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X Siemens SRS3000 LD = 0.002 % (20 ppm) E = 1 a 5 %
Difracción de rayos X (DRX)	Identificación de las principales fases mineralógicas	Determinar las fases mineralógicas de los metales mayoritarios identificados por FRX.	Difractómetro Siemens D-5000 LD = 3% en volumen
Adsorción física de nitrógeno	Área superficial y distribución del tamaño de poro	Determinar las propiedades texturales (área superficial, volumen y diámetro de poro) de EC	BeISorp Mini II LD = 0.001 m ² /g (en AS) LD = 0.025 µL (en Vp)
Microscopía electrónica de barrido con Microanálisis por energía de dispersión de rayos X (MEB/DRX)	Morfología y análisis elemental	Establecer la distribución de los catalizadores metálicos (identificados por FRX y DRX) en la superficie de las partículas de escoria.	Microscopio MEB-JEOL T-20 R = 2 nm A = 1000–10000X LD = 100 ppm
Potencial Z (ζ)	Carga superficial	Definir el intervalo de pH en el que se favorece las interacciones entre el H ₂ O ₂ y la superficie de la escoria.	Analizador Zeta- Meter System 3.0 + ζ = -125 a +125 mV D _{partícula} = 1.5 a 100 µm
Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) UV-visible	Energía de foto-activación o <i>band gap</i> (Propiedades ópticas)	Establecer el potencial de uso de la EC como fotocatalizador	Espectrofotómetro Cary 500 UV/Vis/NIR P = 0.1 nm (en el intervalo UV-VIS) P = 0.4 nm (en el intervalo NIR)

LD: Límite de detección; E: Exactitud; R: Resolución; A: Aumento; AS: área superficial; Vp: volumen de poro; D: diámetro; P: precisión

2.3 Pruebas exploratorias: actividad fotocatalítica de la EC mediante el sistema EC–H₂O₂–luz solar

La actividad fotocatalítica de la EC fue evaluada a través de ensayos de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ siguiendo un diseño experimental. Para la cuantificación de los radicales $\cdot\text{OH}$ se utilizó la dosimetría con ácido salicílico (AS), la cual se basa en el principio de hidroxilación aromática del AS (Jen *et al.*, 1998). De tal manera que la concentración de subproductos hidroxilados es directamente proporcional a la producción de radicales $\cdot\text{OH}$.

2.3.1 Diseño de experimentos. Tamizado de variables

Para definir el diseño estadístico a emplear se siguieron los siguientes pasos:

1. Análisis de la información reportada sobre el POA tipo Fenton asistido por luz UV y solar para determinar los factores de respuesta de interés, las variables o parámetros que inciden de forma significativa en el proceso, los niveles (valores) a utilizar de las variables seleccionadas,
2. Selección del tipo de diseño de experimentos y desarrollo de la matriz de diseño experimental en la que se establece el número de experimentos y las combinaciones de niveles de las variables en cada uno de ellos

De acuerdo al análisis bibliográfico, los principales parámetros de influencia en el proceso tipo Fenton en fase heterogénea son: pH, dosis de catalizador, dosis de peróxido, tiempo de contacto y, en el caso de un sistema fotocatalítico heterogéneo, además de estos parámetros, también influye la irradiación de luz. La Tabla 2.2 muestra cada una de las variables a evaluar y sus niveles en la producción de radicales usando el sistema EC–H₂O₂–luz solar. El factor de repuesta fue la producción de radicales $\cdot\text{OH}$.

Tabla 2. 2 Niveles de los parámetros estudiados en el diseño experimental (un cuarto de fracción de 2⁶)

Factor	nivel	
	-1	1
A: pH	6	8
B: Dosis de escoria (g/L)	0.5	1
C: Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	50	100
D: Relación AS/H ₂ O ₂ (mg/mg)	3	5
E: Irradiación de luz (W/m ²)	0	500
F: Tiempo de reacción (min)	60	180

Para la mayoría de las variables, los valores alto y bajo fueron seleccionados utilizando datos de reportes previos en la literatura para sistemas tipo Fenton (detalles de la selección de los niveles se proporcionan en el ANEXO A3). El intervalo de pH se seleccionó con base en pruebas de lixiviación (la concentración de hierro lixiviado debe ser menor a 1 mg/L para asegurar que el proceso toma lugar en fase heterogénea (Catrinescu *et al.*, 2011)). Todos los experimentos se realizaron de manera aleatoria.

El diseño seleccionado para esta etapa experimental fue de tipo factorial. Este diseño presenta la ventaja no sólo de analizar los efectos principales, sino también sus interacciones (el efecto conjunto o combinado de las variables, es decir, el hecho de que la respuesta a las variaciones de una variable depende del valor de otra variable). Sin embargo, ya que el número de variables es mayor a 5 ($n=6$; lo cual elevaría considerablemente el número de pruebas), se analizó sólo una fracción del diseño (un cuarto) para descartar las variables no significativas en el proceso de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (tamizado de variables).

El número de experimentos se calculó de la siguiente manera (Box *et al.*, 2008; Gutiérrez y De la Vara, 2008):

$$N = n^{(k-p)} \quad 2.1$$

Donde, N es número de experimentos a realizar; n el número de niveles de los factores o variables a analizar; k el número de factores con los que se experimentará; y p indica el grado de fraccionamiento, en este caso $p=4$.

Por medio del paquete estadístico *Statgraphics Centurion* (versión XV.I), se elaboró la matriz codificada de experimentos con la cual se establecieron las condiciones experimentales para cada prueba de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (Tabla 2.3).

Tabla 2. 3 Matriz de diseño experimental para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante el sistema EC–H₂O₂–luz solar

Exp.	Valores reales					
	A: pH	B: D _{escoria} (g/L)	C: [H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	D: R _{AS/H₂O₂} (mg/mg)	E: I _{ls} (W/m ²)	F: t _{rx} (min)
1	8	1	100	5	500	180
2	8	0.5	100	3	0	180
3	6	0.5	100	3	500	180
4	8	1	100	3	500	60
5	6	1	100	5	0	180
6	8	1	50	3	0	180
7	6	1	50	5	500	60
8	6	1	100	3	0	60
9	6	0.5	100	5	500	60
10	8	0.5	50	3	500	60
11	6	0.5	50	5	0	180
12	6	1	50	3	500	180
13	8	0.5	100	5	0	60
14	6	0.5	50	3	0	60
15	8	0.5	50	5	500	180
16	8	1	50	5	0	60

D_{escoria}: dosis de escoria; [H₂O₂]₀ : concentración inicial de H₂O₂; R_{AS/H₂O₂}: relación másica AS/H₂O₂; I_{ls}: intensidad de luz solar; t_{rx}: tiempo de reacción

El análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) de los resultados experimentales se llevó a cabo usando el software *Statgraphics Centurion* (versión XV.I) para determinar la significancia estadística de las variables y sus interacciones.

2.3.2 Sistema y técnicas experimentales

La Figura 2.2 muestra el sistema experimental utilizado para los experimentos de producción de los radicales así como para los ensayos de desinfección. Ambos fueron realizados en botellas de tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés) de 300 mL dentro de una cámara de luz solar artificial (SUNTEST CPS+ ATLAS) la cual cuenta con lámpara de luz arco de Xe filtrada y calibrada de 300 a 800 nm así como de un sistema de enfriamiento por aire. La lámpara de xenón emite 5–6% de los fotones entre 290 y 400 nm. El perfil de los fotones emitidos entre 400 y 800 nm a una intensidad de luz de 500 W/m² simula el espectro solar, correspondiente al 50% de la intensidad luminosa de la radiación solar del mediodía ecuatorial (Yuranova *et al.*, 2006). Las botellas se agitaron durante la realización de los experimentos (250 rpm) y la temperatura promedio en todos ellos fue de 35 °C.

Generación y captura de radicales $\cdot\text{OH}$. Dosimetría con AS

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

1. Preparación de las soluciones de AS (marca Sigma–Aldrich, grado ACS) (concentración de 300 o 500 mg/L, según el diseño experimental) en agua MilliQ (pH~ 5.5, conductividad $\sim 18 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$).
2. Ajuste de pH de las soluciones de AS, tal como lo indica el diseño experimental, con soluciones de H_2SO_4 (0.1M) e NaOH (0.1 M).
3. Adición de la muestra de escoria (dosis determinada por el diseño experimental) en 200 mL de solución de AS.
4. Homogenización de la mezcla (250 rpm durante 1 min)
5. Adición de la dosis determinada por el diseño experimental de la solución de H_2O_2 (marca JTBaker, 30%).
6. Irradiación de la mezcla de reacción (intensidad y tiempo de acuerdo al diseño experimental).
7. Cuantificación por cromatografía líquida de alta resolución de los subproductos hidroxilados, y por espectrofotometría el hierro y H_2O_2 residual.

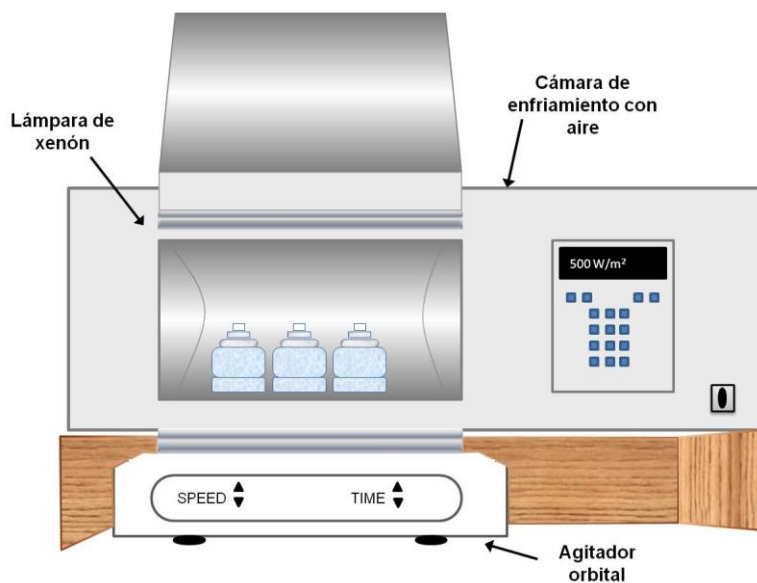


Figura 2. 2 Sistema experimental utilizado en este estudio

2.3.3 Técnicas analíticas

2.3.3.1 Cuantificación de los dos principales productos de oxidación de AS (ácido 2,3-dihidroxibenzoico (2,3-dHBA) y ácido 2,5-dihidroxibenzoico (2,5-dHBA))

Los derivados hidroxilados se cuantificaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo Agilent 1100 equipado con una columna ACE 5 C18-Ar (fenil) de 150 x 4.6 mm o equivalente y acoplado a un detector de arreglo de fotodiodos; λ_1 : 236 nm para el AS y para el 2,5-dHBA y λ_2 : 246 nm para detectar el 2,3 d-HBA. La fase móvil para identificar el ácido salicílico y los productos hidroxilados consistió de 10%(v/v) MeOH, 8%(v/v) CH₃CN y 80 %(v/v) H₃PO₄ (0.1%). Con un volumen de inyección de 30 μ L y una velocidad de flujo programada. Los límites de detección fue 0.1 ng para 2,5-dHBA y 2,3-dHBA, y 1.0 ng para el AS.

2.3.3.2 Determinación de la concentración inicial y residual de H₂O₂: Volumetría ([H₂O₂] > 34 mg/L) y colorimetría (2 mg/L < [H₂O₂] < 40 mg/L)

La concentración de la solución madre de H₂O₂, fue cuantificada mediante la técnica de titulación iodométrica (Harris, 2003). El principio de esta técnica consiste en que el H₂O₂ oxida al ioduro (I⁻) a iodo (I₂) en medio ácido. El I₂ en solución se titula con tiosulfato. Se utiliza almidón como indicador del punto final en la valoración. El uso del almidón como indicador permite alcanzar límites de detección ~ 1 μ M. La concentración H₂O₂ residual en el sistema de oxidación se determinó mediante el método espectrofotométrico de Ti(SO₄)₂ desarrollado por Eisenberg (1943). Este método se basa en la formación del complejo H₂TiO₄ a partir de la reacción de Ti (IV) y H₂O₂, el complejo es detectado a $\lambda = 410$ nm. La técnica presenta una desviación promedio de 0.03 mg por 100 mL de muestra.

2.3.3.3 Determinación de Fe lixiviado

La cantidad total de Fe lixiviado en la solución se determinó mediante un Kit Merck (Spectroquant #1.14761.0001). Este funciona bajo el principio de que el anión tioglicolato es fuerte agente complejante de Fe. Dicho anión se compleja tanto con iones de hierro(II) como iones de hierro(III) y reduce a este último por una transferencia electrónica intramolecular a Fe(II). El complejo formado entre el anión tioglicolato y los iones Fe presenta una coloración violeta que permite determinar la concentración de hierro total fotométricamente (Baumgartner *et al.*, 1982). Para tal efecto se utiliza un espectrofotómetro Merck Spectroquant Nova 60. El intervalo de medición del kit de hierro es de 0.05–5 mg/L de Fe, con un límite de detección y sensibilidad de 0.05 y 0.02 mg/L, respectivamente.

2.4 Pruebas de optimización: actividad fotocatalítica de la EC mediante el sistema EC–H₂O₂–luz solar

Con base en los resultados de la sección anterior, se fijaron como constantes los parámetros estadísticamente no significativos y se realizó la optimización de los parámetros significativos del proceso de producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Adicionalmente, se realizaron pruebas de blancos de reacción, en ausencia y presencia de luz, con cada uno de los elementos del sistema (dosis de EC y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) a fin de establecer el aporte individual en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, así como los valores o niveles de los parámetros significativos evaluados en esta etapa. Para la optimización se siguió un diseño central compuesto con 5 réplicas en el punto central, usando el sistema experimental descrito en la sección 2.3.2. El número de experimentos se calculó con la siguiente ecuación (Box *et al.*, 2008):

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad 2.2$$

Donde k es el número de factores o variables a evaluar y n_c es el punto central. Para la elaboración de la matriz experimental así como el análisis estadístico de los datos experimentales se usó el software *Statgraphics Centurion* (versión XV.I); los valores codificados y reales que constituyen la matriz experimental se muestran en el ANEXO A4. Con el mismo paquete estadístico se calculó un modelo matemático que permitió estimar las condiciones de máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (valores óptimos) utilizando el sistema EC–H₂O₂–luz solar. Dichas condiciones se corroboraron experimentalmente.

2.4.1 Cinéticas de producción de radicales $\cdot\text{OH}$: determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción tipo Fenton

Una vez determinados los valores óptimos en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, se realizaron cinéticas de producción de los mismo a fin de determinar parámetros cinéticos y de transferencia de masa de la reacción de descomposición de H₂O₂ mediante el sistema EC–H₂O₂–luz solar. Para ello se utilizó el sistema experimental descrito en la sección 2.3.2. A distintos intervalos de tiempo (1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60 y 120 min) se recolectaron muestras que fueron filtradas sobre membranas de celulosa de 0.45 μm . En la muestra filtrada se determinaron los subproductos hidroxilados (2,5–dHBA y 2,3–dHBA), el H₂O₂ residual y el Fe lixiviado en la solución.

2.5 Pruebas de estabilidad del catalizador

Estas pruebas se realizaron con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica de la EC durante experimentos sucesivos y así determinar posibilidad de su reutilización como

fotocatalizador. Para evaluar la estabilidad, la EC se sometió a cinco ciclos consecutivos en pruebas de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ bajo las condiciones óptimas calculadas para la máxima producción de radicales, durante 120 min. Al finalizar cada experimento la escoria se recuperó por decantación, se lavó y se secó a 100 °C antes de utilizarse en el siguiente ciclo. La estabilidad del catalizador también se evaluó por la determinación de la concentración de Fe lixiviado en la solución durante cada ciclo.

2.6 Pruebas de inactivación de huevos de *A. suum*

Debido a la gran similitud morfológica y fisiológica entre *A. lumbricoides* y *A. suum* (Dold y Holland, 2011) se optó por trabajar con esta última especie, la cual parasita cerdos, a fin de minimizar cualquier riesgo de infección hacia el experimentador.

Los huevos de *A. suum* (hAs) se extrajeron mediante la disección de los úteros de nematodos de hembras adultas los cuales se recolectaron de cerdos en el matadero “Los Arcos” ubicado en Texcoco, Estado de México. Las muestras se almacenaron en una solución de formalina (0.5%) a 4 °C antes de su uso (ver ANEXO A5). Para llevar a cabo las pruebas de inactivación, una suspensión de trabajo de hAs ($\sim 5 \times 10^5$ hAs/L), se preparó en una solución salina (NaCl, 0.85% w/v).

Los experimentos de inactivación se realizaron por quintuplicado utilizando el sistema experimental descrito en la sección 2.3.2. Cada suspensión de huevos de *A. suum* se preparó justo antes de realizar la prueba de inactivación. Para cada ensayo, se añadió 0.2 mL de la suspensión de trabajo de hAs a 200 mL de agua en las botellas de PET. El número total de hAs en cada muestra fue de aproximadamente de 500 hAs/L. Las muestras se colocaron en el simulador solar y se agitaron a 200 rpm para su homogenización. Las condiciones utilizadas en estos experimentos fueron las calculadas para producir la mayor concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ en la sección 2.4. La viabilidad inicial y final de los huevos de *A. suum* en cada tratamiento se determinó a través de dos métodos: la técnica de tinción con azul de tripán (De Victorica y Galván, 2003) y la técnica de incubación (NOM-004-SEMARNAT-2002) (ANEXO A6). La técnica tinción expresa que los huevos viables son impermeables al tinte orgánico, mientras que los huevos no viables son permeables sobre esa base, el colorante penetra dentro de los mismos haciendo que se tiñan de color azul. En la técnica de incubación la muestra debe incubarse durante 4 semanas a 26 ± 0.2 °C, posteriormente se debe observar en el microscopio; los huevos que presenten desarrollo larvario en su interior se consideran viables. El porcentaje de viabilidad así como el de inactivación se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ de viabilidad} = \frac{\text{No. de hAs viables}}{\text{No. total de hAs}} \times 100 \quad 2.3$$



$$\% \text{ de inactivation} = \frac{(\% \text{ de viabilidad})_{\text{inicial}} - (\% \text{ de viabilidad})_{\text{final}}}{(\% \text{ de viabilidad})_{\text{inicial}}} \times 100 \quad 2.4$$

2.6.1 Cinéticas de desinfección: determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de inactivación de hAs con el sistema EC–H₂O₂–luz solar

Las cinéticas se realizaron bajo las condiciones de máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Para estas pruebas se utilizaron dos concentraciones iniciales (10,000 y 20,000 hAs/L) con la finalidad de determinar el efecto de la concentración de hAs en el proceso de desinfección. Se recolectaron muestras en distintos intervalos de tiempo (30, 40, 60, 90 y 120 min) y se determinó el % de inactivación mediante la técnica de tinción con azul de tripán.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de la EC

La Tabla 3.1 muestra la composición química de elementos mayoritarios, en términos de óxidos, de la EC.

Tabla 3. 1 Composición química de la EC

Óxidos	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	PC
Contenido (%masa)	55.82	26.26	4.84	0.33	0.48	0.05	0.34	0.10	0.09	0.98	10.73
PC: pérdida por calcinación											

La EC está principalmente compuesta por Fe (55.82% FeO_x o 39% w/w Fe) y Si (26.26%). Ambos elementos son los principales componentes de la fase cristalina de hierro identificada por DRX, la fayalita, Fe₂SiO₄, (2θ a 25.07°, 31.66°, 34.07°, 34.99°, 51.38° y 51.52°) (Figura 3.1), la cual fue la fase de hierro-silicio dominante (~90%), de acuerdo al análisis por el método de Rietveld. Una segunda fase cristalina identificada fue la magnesioferrita, MgFe₂O₄. Estos resultados son consistentes con información publicada en la literatura (Gorai *et al.*, 2003; Mihailova *et al.*, 2011). Sin embargo, es conveniente mencionar que ninguno de los artículos identificados ha señalado la EC como catalizador ni como fotocatalizador tipo Fenton.

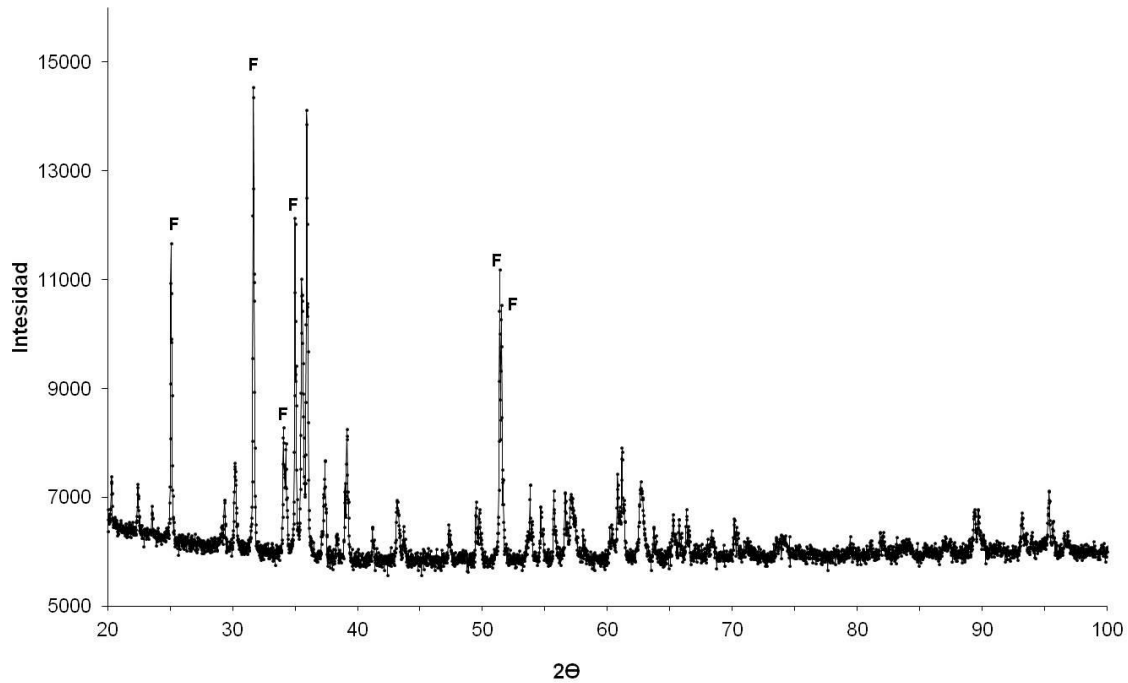


Figura 3. 1 Identificación de las fases cristalinas en la EC por DRX (F= fayalita)

La fayalita es un nesosilicato del grupo de los olivinos, cristaliza en el sistema rómbico y pertenece al grupo espacial Pbnm con fórmula general M_2SiO_4 (donde $M = Mg^{2+}$, Fe^{2+} , o Ca^{2+}). Este nesosilicato se constituye de una serie de cadenas lineales de tetraedros de SiO_4 unidos por cationes ocupando los espacios octaédricos (Figura 3.2). La posición de los iones Fe en la red cristalina es de particular interés ya que como se señaló en el marco teórico, algunos autores sugieren que la eficiencia de óxidos de hierro como la magnetita en procesos tipo Fenton se debe a la posición de los iones Fe en los sitios octaédricos. Los sitios octaédricos permiten la transición de Fe^{2+} a Fe^{3+} y viceversa, sin deformar la estructura; los sitios tetraédricos únicamente pueden ser ocupados por Fe^{2+} . Por otra parte Du *et al.*, (2011) mostraron que en la fayalita se pueden llevar a cabo las transiciones fácilmente debido a la transferencia de electrones entre los átomos.

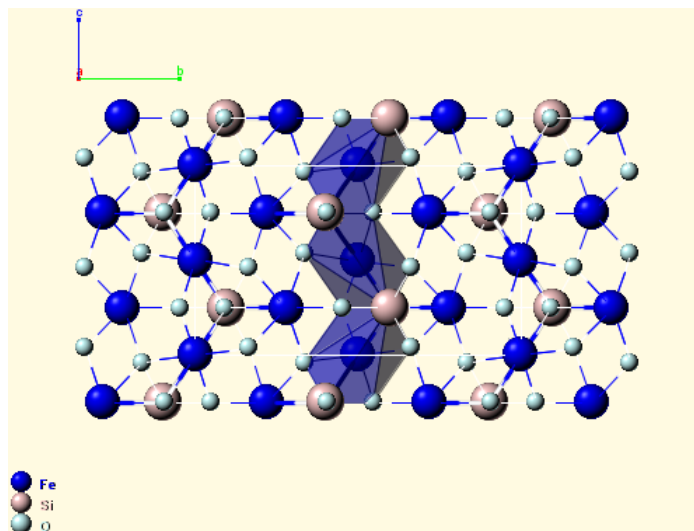


Figura 3. 2 Estructura cristalina de la fayalita. Tomado de <http://www.webmineral.com/>

En relación con el análisis textural de la EC, los resultados obtenidos de fisisorción de N₂ revelaron que las partículas de la EC poseen baja área superficial, a_s (Tabla 3.2). El valor de a_s es muy bajo en comparación con los datos que se reportan para otros catalizadores tipo Fenton; por ejemplo, el a_s para arcillas oscila en un intervalo de 40–480 m²/g y el de las zeolitas entre 160–880 m²/g. Sin embargo, los óxidos de hierro como catalizadores tipo Fenton han mostrado un buen desempeño, tales catalizadores presentan valores de a_s entre 3.39–27.52 m²/g, por lo que el buen desempeño del catalizador en los sistemas tipo Fenton no se rige únicamente por el valor del área superficial. Por otra parte, la Figura 3.3 muestra la isoterma de adsorción–desorción de EC; la cual sigue un comportamiento característico de sólidos no–porosos o de adsorbentes macroporosos: a bajas presiones relativas (P/P_0) la adsorción de N₂ no es significativa, posteriormente aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa.

Tabla 3. 2 Características texturales de la EC

Parámetro	Valor
Área BET (m ² /g)	0.7
Volumen total de poro (cm ³ /g) ^a	0.032
Volumen de microporos (cm ³ /g)	0.16
Diámetro de poro (nm)	18.6
<small>(Medido a $P/P_0 = 0.99$)</small>	

Aunque la muestra de EC exhibe un valor de diámetro de poro, que lo clasificaría como un material mesoporoso de acuerdo con la IUPAC, la total reversibilidad de la isoterma de adsorción–desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple para materiales no–porosos.

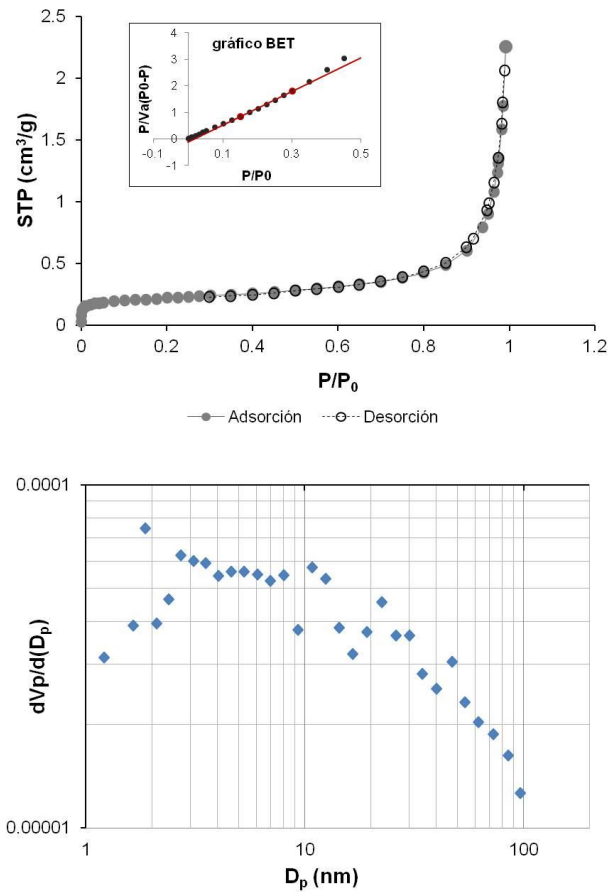


Figura 3. 3 Fisorción de N₂ y distribución de tamaño de poro en la EC

La morfología de EC comprende partículas irregulares de varios tamaños (68–300 μm) tal como se muestra en las micrografías tomadas por MEB (Figura 3.4). En las imágenes se puede apreciar que las partículas presentan baja rugosidad a la que puede asociarse la baja área superficial que presenta el material. Por otra parte, el EDS al igual que FRX muestra que los principales componentes en la EC son Fe, Si y O.

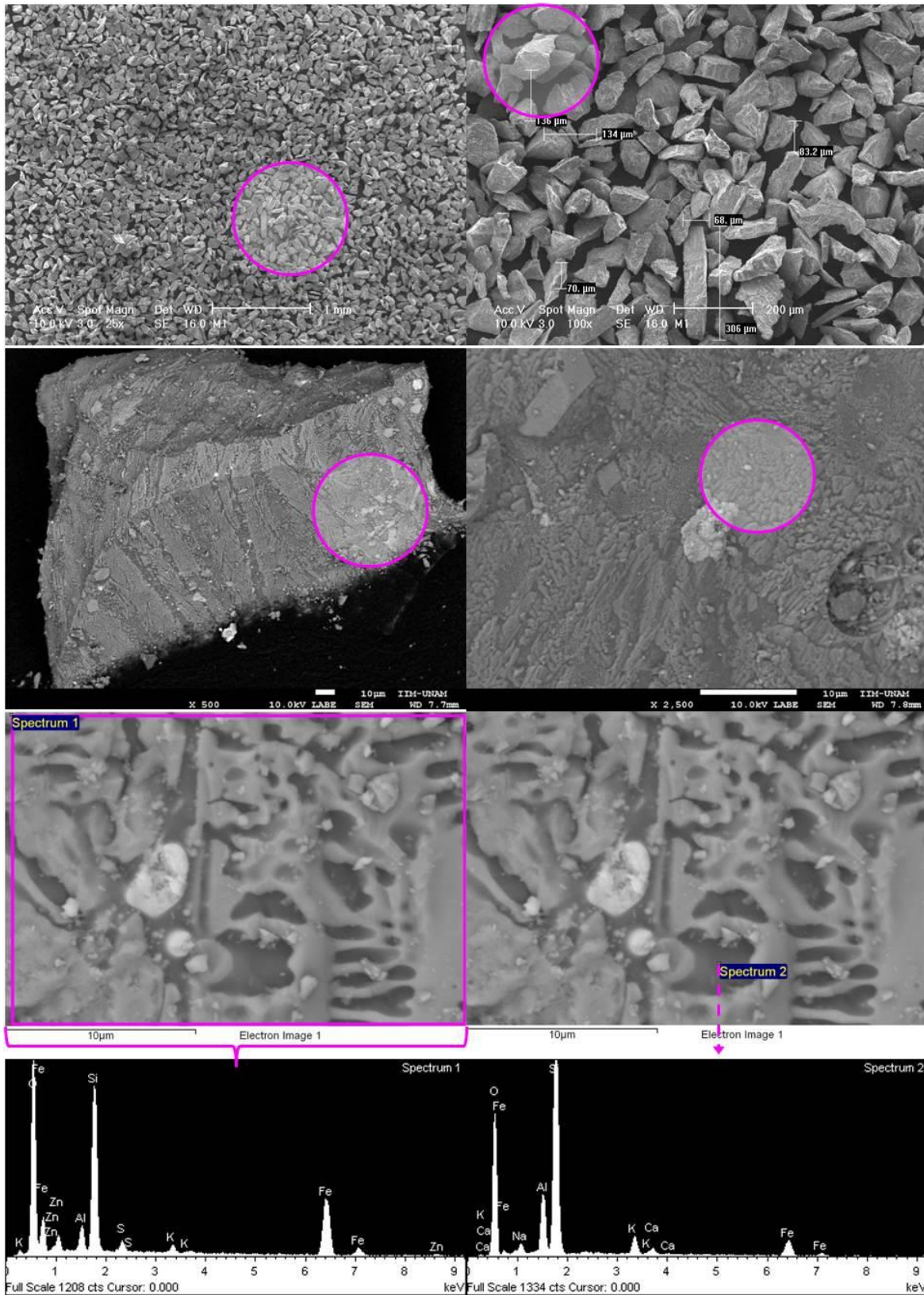
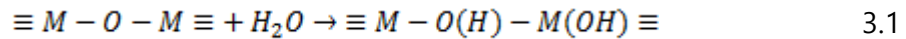


Figura 3. 4 Morfología de las partículas EC y los espectros correspondientes obtenidos por EDS

Cuando un sólido se encuentra en suspensión en agua, se carga eléctricamente. La carga es fundamental en la determinación de la mayor parte de su comportamiento; evidentemente el agua puede cambiar marcadamente el estado de la superficie de los óxidos, las interacciones de partícula-partícula, y otras propiedades de los óxidos en suspensión (Erdemoğlu y Sarıkaya, 2006; Gun'ko *et al.*, 2001)

El agua puede adsorberse disociativamente sobre la superficie seca de un óxido como se muestra en la siguiente ecuación:



Los tipos y concentraciones de hidroxilos superficiales, tales como $\equiv SiOH$, $\equiv Si(OH)_2$, $\equiv MOH$, $\equiv SiO(H)M\equiv$, $\equiv MO(H)M\equiv$ (donde M puede ser un átomo metálico como Ti, Al, Fe, Ge, Zr, etc., en óxidos binarios y terciarios basados en sílice) son responsables de las características de las interacciones de óxidos con el medio ambiente, la adsorción y fenómenos catalíticos, propiedades de dispersión, entre otros (Gun'ko *et al.*, 2001)

Las propiedades ácido-base de los grupos hidroxilo superficiales dependen del tipo de átomo metálico y el número de coordinación de los átomos de oxígeno; estas propiedades determinan la densidad de carga superficial, la conductividad y el comportamiento de las partículas en medio líquido tales como el potencial zeta (ζ), la distribución del tamaño de partícula, etc.

La Figura 3.5 muestra el perfil del ζ de la EC bajo diferentes valores de pH, en la que se observa que los valores de ζ son superiores a 25 mV, ya sea positivo o negativo, lo cual refiere a que son partículas de alta carga. El punto de carga cero (pH_{PZC}) se estimó en 4.8.

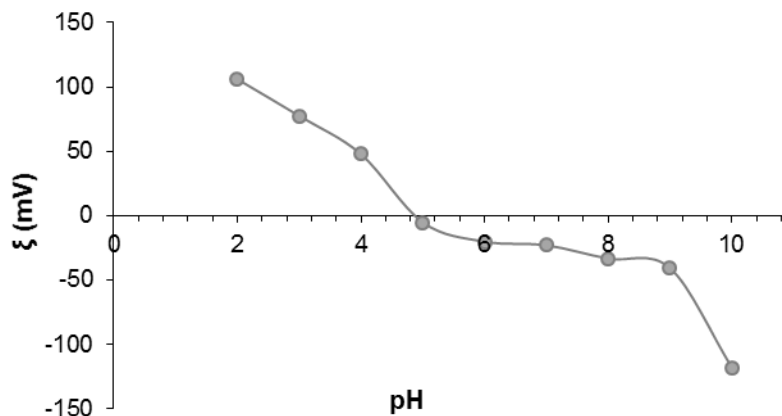
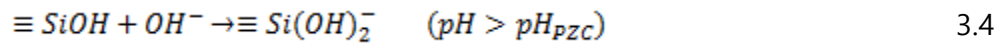
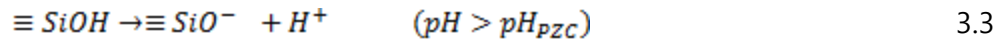
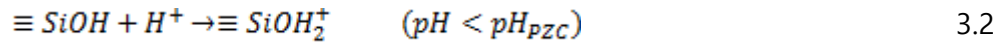


Figura 3. 5 Potencial Z de la EC en función del pH

Los grupos Si-OH de la fayalita (el principal componente de la escoria), se disocian o adsorben H^+ del medio en diferentes valores de pH. Tal como se muestra en las siguientes ecuaciones (Zheng *et al.*, 2012):



Las especies formadas en las ecuaciones 3.3 y 3.4 son de carga negativa o bien, sitios básicos, con los que el H_2O_2 puede formar complejos para posteriormente producir los radicales $\cdot OH$ en la superficie de la EC. Por lo que para llevar a cabo la reacción se decidió trabajar por encima del pH_{pZC} , preferentemente a $pH \geq 6$ ya que es a partir de este valor donde se observa que las partículas de EC comienzan a presentar alta densidad de carga ($\zeta > -25$ mV).

La Figura 3.6 muestra la gráfica Tauc empleada para determinar el valor de *band gap* de la muestra de EC por extrapolación (línea punteada).

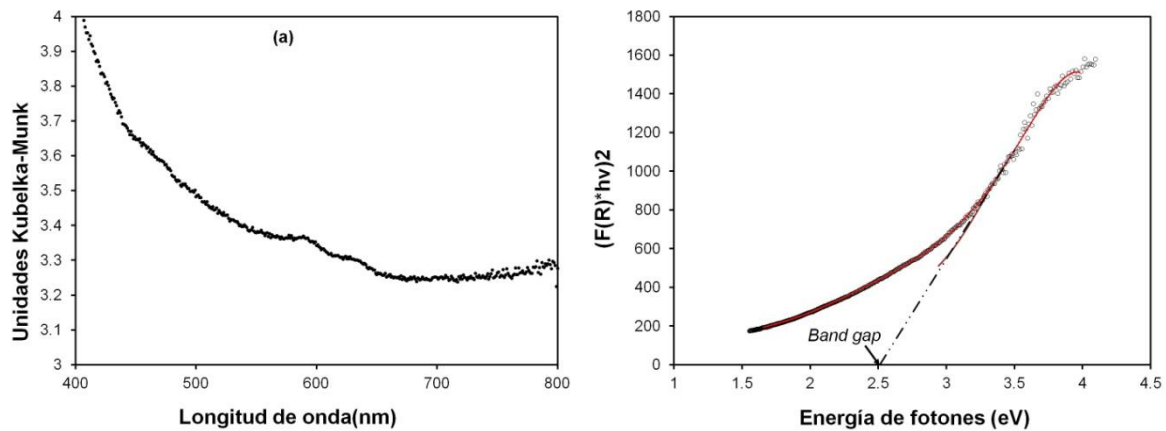


Figura 3. 6 (a) Absorbancia óptica de la muestra de EC. (b) Gráfica Tauc construida de la Figura 3.6a, la extrapolación de la región Tauc lineal a la abscisa estima el valor de *band gap* de la EC

El *band gap* medido EC fue $\sim 2.5 \pm 0.1$ eV, logrando la activación con $\lambda \leq 478$ nm (suponiendo que las transiciones ópticas indirectas se produjeron, $n = 2$). Por lo tanto, el material se puede foto-activar con la luz solar. Este valor de *band gap* representa una ventaja muy importante sobre óxido de titanio también llamado titania (el semiconductor más utilizado en el proceso fotocatalítico), ya que el valor de medido en la EC es menor que el reportado para el TiO_2 (3.2 eV, $\lambda \leq 387$ nm) (Foster *et al.*, 2011).

Aunque la titania es económica, no tóxica y estable bajo la mayoría de las condiciones ambientales, para su activación requiere de radiación UV-cercano ($\lambda \leq 387$ nm) la cual abarca tan sólo el 4% del espectro solar. Por otra parte, varias investigaciones se han llevado a cabo para extender la actividad fotocatalítica del TiO_2 a la región de la luz visible; por ejemplo, el dopaje con elementos no metálicos aniónicos, pero este tratamiento pueden ser caro y consumir tiempo. Así, los resultados sugieren que la EC podría funcionar potencialmente como un mejor fotocatalizador que el TiO_2 (Chong *et al.*, 2010).

3.2 Resultados de las pruebas exploratorias de actividad fotocatalítica de EC: dosimetría con AS

La Tabla 3.3 muestra las condiciones experimentales ensayadas en la matriz de diseño experimental y las concentraciones de radicales $\cdot\text{OH}$ medidos por dosimetría con AS.

Tabla 3. 3 Producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en las corridas realizadas en el diseño experimental ($n= 5$)

Exp.	Parámetros o factores						Respuesta
	pH	D _{escoria} (g/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	R _{AS/H₂O₂} (mg/mg)	I _s (W/m ²)	t _{rx} (min)	[$\cdot\text{OH}$] ($\mu\text{moles/L}$)
1	8	1	50	3	0	180	ND
2	6	1	50	3	500	180	12.46 (± 0.49)
3	6	1	100	3	0	60	5.95(± 0.22)
4	8	1	100	5	500	180	1.21(± 0.04)
5	8	0.5	100	3	0	180	ND
6	6	1	100	5	0	180	0.52(± 0.2)
7	6	1	50	5	500	60	0.95(± 0.04)
8	6	0.5	50	5	0	180	7.38(± 0.20)
9	6	0.5	50	3	0	60	3.78(± 0.18)
10	8	1	100	3	500	60	ND
11	8	1	50	5	0	60	ND
12	6	0.5	100	5	500	60	12.49(± 0.51)
13	8	0.5	100	5	0	60	ND
14	8	0.5	50	5	500	180	1.22(± 0.07)
15	8	0.5	50	3	500	60	ND
16	6	0.5	100	3	500	180	23.21(± 0.92)

D_{escoria}: dosis de escoria; [H₂O₂]₀ : concentración inicial de H₂O₂; R_{AS/H₂O₂}: relación másica AS/H₂O₂; I_s: intensidad de luz solar; t_{rx}: tiempo de reacción; [$\cdot\text{OH}$]: concentración de radicales $\cdot\text{OH}$; ND= no detectado

De manera general se observa que a pH= 8, con y en ausencia de luz, la producción de radicales es nula. La mayor producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (23 $\mu\text{mol/L}$) se observó en el experimento 16 (pH=6, D_{escoria}=0.5g/L, [H₂O₂]₀= 100 mg/L, R_{AS/H₂O₂}= 3, I_s= 500 W/m², t_{rx}= 180 min). El análisis estadístico de estos resultados se realizó con intervalo de confianza del 90% y con estos mismos resultados se elaboró el gráfico de Pareto (Figura 3.7). El gráfico

permite identificar fácilmente los parámetros o factores estadísticamente significativos. De forma individual, estos parámetros fueron: pH, irradiación y la dosis de EC; mientras que las interacciones significativas fueron: [(pH*irradiación) + (dosis de EC* concentración de H₂O₂) + (R_{AS/H₂O₂}*t_{rx})] y [(pH* dosis de EC) + (concentración de H₂O₂*irradiación)]

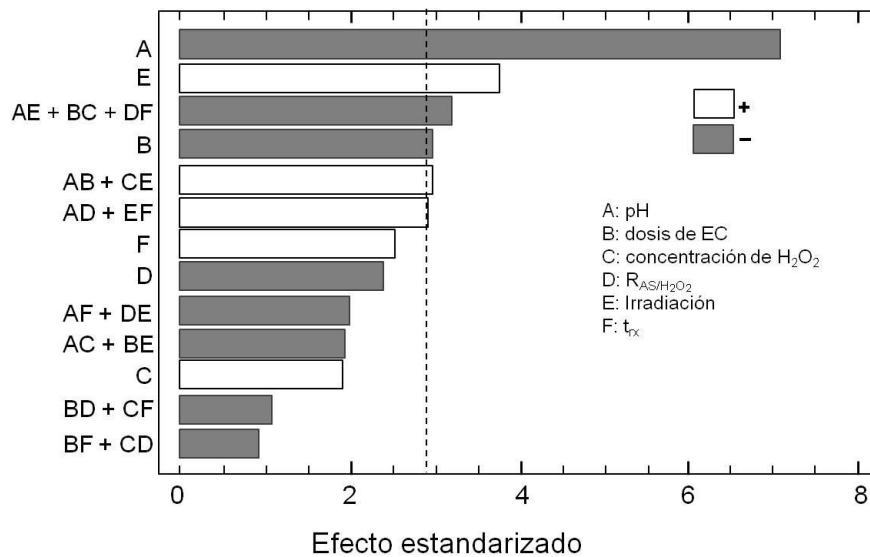


Figura 3. 7 Gráfico de Pareto para la producción de radicales •OH utilizando el sistema EC-H₂O₂-luz solar

De acuerdo con la interpretación del gráfico, a medida que se disminuye el pH hay una mayor producción de radicales •OH, lo anterior es congruente con lo reportado en la literatura para otro tipo de fotocatalizadores sólidos tipo Fenton. Sin embargo, en muchos de estos estudios al disminuir el pH, aumenta la cantidad de hierro lixiviado en solución; como consecuencia, el sistema se desempeña preferentemente como un sistema homogéneo. En el intervalo de pH analizado en esta etapa, la concentración de hierro lixiviado en todos los experimentos fue inferior a 1 mg/L garantizando así que el proceso se realiza en fase heterogénea.

Con base en el perfil de ζ , se esperaba un mejor desempeño de la EC como fotocatalizador heterogéneo a pH=8, ya que hay una densidad de carga ligeramente mayor a pH 8 respecto a pH 6 (-33.4 vs -20.2 mV, respectivamente) desde este punto de vista, el aumento de pH favorecería la formación de complejos entre la superficie de la EC y el H₂O₂ sin embargo, este hecho no ocurrió. La baja actividad de la EC a pH 8 puede atribuirse a la formación y precipitación de Fe(OH)₃ sobre la superficie de las partículas de EC, ya que este último proceso puede obstaculizar el proceso fotoFenton.

El segundo factor en orden de significancia fue la luz solar. Es evidente el efecto que este parámetro ejerce en el desempeño del proceso; en todos los experimentos irradiados, sin

importar el pH inicial, se detectó la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. A pesar de que en algunos ensayos en obscuridad a pH 6 se observó producción de radicales $\cdot\text{OH}$, en todos ellos la producción fue inferior ($< 32\%$) con respecto a la alcanzada en el experimento 13 el cual fue en el que se determinó la mayor concentración de radicales $\cdot\text{OH}$.

En relación a la dosis de EC, el gráfico de Pareto muestra que a mayor dosis, menor producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Al respecto, distintos estudios en la literatura con catalizadores tipo Fenton reportan que la eficiencia incrementa con el aumento de la dosis del catalizador, alcanza un valor umbral en el que la eficiencia es máxima y posteriormente decrece la eficiencia del sistema al aplicar dosis superiores al valor umbral. Este comportamiento es resultado del incremento de la turbiedad en la solución, con ello la penetración de la luz disminuye y consecuentemente la eficiencia de producción de radicales decrece (Kondru *et al.*, 2009; Bobu *et al.*, 2008). Debido a las características del diseño empleado (únicamente se evalúan dos niveles o valores de cada factor), en esta etapa de la experimentación no se estableció la dosis óptima del sistema EC–H₂O₂–luz solar. Para este fin, se llevó a cabo la optimización del proceso utilizando un diseño de experimentos estadístico central compuesto.

Finalmente, a pesar de que la $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ y el t_{rx} no fueron parámetros significativos, la interacción de ellos sí lo fue. Por lo que en la siguiente etapa, la optimización, fueron considerados.

3.3 Resultados de las pruebas de optimización de la actividad fotocatalítica de EC: dosimetría con AS

En la obscuridad ninguno de los elementos del sistema generó radicales $\cdot\text{OH}$. Para el caso de los blancos con luz, las Figuras 3.8 y 3.9 muestran los resultados obtenidos.

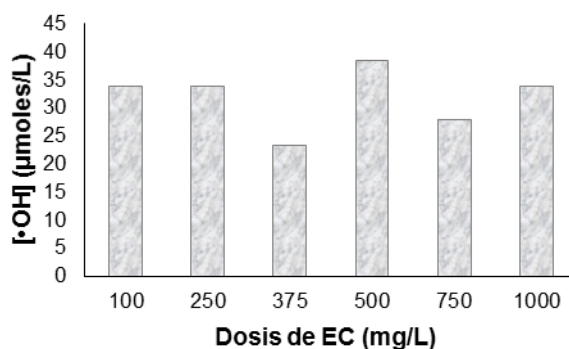


Figura 3. 8 Producción de radicales $\cdot\text{OH}$, blanco de EC (sin H₂O₂). [AS]= 300 mg/L, IIs= 500 W/m², pH= 6, t_{rx} = 120 min

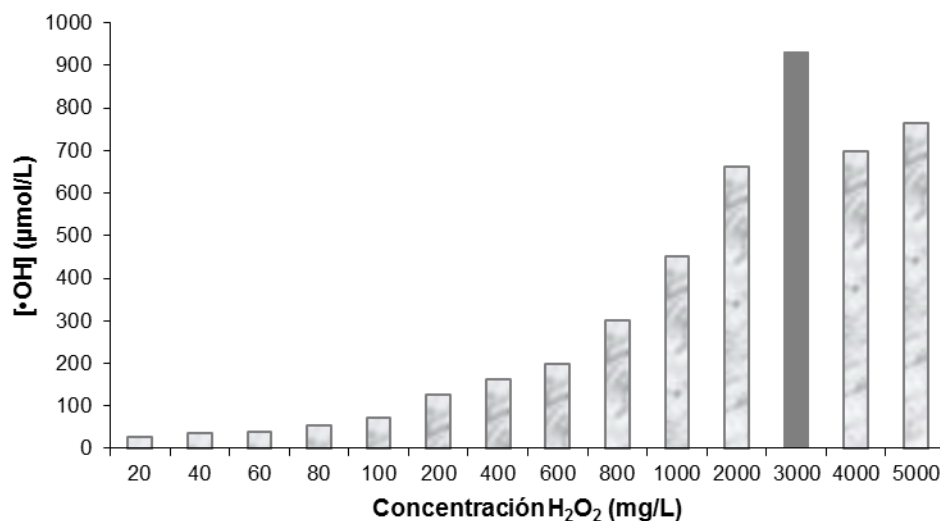
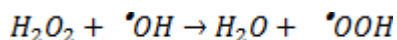


Figura 3. 9 Producción de radicales $\cdot\text{OH}$, blanco de H_2O_2 (sin EC). $[\text{AS}] = 300 \text{ mg/L}$, $I_{\text{S}} = 500 \text{ W/m}^2$, $t_{\text{rx}} = 120 \text{ min}$

En la Figura 3.8 se observa como la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, en ausencia de H_2O_2 no presenta ninguna correlación con respecto a la dosis de EC empleada en la reacción, aunque nuevamente observamos que la producción es mayor cuando utilizamos una dosis de 0.5 g/L. Por otra parte, tampoco se observó el comportamiento que se esperaba, es decir, que a medida que aumentara la dosis de EC aumentara la producción de $\cdot\text{OH}$ hasta alcanzar un valor "óptimo" en el que la producción de radicales fuera máxima y que por encima de esta "dosis óptima" la producción de radicales disminuyera abruptamente. Adicionalmente, cabe destacar que EC por sí sola provee de una concentración muy baja de radicales $\cdot\text{OH}$. Esto último representa una desventaja frente a la titania ya que en la titania la interacción del hueco (h^+_{vb}) con una molécula de agua o un ion hidróxido produce un radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y no requiere de la adición de un oxidante, como el H_2O_2 , para generar los radicales.

Caso contrario ocurre en el blanco de H_2O_2 , la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ está estrechamente relacionada con la concentración de H_2O_2 empleada; a medida que ésta incrementa, aumenta la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ mostrando un aumento casi exponencial hasta que se alcanza un valor máximo (930.02 $\mu\text{mol/L}$, con una dosis de 3,000mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$). Posteriormente, al incrementar el valor de la concentración de H_2O_2 se observa una disminución en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Este comportamiento se debe a que el exceso de H_2O_2 comienza a consumir una cantidad importante de radicales $\cdot\text{OH}$ generando radicales perhidroxilo ($\text{HO}_2\cdot$) lo cuales, como se señaló en el marco teórico, no

muestra el mismo poder oxidante de los radicales $\cdot\text{OH}$ y por lo tanto, no son capaces de formar los subproductos hidroxilados del AS.



Cabe señalar que también se realizó un blanco de fotólisis del AS en el que se determinó una capacidad máxima de producción de radicales de $\cdot\text{OH}$ 31.86 $\mu\text{moles/L}$

Tomando en cuenta estos resultados y las pruebas exploratorias se realizó la optimización. La Figura 3.10 muestra los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados en las pruebas de optimización. Al igual que en las pruebas preliminares la variable de respuesta fue la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ a los 20 min de reacción.

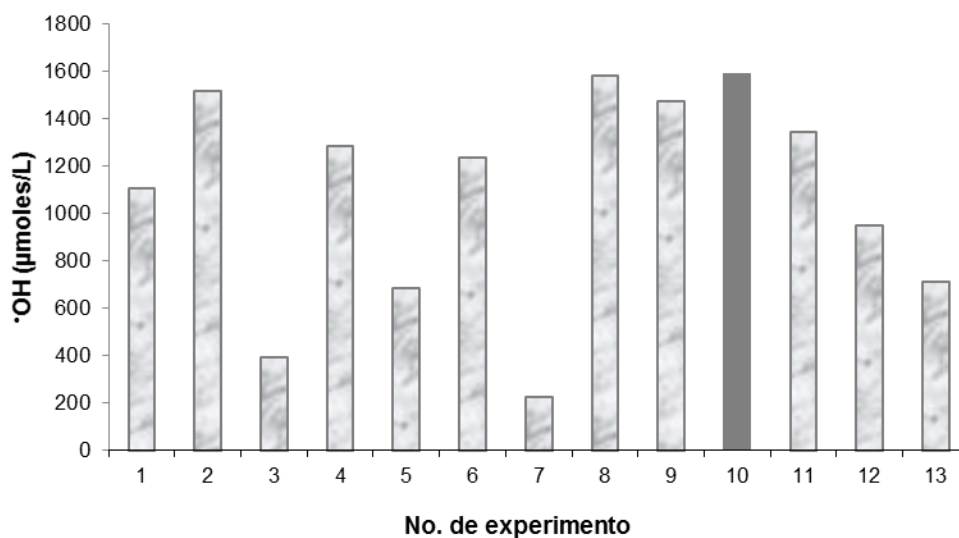


Figura 3. 10 Producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en los experimentos del diseño central compuesto utilizando el sistema tipo Fenton ($\text{EC}-\text{H}_2\text{O}_2$ -luz solar). $[\text{AS}] = 300 \text{ mg/L}$, $I_s = 500 \text{ W/m}^2$, $t_{rx} = 20 \text{ min}$

La máxima producción de radicales (1,592.20 $\mu\text{moles/L}$) se alcanzó bajo las condiciones experimentales del ensayo 10 (4.02 mg/L de EC, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2655 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$, $I_s = 500 \text{ W/m}^2$, $t_{rx} = 20 \text{ min}$). El análisis de varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos en estas pruebas se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3. 4 Análisis de varianza para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ a través del sistema EC-H₂O₂-luz solar

Factor	Suma de cuadrados	gl	Media de cuadrados	Valor de F	Valor P
A:Descoria	255562	1	255562	6.00	0.044
B: [H ₂ O ₂] ₀	1.09 x 10 ⁶	1	1.10 x 10 ⁶	25.84	0.0014
AA	285043	1	285043	6.70	0.036
AB	66139.0	1	66139	1.55	0.252
BB	503486	1	503486	11.83	0.010
Total error	297977	7	42568.1		
Total (corr.)	2.51 x 10 ⁶	12			

r² = 88.12 %

El estadístico R² indica que el modelo ajustado, describe el 88.12 % de la variabilidad en el proceso de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ para los datos experimentales. Con un 95% de confianza se determinó que la dosis de EC, la [H₂O₂]₀, la interacción (dosis de EC*dosis de EC escoria) así como la de ([H₂O₂]*[H₂O₂]), tienen efecto significativo sobre la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ utilizando el sistema EC-H₂O₂-luz solar. Estos resultados se corroboran al analizar el gráfico de Pareto presentado en la Figura 3.11, el cual representa cuáles y de qué forma cada uno de los factores y/o sus interacciones afectan el proceso de producción de radicales $\cdot\text{OH}$. De acuerdo con esta figura, la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ se incrementa cuando se aumenta tanto la dosis de EC así como la de H₂O₂.

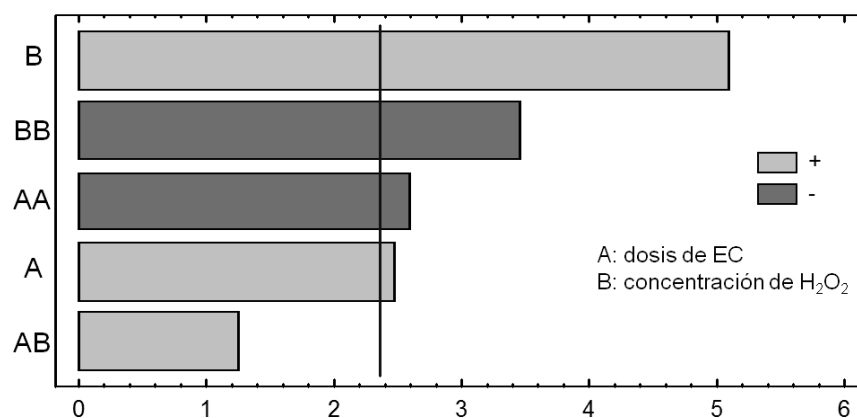


Figura 3. 11 Gráfico de Pareto para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ ($t_{rx} = 20$ min) a través del sistema EC-H₂O₂-luz solar

Por otra parte, la Figura 3.12 muestra el efecto de cada factor en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. En la que se puede apreciar que en ambos casos, a medida que aumenta su valor aumenta la producción de radicales, alcanzan un valor en el que la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ es máxima y superior a él la producción decrece.

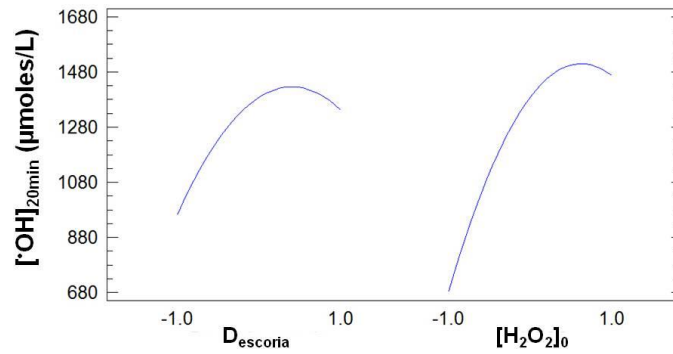


Figura 3. 12 Gráfico de los principales efectos en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ ($t_{rx} = 20$ min)

Cabe destacar que el sistema tipo Fenton produjo una cantidad mayor de radicales $\cdot\text{OH}$ en menor tiempo (1,592.20 $\mu\text{moles/L}$ en 20 min) que cualquiera de los componentes del sistema de manera individual; por ejemplo, el blanco de H_2O_2 alcanzó una producción de 930.02 $\mu\text{moles } \cdot\text{OH} / \text{L}$ usando 3,000 mg/L de H_2O_2 en 120 min de reacción.

La siguiente figura muestra la superficie de respuesta para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ con el sistema en estudio, en ella las regiones coloreadas representan una serie de combinaciones entre la dosis de EC y la $[\text{H}_2\text{O}_2]$, con los que se puede obtener la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ que se señala en cada región, que va desde 0 hasta 1,760 $\mu\text{mol/L}$.

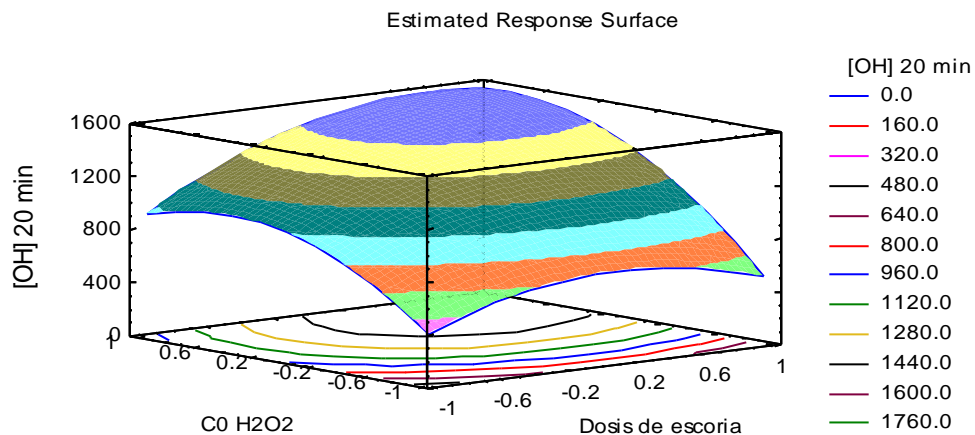


Figura 3. 13 Superficie de respuesta estimada para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante el sistema EC- H_2O_2 -luz solar. $[\text{AS}] = 300$ mg/L, $I_{ls} = 500$ W/m², $t_{rx} = 20$ min

La ecuación del modelo ajustado es:

$$[\cdot\text{OH}]_{20 \text{ min}} = 1388.55 + 188.25A + 390.53B - 235.13A^2 + 128.58AB - 312.50B^2$$

donde A representa la dosis de EC y B la $[H_2O_2]_0$

Con este modelo se calcularon las condiciones óptimas de sistema para la máxima producción de radicales $\cdot OH$ (Tabla 3.5). Dichas condiciones se verificaron experimentalmente.

Tabla 3. 5 Condiciones óptimas de operación del sistema EC–H₂O₂–luz solar para la máxima producción de radicales $\cdot OH$ ($t_{rx} = 20$ min)

Variable	Valor codificado	Valor real
A: Descoria (mg/L)	0.060	5,697.3
B: $[H_2O_2]_0$ (mg/L)	0.749	4,034.9
Producción de radicales $\cdot OH$ (μmoles/L)		
Teórica		1591.84
Experimental ($n=5$)		1,391.18 \pm 123.51

3.3.1 Cinéticas de producción de radicales

Una vez establecidas las condiciones óptimas para la máxima producción de radicales, se realizaron las cinéticas de producción de radicales $\cdot OH$ a fin de establecer los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción tipo Fenton (EC–H₂O₂–luz solar).

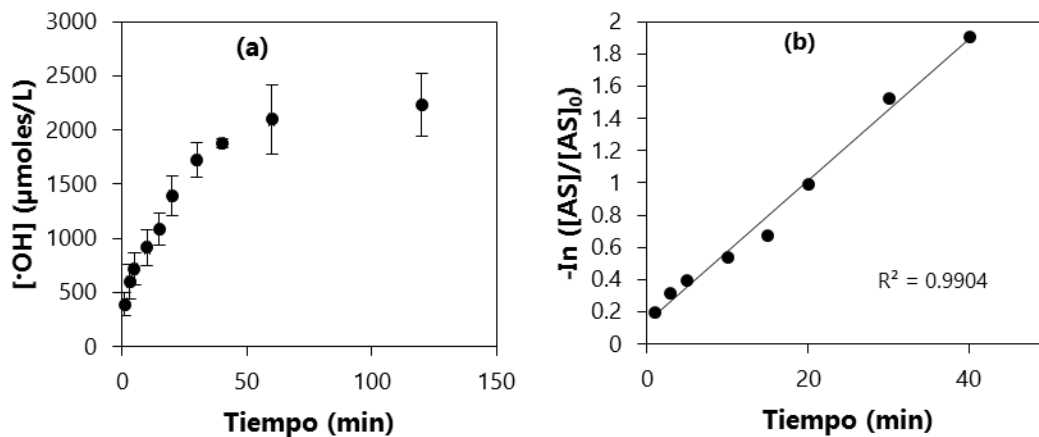


Figura 3. 14 (a) Cinética de producción de radicales $\cdot OH$ a través del sistema EC–H₂O₂–luz solar (Descoria= 5,697.3 mg/L; $[H_2O_2]_0 = 4,037.9$ mg/L; $[AS] = 300$ mg/L; $I_s = 500$ W/m²). (b) Ajuste de primer–orden de la descomposición de H₂O₂ utilizando dosimetría con AS

En la Figura 3.14a se observa que en los primeros 40 min de reacción se tiene la mayor velocidad de generación de radicales $\cdot OH$ posteriormente, comienza a disminuir; al cabo de 120 min no hay un aumento significativo en la producción de los mismos. Por otra parte, se observa que la activación del H₂O₂ sigue una cinética de pseudo–primer orden



(Ecuaciones 3.5 y 3.6). Los datos de la Figura 3.14a se ajustaron a una regresión lineal (coeficiente de correlación de 0.99), tal como se muestra en la Figura 3.14b. Lo anterior coincide con lo reportado en la literatura para catalizadores sintéticos y naturales (Huang *et al.*, 2001; Huang y Huang, *et al.*, 2008; Bac...

lo por
3.14b.
enton
, 2011;

$$-d[H_2O_2]/dt = k_{obs}[H_2O_2]$$

$$\ln([H_2O_2]/[H_2O_2]_0) = -k_{obs}t$$

$$k_{mas} = \frac{k_{obs}}{C_c}$$

Información
confidencial



$$a_{sm} = \frac{\text{área superficial del catalizador}}{\text{masa de catalizador}}$$

$$k_{sup} = \frac{k_{mas}}{a_{sm}}$$

Información
confidencial

C	1.1×10^{-2}	1.55×10^{-2}
---	----------------------	-----------------------

Información
confidencial





Información
confidencial

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}$$



$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Información

confidencial

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Información

confidencial

3.3.1.3 Estabilidad del catalizador

Como se mencionó, la estabilidad del fotocatalizador representa un aspecto muy importante para su aplicación práctica. La Figura 3.16 muestra los resultados de las pruebas de estabilidad en tres ciclos de reutilización de la EC.

Aspecto muy
interesante en

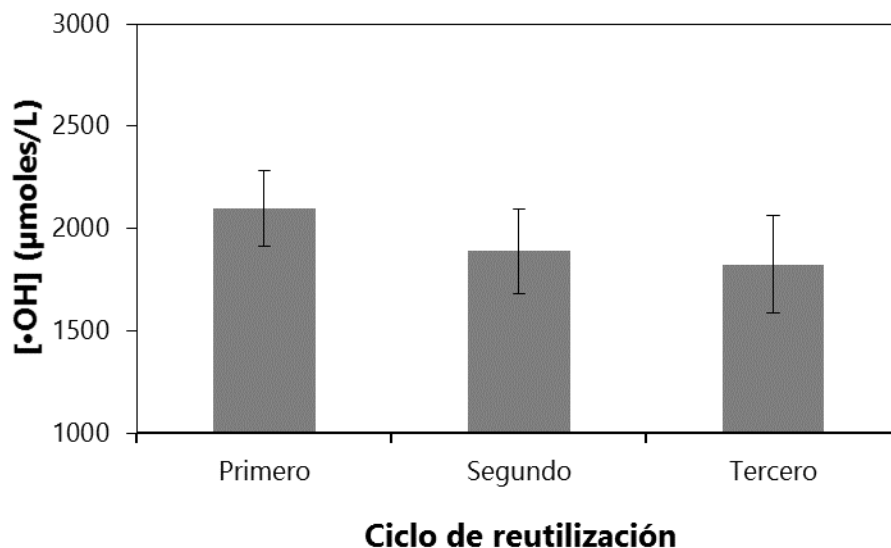


Figura 3. 16 Efecto de la reutilización de la EC como fotocatalizador en la descomposición de H_2O_2 . Descoria= 5,697.3 mg/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,037.9$ mg/L; $[\text{AS}] = 300$ mg/L; $I_{\text{ls}} = 500$ W/m²; $t_{\text{rx}} = 60$ min

Se observa que durante el segundo ciclo de reutilización de la EC, la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ disminuyó cerca del 10%. No obstante, a pesar de este decremento entre el primer y segundo ciclo, en el tercer ciclo la disminución en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ fue de tan sólo 3%. Por lo que la eficiencia del fotocatalizador es aún muy cercana a 90% en el tercer ciclo de reutilización. Frecuentemente el decremento en la producción se asocia a la lixiviación de hierro de la superficie del catalizador ya que esto conduce al decaimiento de los sitios de actividad catalítica. Esto último es considerado como la razón principal para la pérdida de la actividad catalítica (Zhang *et al.*, 2010). En el caso de la EC, la concentración de hierro lixiviado en la solución durante cada ciclo de reutilización fue ≤ 1 mg/L lo cual explica que la EC mantenga su actividad catalítica en los tres ciclos de reacción ensayados. En conclusión, no se observó una desactivación significativa de la EC en ciclos sucesivos de reutilización, lo que indica que la EC tiene una actividad fotocatalítica aceptable.

3.4 Mecanismo propuesto para la EC utilizada como catalizador tipo Fenton en el sistema EC– H_2O_2 –luz solar

De acuerdo con el mecanismo propuesto por Haber–Weiss (1934), el Fe^{2+} juega un papel importante en la activación de H_2O_2 para generar radicales $\cdot\text{OH}$. En los sistemas tipo Fenton heterogéneos, aunque las especies de hierro de alta valencia ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$) se pueden formar bajo condiciones alcalinas, la oxidación de contaminantes orgánicos es generalmente debido a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ (y otros especies radicales de

oxígeno ROS por sus siglas en inglés como el $O_2^{\cdot-}$ y HO_2^{\cdot}) en condiciones ácidas y neutras. Por lo tanto, es necesario establecer las principales especies de radicales que tienen una contribución importante en el sistema $EC-H_2O_2$ -luz solar a pH 6.

El ácido salicílico (AS) como dosímetro fue usado para detectar la generación de radicales $\cdot OH$. La Figura 3.17 muestra que además del pico del AS ($t_{retención} = 23$ min), se detectaron 2 picos más que corresponden a los subproductos hidroxilados 2,3-dHB ($t_{retención} = 9$ min) y 2,5-dHB ($t_{retención} = 6.6$ min).

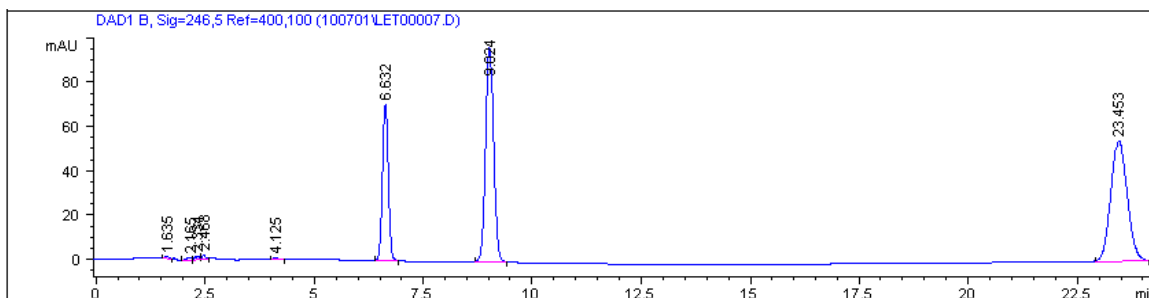


Figura 3. 17 Cromatograma típico del AS y las especies hidroxiladas obtenido de la pruebas de dosimetría utilizando el sistema $EC-H_2O_2$ -luz solar

A diferencia de los radicales $\cdot OH$, los radicales $O_2^{\cdot-}$ y HO_2^{\cdot} no tienen el suficiente poder oxidante para formar los subproductos hidroxilados del AS (Figura 3.18). Así, los resultados de dosimetría con AS indican que las principales especies de radicales formadas en el sistema $EC-H_2O_2$ -luz solar son los radicales $\cdot OH$.

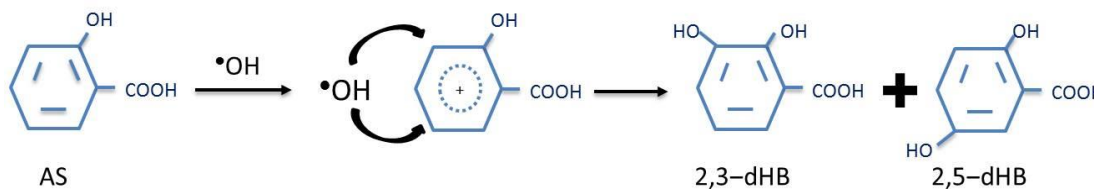


Figura 3. 18 Hidroxilación del AS (Arrojo *et al.*, 2007)

Con base en los resultados de la dosimetría con AS, los datos de las características de la EC y lo publicado en literatura para sistemas tipo Fenton heterogéneos, se propone el siguiente mecanismo de formación de radicales $\cdot OH$ utilizando el sistema $EC-H_2O_2$ -luz solar:

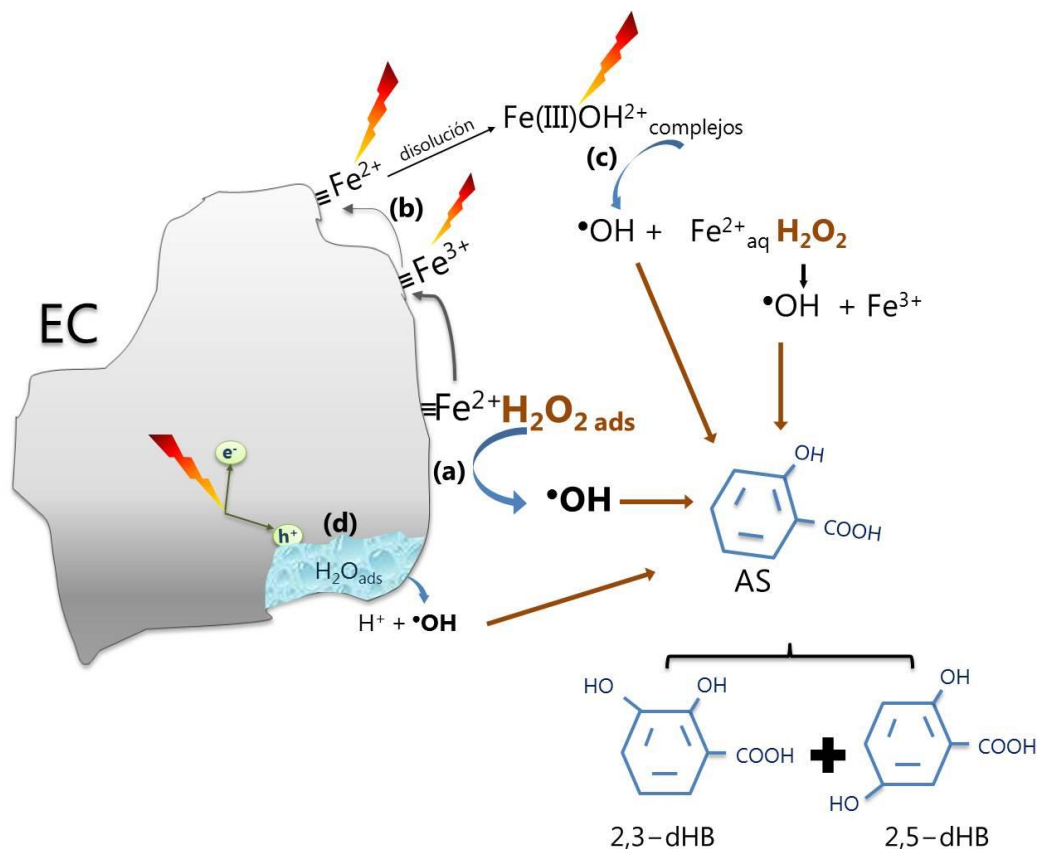


Figura 3. 19 Mecanismo propuesto para la activación de H_2O_2 mediante el sistema EC- H_2O_2 -luz solar

Como el Fe^{2+} en disolución en un sistema Fenton clásico, se puede asumir que el $\text{Fe}(\text{II})$ enlazado en la superficie de la EC (representado como $\equiv\text{Fe}^{2+}$) posee un potencial redox adecuado para inducir la activación del H_2O_2 . Así, la reacción en la superficie de la EC inicia en el sitio $\equiv\text{Fe}^{2+}$, en este sitio se lleva a cabo la descomposición de H_2O_2 en radicales $\cdot\text{OH}$ y la oxidación del sitio a $\equiv\text{Fe}^{3+}$ (Figura 3.19a). Los radicales $\cdot\text{OH}$, difundidos o cercanos a la superficie de la EC, reaccionan rápidamente con el AS y se generan los productos hidroxilados 2,3-dHB y 2,5-dHB. Debido a la irradiación de luz, el sitio $\equiv\text{Fe}^{3+}$ es fotorreducido a $\equiv\text{Fe}^{2+}$ (3.19b), favoreciendo la activación de H_2O_2 . Durante este proceso, también se puede formar un complejo superficial entre $\equiv\text{Fe}^{3+}$ y H_2O_2 . El complejo $\equiv\text{Fe}^{3+}\text{H}_2\text{O}_2$ se convierte en $\equiv\text{Fe}^{2+}$ y $\text{HO}_2\cdot$, el radical $\text{HO}_2\cdot$ generado puede posteriormente reaccionar con $\equiv\text{Fe}^{3+}$ para producir $\equiv\text{Fe}^{2+}$. Ya que la reducción de $\equiv\text{Fe}^{3+}$ a $\equiv\text{Fe}^{2+}$ ocurre muy lentamente su efecto sobre la totalidad del proceso de oxidación es limitado.

Simultáneamente, la luz induce la disolución reductiva de la partícula de escoria, el hierro en disolución forma acu-complejos fotosensibles que se rompen en radicales $\cdot\text{OH}$ y Fe^{2+}

(Figura 3.19c), aunque esto ocurre en menor medida dado que los valores de Fe lixiviado fueron siempre ≤ 1 mg/L.

Finalmente, basados en el valor del *band gap* medido para la EC (~ 2.5 eV), alternativamente podría llevarse a cabo el proceso fotocatalítico (Figura 3.19d). En el cual el agua adsorbida en la partícula de EC interacciona con el hueco (h^+) foto-generado para también producir radicales $\cdot\text{OH}$. No obstante, los blancos de reacción sin H_2O_2 (EC-luz solar), realizados en la etapa de optimización, mostraron que el aporte de radicales $\cdot\text{OH}$ al sistema vía proceso fotocatalítico no es significativo.

3.4 Resultados de las pruebas de inactivación de huevos *A. suum*

Finalmente, una vez definidas las condiciones operación del sistema EC- H_2O_2 -luz solar para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$, se realizaron las pruebas de inactivación de huevos de *A. suum* (hAs). Los resultados obtenidos se compararon con datos publicados en literatura por otros autores en los que se utilizaron sistemas tipo Fenton para la inactivación de hAs (Tabla 3.11).

Tabla 3. 11 Inactivación de huevos de áscaris por procesos tipo Fenton

Factor	Sistema Fenton homogéneo				Sistema Fenton heterogéneo		
	Luz UV ^{a, b}		Luz solar ^{c, d}		Obscuro ^{e, f}		Luz solar (en este estudio)
catalizador	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}	FeO_x/C	EC	EC
pH	2.3	3	3	3	7	3	6
Dosis de catalizador (mg/L)	484	7.99	558.5	279.25	172.5	180	5,697.3
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	48.4	178.8	9,520	2,380	61.6	1000	4,037.9
t_{rx} (min)	50	120	120	90	120	180	60
% de inactivación de hAs	86.2	79	99.99	49	72.15	88.86	89.8 \pm 3.2

FeO_x/C : nanocatalizador de óxido de hierro soportado en carbón

Referencias: (a) Ramirez-Zamora *et al.*, 2006; (b) García *et al.*, 2008 (c) Bandala *et al.*, 2011; (d) Guísar *et al.*, 2007; (e) Morales *et al.*, 2012; (f) Redondo-Camacho, 2010

Como se observa en la tabla anterior, hay una diferencia importante en las condiciones de operación en los sistemas ensayados para inactivar hAs. Lo anterior no sólo se debe al tipo de sistema Fenton empleado sino a la concentración y la viabilidad inicial de los hAs, lo cual no se reporta en todos los estudios. A pesar de ello, cabe señalar varios aspectos relevantes.

En primer lugar, el porcentaje de inactivación de hAs, utilizando el sistema fue EC-H₂O₂-luz solar, fue cercano al 90% dicho valor es muy cercano a lo reportado para sistemas homogéneos incluso, en algunos casos este porcentaje es superior. En segundo lugar, el tiempo de reacción requerido para alcanzar ese porcentaje de inactivación es de 60 min mientras que en los demás sistema oscila en 120 min. En este sentido, cabe señalar que se realizaron pruebas con el sistema EC-H₂O₂-luz solar durante 120 min de reacción. Sin embargo, una hora más de tratamiento sólo incrementó la inactivación hasta un 93%. Aunque debe considerarse que el aumento de radicales [•]OH tampoco fue significativo (6.5%) durante la segunda hora de tratamiento (de 2,096.48 a 2,232.64 μmoles/L).

Otra ventaja del sistema en estudio, es el pH en el que se desempeña ya que es muy cercano a pH neutro (pH= 6); a excepción del sistema estudiado por Morales *et al.* (2012), la mayoría de los sistemas operan a pH ácido con las ventajas inherentes que esto conlleva (generación de grandes cantidades de lodo, pérdida del catalizador). El sistema tipo Fenton estudiado por Morales *et al.* (2012), FeO_x/C-H₂O₂, muestra una alta eficiencia de inactivación de hAs sin el uso de la luz; misma que se atribuye a la presencia de las nanopartículas en la superficie del catalizador sintetizado. Aunque el % de inactivación con el sistema FeO_x/C-H₂O₂ se lleva a cabo a concentraciones bajas de reactivo de Fenton en comparación con las concentraciones utilizadas en el sistema EC/H₂O₂/luz solar, el costo de la EC debe ser tomado en cuenta como una ventaja sobre el de nanocatalizadores FeO_x/C, ya que este último involucra un alto costo de síntesis.

Aun cuando se emplea una alta concentración de H₂O₂ en el sistema para inactivar cerca del 90% de los hAs, esta concentración es menor a lo reportado por Bandala *et al.*, (2011) (2.3 veces menor) con la ventaja adicional de que la EC puede recuperarse y reutilizarse.

Capítulo 4. Conclusiones

En este estudio se determinó que las escorias del proceso de obtención del cobre, EC, pueden ser utilizadas como fotocatalizador heterogéneo en el POA Tipo Fenton basado en un sistema asistido con luz solar (EC–H₂O₂–luz solar), tanto en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ como en la inactivación de huevos de parásitos (*Ascaris suum*) a pH circumneutral.

De manera particular se concluyó lo siguiente:

- Con una alta concentración de Fe en su estructura (36% w/w o 90% como fayalita) y un valor de *band gap* de aproximadamente 2.5 ± 0.1 eV, la fase de fayalita presente en el EC posee características físico–químicas, y ópticas necesarias para el uso de este subproducto como un fotocatalizador, con aplicaciones potenciales para su uso en un POA Tipo Fenton asistido con luz solar a pH circumneutral (pH= 6). El alto contenido de Fe en el EC también sugiere que el hierro podría ser lixiviado si la EC se utiliza como una fuente de Fe en los sistemas de Fenton homogéneos a pH ácido.
- Los parámetros que ejercen influencia en el desempeño del sistema EC–H₂O₂–luz solar son: el pH, la irradiación de luz, la dosis de EC y la concentración inicial de H₂O₂. A través de la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) se determinó que las condiciones óptimas de operación, para la máxima producción de radicales, fueron las siguientes: dosis de EC: 5.7 g/L; [H₂O₂]₀ 4,035 mg/L; pH= 6; Irradiación de luz: 500 W/m². Bajo estas condiciones, el sistema alcanzó una producción de radicales $\cdot\text{OH}$ 1391.18 y 2,096.48 $\mu\text{moles/L}$ en 20 y 60 min de reacción, respectivamente.
- La cinética de reacción de la activación del H₂O₂ se ajustó a un modelo de pseudo–primer orden ($r^2= 0.9904$). El valor de la constante de velocidad, k_{obs} calculado para el sistema EC–H₂O₂–luz solar, operado bajo condiciones óptimas, fue de 0.0441 min^{-1} . Por otra parte, los resultados experimentales mostraron que la k_{obs} del sistema se rige por la velocidad de difusión del soluto hacia la superficie de la EC.
- Los ensayos de desinfección de agua (inactivación de hAs) con el POA TF fotoasistido con luz solar permitieron alcanzar porcentajes de inactivación cercanos al 90% bajo condiciones óptimas de operación. Por lo tanto, otros patógenos de importancia sanitaria y con una estructura bioquímica más sencilla que los hAs, tales como *E. coli* y *P. aeruginosa*, podrían ser inactivados con este sistema.
- El uso de un subproducto, como la EC, como fotocatalizador heterogéneo tipo Fenton proporciona un doble beneficio: (1) ofrece las ventajas de un catalizador



heterogéneo en procesos tipo Fenton, que incluyen recuperación y reutilización del catalizador, limitada pérdida de hierro y una baja generación de lodos y (2) provee una opción amigable al ambiente para el manejo y reúso de este residuo.

Recomendaciones

Para trabajos posteriores se recomienda:

- Evaluar el(los) proceso(s) de regeneración del fotocatalizador, EC, una vez agotado.
- Evaluar el efecto de la presencia de materia orgánica en el agua sobre la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ utilizando el sistema EC-H₂O₂-luz solar.
- Evaluar la eficiencia de inactivación de este sistema en otros patógenos de importancia sanitaria (por ejemplo, quiste de *Cryptosporidium*, huevos de *Taenia solium*, etc.).
- Evaluar el desempeño del sistema con agua residual real contaminada con hAs bajo condiciones óptimas de operación.

Referencias

Aleksić, M., Kušić, H., Koprivanac, N., Leszcynska, D. Božić, A. L. (2010) Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water —The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination* 257: 22–29.

Al–Jabri, K. S., Al–Saidy, A. H., Taha, R. (2011) Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete. *Constr. Build. Mater.* 25: 933–938.

Alp, İ., Deveci, H., Süngün, H. (2008) Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production. *J. Hazard. Mater.* 159: 390–395.

Alter, H. (2005). The composition and environmental hazard of copper slag in the context of the basal convention. *Resour. Conserv. Recy.* 43: 353–60.

Amahmid, O., Asmama, S., Bouhoum K. (1999) The effect of waste water reuse in irrigation on the contamination level of food crops by *Giardia* cysts and *Ascaris* eggs. *Int. J. Food Microbiol.* 49: 19–26.

Amoah, P., Drechsel, P., Abaidoo, R.C. (2005) Irrigated urban vegetable production in Ghana: Sources of pathogen contamination and health risk elimination. *Irrig. and Drain.* 54: S49–S61.

Amorim, C. C., Leão, M. M. D., Moreira, R. F. P. M., Fabris, J. D. Henriques, A. B. (2013) Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo–Fenton–like processes. *Chem. Eng. J.* 224: 59–66.

Ayano, T. Sakata, K. (2000) Durability of concrete with copper slag fine aggregate. In: *Proceedings of the fifth CANMET/ACI international conference on durability of concrete*, SP–192: 141–158.

Ayres, R. M., Stott, R., Mara, D. D., Lee, D. L. (1992) Wastewater reuse in agriculture and the risk of intestinal nematode infection. *Parasitol. Today* 8: 32–35.

Azabou, S., Najjar, W., Bouaziz, M., Ghorbel, A. Sayadi, S. (2010) A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques. *J. Hazard. Mater.* 183: 62–69.

Badawy, M. I., Wahaab, R.A., El–Kalliny, A.S. (2009). Fenton–biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 167: 567–574.

- Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy* 77: 445–459.
- Baldrian, P., Merhautova, V., Gabriel, J., Nerud, F., Stopka, P., Hruby, M., Benes, M.J. (2006) Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* 66: 258–264.
- Bandala, E. R., González, L., de la Hoz, F., Pelaez, M. A., Dionysiou, D. D., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., Sanchez, J. L. (2011) Application of azo dyes as dosimetric indicators for enhanced photocatalytic solar disinfection (ENPHOSODIS). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 218: 185–191.
- Banić, N., Abramović, B., Krstić, J., Šojić, D., Lončarević, D., Cherkezova–Zheleva, Z., Guzsvány, V. (2011) Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo–Fenton catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 107: 363–371.
- Barbusiński, K. (2005) Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent. *Pol. J. Environ. Stud.* 14: 11–16.
- Barbusiński, K., Filipek, K. (2001) Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Pol. J. Environ. Stud.* 10: 207–212.
- Barreiro, J. C., Capelato, M.D., Martin–Neto, L., Bruun Hansen, H.C. (2007) Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton–like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. *Water Res.* 41: 55–62.
- Bartley, J. P., Bennett, E. A., Darben, P. A. (1996) Structure of the Ascarosides from *Ascaris suum*. *J. Nat. Prod.* 59: 921–926.
- Barton, D. H. R. (1996) A radical reappraisal of Gif reactions. *Chem. Soc. Rev.* 25: 237–239.
- Baumgartner, E., Blesa, M. A., Maroto, A. J. G. (1982) Kinetics of the dissolution of magnetite in thioglycolic acid solutions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 78: 1649–1654.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo J. A. Rodriguez, J. J. (2008) An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83: 1323–1338.
- Baxendale, J.H., Magee, J. (1955) The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion. *Trans. Faraday Soc.* 51: 205–213.



- Ben Ayed, L., Schijven, J., Alouini, Z., Jemli, M., Sabbahi, S. (2009) Presence of parasitic protozoa and helminth in sewage and efficiency of sewage treatment in Tunisia. *Parasitol. Res.* 105: 393–406.
- Berney, M., Weilenmann, H. –U., Ihssen, J., Bassin, C., Egli, T. (2006) Specific growth rate determines the sensitivity of *Escherichia coli* to thermal, UVA, and solar disinfection. *Appl. Environ. Microbiol.* 72: 2586–2593.
- Betancourt, W. Q., Rose, J. B. (2004) Drinking water treatment processes for removal of *Cryptosporidium* and *Giardia*. *Vet. Parasitol.* 126: 219–234.
- Biswas, S., Satapathy, A. (2010) Use of copper slag in glass–epoxy composites for improved wear resistance. *Waste Manage. Res.* 28: 615–625.
- Blanco, J., Malato, S. (2001). Solar detoxification. <http://www.unesco.org/science/wsp/publications/solar.htm>
- Blanco, J., Malato, S., Fernández–Ibañez, P., Alarcón, D., Gernjak, W., Maldonado, M. I. (2009) Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 13: 1437–1445.
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Schulte–Hostede, S. (2008) Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 83: 15–23.
- Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauvé, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M., Kharoune, M. (2008) CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 7610–7616.
- Bossmann, S., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, J.M., Wörner, M. Braun, A.M. (1998) New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A* 102: 5542–5550.
- Box, G. E., Hunter, J. S., Hunter, W. G. (2008) Estadística para investigadores. Diseño, innovación y descubrimiento. Editorial Reverté.
- Boyle, M., Shiel, C., Fernández–Ibañez, P., Arias–Quiroz, G. B., Iriarte–Puña, M., Mercado, A., Ubomba–Jaswa, E., McGuigan, K.G. (2008) Bactericidal effect of solar water disinfection under real sunlight conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 74: 2997–3001.
- Bray, W. C., Gorin, M. H. (1932) Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *J. Am. Chem. Soc.* 54: 2124–2125.

- 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.
- Brindha, D., Nagan, S. (2011) Durability studies on copper slag admixed concrete. *Asian J. Civil Eng.* 12: 563–578.
- Brownell, S. A., Nelson, K. L. (2006) Inactivation of single-celled *Ascaris suum* eggs by lowpressure UV radiation. *Appl. Environ. Microbiol.* 72: 2178–2184.
- Brownell, S. A., Nelson, K. L. (2006) Inactivation of single-celled *Ascaris suum* eggs by Low-pressure UV radiation. *Appl. Environ. Microbiol.* 72: 2178–2184.
- Burch, J. D. Thomas, K. E. (1998) Water disinfection for developing countries and potential for solar thermal pasteurization. *Sol. Energy* 64: 87–97.
- Caballero, L., Whitehead, K.A., Allen, N.S. y. Verran, J. (2009) Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized TiO₂ using fluorescent light. *J. Photochem. Photobiol. A.* 202: 92–98.
- CANACERO-SEMARNAT. 2006.
<http://www.cmic.org/mnsectores/Agua/Semarnat/canacero/ESCORIAS2006.pdf>
- Catrinescu, C., Arsene, D., Apopei, A., Teodosiu, C. (2012) Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Appl. Clay Sci.* 58: 96–101.
- Catrinescu, C., Arsene, D., Teodosiu, C., (2011) Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. *Appl. Catal. B: Environ.* 101: 451–460.
- Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Miehé-Brendlé, J. Le Dred, R. (2003) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Res.* 37: 1154–1160.
- Centi, G., Perathoner, S. (2008) Catalysis by layered materials: A review. *Micropor. Mesopor. Mater.* 107: 3–15.
- Chan, K.H., Chu, W., (2005) Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. *J. Hazard. Mater.* 118: 227–237.
- Chen A., Ma X., Sun H. (2008) Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM5 zeolites. *J. Hazard. Mater.* 156: 568–575.



- Chen, J. Zhu, L. (2007) UV–Fenton discolouration and mineralization of Orange II over hydroxyl–Fe–pillared bentonite. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 188: 56–64.
- Chen, J., Zhu, L. (2006) Catalytic degradation of Orange II by UV–Fenton with hydroxyl–Fe–pillared bentonite in water. *Chemosphere* 65: 1249–1255.
- Chen, J., Zhu, L. (2006) Catalytic degradation of Orange II by UV–Fenton with hydroxyl–Fe–pillared bentonite in water. *Chemosphere* 65: 1249–1255.
- Chen, Q., Wu, P., Li, Y., Zhu, N., Dang Z. (2009) Heterogeneous photo–Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X–GN over iron–pillared montmorillonite under visible irradiation. *J. Hazard. Mater.* 168: 901–908.
- Cheng, M., Song, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J., Lin, J., Zhu, H. (2008) Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* 77: 355–363.
- Chiou, C. –S. (2007) Application of steel waste with UV/H₂O₂ to mineralize 2–naphthalenesulfonate in aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* 55: 110–116.
- Chiou, C. –S., Chang, C. –F., Chang, C. –T., Shie, J. –L., Chen, Y. –H. (2006) Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere* 62: 788–795.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44, 2997–3027.
- Chou, S., Huang, C. Huang, Y. –H. (1999) Effect of Fe²⁺ on catalytic oxidation in a fluidized bed reactor. *Chemosphere* 39: 1997–2006.
- Chou, S., Huang, C., Huang, Y. –H. (2001) Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported γ –FeOOH in a fluidized–bed reactor: Kinetic approach. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1247–1251.
- Cisneros, B. J. (2011) Safe Sanitation in low economic development areas in Treatise on Water Science. In: Wilderer (ed.) Elsevier Science; 1 edition Chapter 4 pp 147–200.
- CONAGUA 2011. Situación del subsector agua potable, alcantarillado y saneamiento.
- Costa, R. C. C., Moura, F. C. C., Ardisson, J. D., Fabris, J. D. Lago, R. M. (2008) Highly active heterogeneous Fenton–like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* 83: 131–139.

- Costa, R. C. C., Moura, F. C. C., Oliveira, P. E. F., Magalhães, F., Ardisson, J. D. Lago, R. M. (2010) Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI) *Chemosphere* 78: 1116–1120.
- Costa, R. C. C., Moura, Lelis M. F. F., Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Rios, R. R. V. A., Silva, C. N., Lago, R. M. (2006) Novel active heterogeneous Fenton systems based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *J. Hazard. Mater. B* 129: 131–139.
- Crowther, N., Larachi, F. (2003) Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation. *Appl. Catal. B: Environ.* 46: 293–305.
- Cuzzola, A., Bernini, M., Salvadori, P.A. (2002) A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H_2O_2 . *Appl. Catal. B: Environ.* 36: 231–237.
- Dantas, T.L.P., Mendonça, V.P., José, H. J., Rodrigues, A.E. Moreira R. F. P. M. (2006) Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$. *Chem. Eng. J.* 118: 77–82.
- Daud, N. K., Hameed, B. H. (2010) Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. *J. Hazard. Mater* 176: 938–944.
- Daude, N., Gout, C., Jouanin, C. (1977) Electronic band structure of titanium dioxide. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 15: 3229.
- Davenport, W.G.L., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. (2002) Extractive Metallurgy of Copper. Pergamon Press, Oxford.
- De Laat, J. Gallard, H. (1999) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.* 33: 2726–2732.
- De Silva, N.R., Brooker, S., Hotez, P.J., Montresor, A., Engels, D., Savioli, L. (2003) Soil-transmitted helminth infections: Updating the global picture. *Trends in Parasitology* 19: 547–551.
- De Victorica, J., Galvan, M. (2003) Preliminary testing of a rapid coupled methodology for quantification/viability determination of helminth eggs in raw and treated wastewater. *Water Res.* 37: 1278–1287.

Deng, J.H., Jiang, J.Y., Zhang, Y.Y., Lin, X.P., Du, C.M., Xiong, Y. (2008) FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II. *Appl. Catal. B: Environ.* 84: 468–473.

DOF 07-06-2013. Ley de aguas nacionales. Nueva ley publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1° de diciembre de 1992. Cámara de diputados del H. Congreso de la Unión. Secretaría General. Secretaría de Servicios Parlamentarios.

Dold, C., Holland, C. V. (2011) *Ascaris* and ascariasis. *Microbes Infect.* 13: 632–637.

Drechsel, P. Scott, C. A. Raschid-Sally, L., Redwood, M. Bahri, A. (2009) Wastewater irrigation and health: Assessing and mitigating risk in low-income countries. <http://hdl.handle.net/10625/41052>.

Du, M., Lu, G., Zhou, T., Hou, N., Zhang, Z., Wu, G., Zhang, Y. (2011) Experimental and theoretical study on properties of the fayalite mineral in coal ash. *Adv. Mater. Res.* 156–157: 1430–1443.

Duffy, E.F., Al-Touati, F., Kehoe, S.C., McLoughlin, O.A., Gill, L.W., Gernjak, W., Oller, I., Maldonado, M. I., Malato, S. Cassidy, R.H. Reed, R. H. y McGuigan, K.G. (2004) A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. *Sol. Energy* 77: 649–655.

Dükkancı, M., Gündüz, G., Yılmaz, S., Yaman, Y. C., Prikhod'ko, R. V., Stolyarova, I. V. (2010) Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.* 95: 270–278.

Dutta, B., Jana, S., Bhattacharjee, A., Gütllich, P., Iijima, S. -I., Koner, S. (2010) γ -Fe₂O₃ nanoparticle in NaY-zeolite matrix: Preparation, characterization, and heterogeneous catalytic epoxidation of olefins. *Inorg. Chim. Acta* 363: 696–704.

Eisenberg, G. M. (1943) Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chemis., Anal. Ed.* 15: 327–328.

Elmolla, E. S., Chaudhuri, M. (2009) Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 172: 1476–1481.

Elmolla, E. S., Chaudhuri, M. (2010) Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* 256: 43–47.



- Emami, F. Tehrani-Bagha, A. R., Gharanjig, K., Menger, F. M. (2010) Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. *Desalination* 257: 124–128.
- Ensink, J. H. J., Mahmood, T., Dalsgaard, A. (2007) Wastewater-irrigated vegetables: market handling versus irrigation water quality. *Trop. Med. Int. Health* 2: 2–7.
- Erdemoğlu, M., Sarikaya, M. (2006) Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. *J. Colloid Interface Sci.* 300: 795–804.
- Faust, B. C., Hoffmann, M. R. (1986) Photoinduced reductive dissolution of α -Fe₂O₃ by bisulfite. *Environ. Sci. Technol.* 20: 943–948.
- Feng, J., Hu, X., Yue, H. Y., Zhu, Y., Lu, G. Q. (2003) Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water Res.* 37: 3776–3784.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L. (2006) Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Res.* 40: 641–646.
- Feng, J., Wong, R. S. K., Hu, X., Yue, P. L. (2004) Discoloration and mineralization of Orange II by using Fe³⁺-doped TiO₂ and bentonite clay-based Fe nanocatalysts. *Catal. Today* 98: 441–446.
- Feng, W., Nansheng, D. (2000) Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere* 41: 1137–1147.
- Fenton, H.J.H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65: 899–910.
- Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I. A. (2008) Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 152: 128–139.
- Flores, Y., Flores, R., Gallegos, A. A. (2008) Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 184–191.
- Foster, H. A., Ditta, E. B., Varghese, S., Steele, A. (2011) Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 90: 1847–1868.

- Gajović, A., Silva, A. M. T., Segundo, R. A., Šturm, S., Jančar, B., Čeh, M. (2011) Tailoring the phase composition and morphology of Bi-doped goethite-hematite nanostructures and their catalytic activity in the degradation of an actual pesticide using a photo-Fenton-like process. *Appl. Catal. B: Environ.* 103: 351–361.
- Gallard, H., De Laat, J. (2000) Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res.* 34: 3107–3116.
- García-Fernández, I., Polo-López, M.I., Oller, I., Fernández-Ibáñez, P. (2012) Bacteria and fungi inactivation using Fe³⁺/sunlight, H₂O₂/sunlight and near neutral photo-Fenton: A comparative study. *Appl. Catal. B: Environ.* 121–122: 20–29.
- García-Montaño, J., Ruiz, N., Muñoz, I., Domènech, X., García-Hortal, J.A., Torrades, F., Peral, J. (2006) Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. *J. Hazard. Mater.* A138: 218–225.
- Garrido-Ramírez, E. G, Theng, B. K. G., Mora, M.I. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions –A review. *Appl. Clay Sci.* 47: 182–192.
- Georgi, A., Kopinke, F. –D. (2005) Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Appl. Catal. B: Environ.* 58: 9–18.
- Giordano, G., Perathoner, S., Centi, G., De Rosa, S., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A., Tagarelli, A., Tripicchio, F. (2007) Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts. *Catal. Today* 124: 240–246.
- Gokulakrishnan, N., Pandurangan, A., Sinha, P. K. (2009) Catalytic wet peroxide oxidation technique for the removal of decontaminating agents ethylenediaminetetraacetic acid and oxalic acid from aqueous solution using efficient fenton type Fe-MCM-41 mesoporous material. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 1556–1561.
- Goldberg, M. C., Cunningham, K. M., Weiner, E. R., (1993) Aquatic photolysis: photolytic redox reactions between goethite and adsorbed organic acids in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 73: 105–120.
- Gorai, B., Jana, R. K., Premchand (2003) Characteristics and utilization of copper slag —A review. *Resour. Conserv. Recy.* 39: 299–313.
- Gozzo, F. (2001) Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171: 1–22.



- Gulshan, F., Yanagida, S., Kameshima, Y., Isobe, T., Nakajima, A., Okada, K. (2010) Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution. *Water Res.* 44: 2876–2884.
- Gun'ko, V.M., Zarko, V.I., Leboda, R., Chibowski, E. (2001) Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. *Colloid Interface Sci.* 9: 1–112.
- Haas, C. H. (2004) Neural networks provide superior description of *Giardia lamblia* inactivation by free chlorine. *Water Res.* 38: 3449–3457.
- Hanna, K., Kone, T., Medjahdi, G. (2008) Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal. Commun.* 9: 955–959.
- Harris, D. C. (2007) Análisis químico. 3ra ed. Editorial Reverté.
- He, J., Ma, W., Song, W., Zhao, J., Qian, X., Zhang, S., Yu J.C. (2005) Photoreaction of aromatic compounds α -FeOOH/H₂O interface in the presence of H₂O₂: evidence for organic-goethite surface complex formation. *Water Res.* 39: 119–128.
- Helmy, S. M., El Rafie, S., Ghaly, M. Y. (2003) Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. *Desalination* 158: 331–339.
- Henández, A. H., Espejo, M. E. (2002) Mecánica de fracturas y análisis de fallas. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- Herney-Ramírez, Vicente, M. A., Madeira, L. M. (2010) Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. B: Environ.* 98: 10–26.
- Huang, H. -H., Lu, M. -C. Chen, J. -N. (2001) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Res.* 35: 2291–2299.
- Huang, H. -H., Lu, M. -C., Chen, J. -N. Lee, C. -T. (2003) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere* 51: 935–943.
- Huanosta-Gutiérrez, T. Dantas, R. F., Ramírez-Zamora, R. M., Esplugas, S. (2012) Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water. *J. Hazard. Mater.* 213–214: 325–330.
- Imlay, J.A. (2008) Cellular defenses against superoxide and hydrogen peroxide. *Annu. Rev. Biochem.* 77: 755–776.



- Imris, I., Sanchez, M., Achurra, G. (2004) Copper losses to slags obtained from the El Teniente process. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*. 177–182.
- Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A., Gil, A., (2009) Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res.* 43: 1313–1322.
- Jen, J. -F., Leu, M. -F., Yang, T. C. (1998) Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 796: 283–288.
- Ji, F., Li, C., Zhang, J., Deng, L. (2011) Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ catalyst. *J. Hazard. Mater.* 186: 1979–1984.
- Jiang, C., Gao, Z., Qu, H., Li, J., Wang, X., Li, P., Liu, H. (2013) A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe(III)/Fe(II) interconversion and the course of reactions. *J. Hazard. Mater.* 250–251: 76–81.
- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J. Jiang, J. (2010) A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. *J. Hazard. Mater.* 174: 813–817.
- Jiménez, B. (2005) Treatment technology and standards for agricultural wastewater reuse: a case study in Mexico. *Irrig. and Drain.* 54: S23–S33.
- Jiménez, B. (2003) Health risks in aquifer recharge with recycle water in State of the Art Report Health Risk in Aquifer Recharge Using Reclaimed Water. In: Aertgeerts R and Angelakis A (eds.) WHO Regional Office for Europe Chapter 3 pp. 54–172.
- Jiménez, B. (2007) Helminth ova removal from wastewater for agriculture and aquaculture reuse. *Water Sci. Technol.* 55: 485–493.
- Jiménez, B., Asano, T. (2008) Water reclamation and reuse around the world. In: *Water Reuse: An International Survey of Current Practice, Issues and Needs*. London: IWA Publishing.
- Juanicó, M., Milstein, A. (2004) Semi-intensive treatment plants for wastewater reuse in irrigation. *Water Sci. Technol.* 50: 55–60.
- Karunakaran, C., Abiramasundari, G., Gomathisankar, P., Manikandan, G., Anandi, V. (2010) Cu-doped TiO_2 nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light. *J. Colloid Interface Sci.* 352: 68–74.



- Kasiri M. B., Aleboyeh H., Aleboyeh A. (2008) Degradation of Acid Blue 74 using Fe–ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo–Fenton catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 84: 9–15
- Khanzadi, M., Behnood, A. (2009) Mechanical properties of high–strength concrete incorporating copper slag as coarse aggregate. *Constr. Build. Mater.* 23: 2183–2188.
- Kitis, M., Kaplan, S.S. (2007) Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron coated pumice particles. *Chemosphere* 68: 1846–1853.
- Kiyak, B., Ozer, A., Altundogan, S. H., Erdem, M., Tumen, F. (1999) Cr reduction in aqueous solution by using copper smelter slag. *Waste Manage.* 19: 333–338.
- Kondru, A. K., Kumar, P., Chand, S., (2009) Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 166: 342–347.
- Kong, S. –H., Watts, R. J., Choi, J. –H. (1998) Treatment of petroleum–contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere* 37: 1473–1482.
- Kung, K. –H. S., McBride, M. (1991) Bonding of chlorophenols on iron and aluminum oxides. *Environ. Sci. Technol.* 25: 702–709.
- Kušić, H., Koprivanac, N., Selanec, I. (2006) Fe–exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton–type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. *Chemosphere* 65: 65–73.
- Kwan, W.P., Voelker, B.M. (2002) Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1467–1476.
- Kwan, W.P., Voelker, B.M. (2003) Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral–catalyzed Fenton–like systems. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1150–1158.
- Kwan, W.P., Voelker, B.M. (2004) Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3425–3431.
- Lam, F. L. Y., Hu, X. (2007) A high performance bimetallic catalyst for photo–Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range. *Catal. Commun.* 8: 2125–2129



- Langford, C.H., Carey, J.H., 1975. The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the μ -dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. *Can. J. Chem.* 53: 2430–2435.
- Lapertot, M., Pulgarín, C., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Pérez-Estrada, L., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. (2006) Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.* 40: 1086–1094.
- Lee, C., Yoon, J., (2004) Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. *Chemosphere* 56: 923–924.
- Lee, J. -M., Kim, J. -H., Chang, Y. -Y., Chang, Y. - S. (2009) Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *J. Hazard. Mater.* 163: 222–230.
- Lee, S., Oh, J., Park, Y. (2006) Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (Modified iron oxide) and hydrogen peroxide. *Bull. Korean Chem. Soc.* 27: 489–494.
- Li, F. B., Li, X. Z., Liu, C. S., Liu, T. X. (2007a) Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisfenol A degradation. *J. Hazard. Mater.* 149: 199–207.
- Li, F., England, J., Que, L. J. (2010) Near-stoichiometric conversión of H_2O_2 to $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ at a nonheme iron (II) center. Insights into O—O bond cleavage step. *J. Am. Chem. Soc.* 132: 2134–2135.
- Li, Q., Xie, R., Li, Y. W., Mintz, E. A., Shang, J. K. (2007b) Enhanced visible-light induced photocatalytic disinfection of *E. coli* by carbon-sensitized nitrogen-doped titanium oxide. *Environ. Sci. Technol.* 41: 5050–5056.
- Li, Y. -S. (1999) The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol. *Waste Manage.* 19: 495–502.
- Lim, H., Lee, J., Jin, S., Kim, J., Yoon, J., Hyeon, T. (2006) Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica. *Chem. Commun.* : 463–468.
- Lin S., Gurol M. (1998) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1417–1423.



- Liotta, L. F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G., Librando V. (2009) Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Hazard. Mater.* 162: 588–606.
- Liou, M. –J., Lu, M. –C. (2008) Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* 151: 540–546.
- Liu, X., Tang, R., He, Q., Liao, X. Shi, B. (2010) Fe(III)–loaded collagen fiber as a heterogeneous catalyst for the photo–assisted decomposition of Malachite Green. *J. Hazard. Mater.* 174: 687–693.
- Lonnen, J., Kilvington, S., Kehoe, S. C., Al–Touati, F., McGuigan, K. G. (2005) Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Res.* 39: 877–883.
- Machado, A.E.D.H., Xavier, T.P., De Souza, D.R., De Miranda, J.A., Duarte, E.T.F.M., Ruggiero, R., De Oliveira, L., Sattler, C. (2004) Solar photo-fenton treatment of chip board production waste water. *Sol. Energy* 77: 583–589.
- Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S., Anandan S. (2008) Kinetic studies on visible light–assisted degradation of acid red 88 in presence of metal–ion coupled oxone reagent. *Appl. Catal. B: Environ.* 83: 8–14.
- Malato, S., Fernández–Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147: 1–59.
- Martínez, F., Calleja, G., Melero, J. A., Molina, R. (2007) Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo–Fenton oxidation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.* 70: 452–460.
- Matta, R., Hanna, K., Chiron, S. (2007) Fenton–like oxidation of 2,4,6–trinitrotoluene using different iron minerals. *Sci. Total Environ.* 385: 242–251.
- Matta, R., Hanna, K., Kone, T., Chiron, S. (2008) Oxidation of 2,4,6–trinitrotoluene in the presence of different iron–bearing minerals at neutral pH. *Chem. Eng. J.* 144: 453–458.
- Maya, C., Torner–Morales, F. J., Lucario, E. S., Hernández, E., Jiménez, B. (2012) Viability of six species of larval and non–larval helminth eggs for different conditions of temperature, pH and dryness. *Water Res.* 46: 4770–4782.



- Mazille, F., Schoettl, T., Klamerth, N., Malato, S., Pulgarin C. (2010) Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water Res.* 44: 3029–3038.
- McCullagh, C., Robertson, J. M. C., Bahnemann, D. W., Robertson, P. K. J. (2007) The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. *Res. Chem. Intermed.* 33: 359–375
- Mecozzi, R., Di Palma, L., Pilone, D., Cerboni, L. (2006) Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. *J. Hazard. Mater. B* 137: 886–892.
- Medina–Nolasco, Cecilia (2010) Aplicación de nanocatalizadores de hierro soportados en zeolita para la inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- Méndez–Hermida, F., Ares–Mazás, E., McGuigan, K. G., Boyle, M., Sichel, C., Fernández–Ibáñez, P. (2007) Disinfection of drinking water contaminated with *Cryptosporidium parvum* oocysts under natural sunlight and using the photocatalyst TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. B* 88: 105–111.
- Méndez–Hermida, F., Castro–Hermida, J. A., Ares–Mazás, E., Kehoe, S. C., McGuigan, K. G. (2005) Effect of batch–process solar disinfection on survival of *Cryptosporidium parvum* oocysts in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.* 71: 1653–1654.
- Mihailova, I., Ivanov, G., Mehandjiev, D. (2011) Catalytic activity in oxidation reactions of copper furnace slag and converter slag. *J. Univ. Chem. Technol Met. (Sofia)* 46: 143–150.
- Miller, C. M., Valentine, R. L. (1995) Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material. *Water Res.* 29: 2353–2329.
- Mills, A., Le Hunte, S. (1997) An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A* 108: 1–35.
- Mills, K. (2011) The estimation of slag properties. Short course. Southern African pyrometallurgyca 2011 International Conference. www.pyrometallurgy.co.za/Pyro2011/Papers/



Mobasher, B., Devaguptapu, R., Arino, A. M. (1996) Effect of copper slag on the hydration of blended cementitious mixtures. In: Proceedings of the ASCE materials engineering conference, 1677–86.

Moncayo–Lasso, A., Sanabria, J., Pulgarin, C., Benitez, N. (2009) Simultaneous *E. coli* inactivation and MON Oxidation in river water via Photo–Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water. *Chemosphere* 77: 296–300.

Moncayo–Lasso, A., Torres–Palma, R.A., Kiwi, J., Benítez, N., Pulgarin, C., (2008) Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo–Fenton reagent on structured silica surfaces. *Appl. Catal. B: Environ.* 84: 577–583.

Morales, A. A., Schouwenaars, R., Pfeiffer, H., Ramírez–Zamora, R. M. (2012) Inactivation of *Ascaris* eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeOx/C) synthesized by a novel hybrid production process. *Journal of Water and Health.* 3: 419–429.

Mosteo, R., Ormad, P., Mozas, E., Sarasa, J., Ovelleiro, J. L. (2006) Factorial experimental design of winery wastewater treatment by heterogeneous photo–Fenton process. *Water Res.* 40: 1561–1568.

Moura, W., Masuero, A., Dal Molin, D., Vilela, A. (1999) Concrete performance with admixtures of electrical steel slag and copper concerning mechanical properties. In: *Proceedings of the 2nd CANMET/ACI international conference on high–performance concrete*, SP–186, pp. 81–100.

MSTS. Making, Shapping and Treating of Steel, 2006

Muñoz, I., Rieradevall, J., Torrades, F., Peral, J., Domènech, X (2005) Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Sol. Energy* 79: 369–375.

Muthuvel, I., Swaminathan, M. (2008) Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of Acid Violet 7. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 92: 857–863.

Najjar, W., Azabou, S., Sayadi, S., Ghorbel A. (2007) Catalytic wet peroxide photo–oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part I. Reactivity of tyrosol over (Al–Fe) PILC. *Appl. Catal. B: Environ.* 74: 11–18.

Navntoft, C., Araujo, P., Litter, M. I., Apella, M. C., Fernández, D., Puchulu, M. E., Del Margarita, V. H., Blesa, M. A. (2007) Field tests of the solar water detoxification SOLWATER

reactor in Los Pereyra, Tucumán, Argentina *J. Sol. Energy Eng., Transactions of the ASME* 129: 127–134.

Ndounla, J., Spuhler, D., Kenfack, S., Wéthé, J., Pulgarin, C. (2013) Inactivation by solar photo-Fenton in pet bottles of wild enteric bacteria of natural well water: Absence of re-growth after one week of subsequent storage. *Appl. Catal. B: Environ.* 129: 309–317.

Neyens, E., Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98: 33–50.

Nie, Y., Hu, C., Zhou, L., Qu, J., Wei, Q., Wang, D. (2010) Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/Fe⁰ core-shell nanoparticles with UVA/H₂O₂. *J. Hazard. Mater.* 173: 474–479.

Nieuwenhuijsen, M. J., Toledano, M. B., Eaton, N. E., Fawell, J., Elliott, P. (2000) Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occup. Environ. Med.* 57: 73–85.

Noorjahan, M., Kumari, V. D., Subrahmanyam, M. Panda, L. (2005) Immobilized Fe(III)–HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 57, 291–298.

Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997. Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público.

Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002. Protección ambiental –lodos y biosólidos– especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

Nurmi, J., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J. C., Matson, D. W., Penn, R. L., Driessen, M. D. (2005) Characterization and properties of metallic iron nanoparticle: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1221–1230.

Orta De Velásquez, M. T., Martínez, J.L., Monje, I., Rojas, M. N. (2004) Destruction of helminth (*Ascaris suum*) eggs by ozone. *Ozone: Sci. Eng.* 26: 359–366.

Ortega-Gómez, E., Fernández-Ibáñez, P., Ballesteros Martín, M. M., Polo-López, M. I., Esteban García, B., Sánchez Pérez, J. A. (2012) Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. *Water Res.* 46: 6154–6162.

- Ortiz de la Plata, G. B., Alfano, O. M., Cassano, A. E. (2010) Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. *Appl. Catal. B: Environ.* 95, 14–25.
- Ortiz de la Plata, G. B., Alfano, O. M., Cassano, A. E. (2012) 2-chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 233, 53–59.
- Pardieck, D. L., Bouwer, E., Stone, T. (1992) Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of soils and aquifers: A review. *J. Contam. Hydrol.* 9: 221–242.
- Perathoner, S., Centi, G. (2005) Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. *Top. Catal.* 33: 207–224.
- Pereira, J. T., Costa, A.O., de Oliveira, Silva M. B., Schuchard, W., Osaki, S. C., de Castro, E.A., Paulino, R. C., Soccol, V. T. (2008) Comparing the efficacy of chlorine, chlorine dioxide, and ozone in the inactivation of *Cryptosporidium parvum* in water from Parana State, Southern Brazil. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 151:464–473.
- Perkins, M. J. (1996) A radical reappraisal of Gif reactions. *Chem. Soc. Rev.* 25:229–236.
- Petigara, B. R., Blough, N. V., Mignerey, A. C. (2002) Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environ. Sci. Technol.* 36: 639–645.
- Pham, A. L. –T., Lee, C., Doyle, F. M., Sedlak, D. L. (2009) A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. *Environ. Sci. Technol.* 43: 8930–8935.
- Pignatello, J. J. (1992) Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26: 944–951.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36: 1–84.
- Polo-López, M. I., García-Fernández, I., Velegraki, T., Katsoni, A., Oller, I., Mantzavinos, D., Fernández-Ibáñez, P. (2012) Mild solar photo-Fenton: An effective tool for the removal of *Fusarium* from simulated municipal effluents *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112: 545–554

Polo-López, M. I., Oller, I., Fernández-Ibáñez, P. (2013) Benefits of photo-Fenton at low concentrations for solar disinfection of distilled water. A case study: *Phytophthora capsici*. *Catal. Today* 209: 181–187.

Pupo Nogueira, R. F., Trovó, A. G., Da Silva, M. R. A., Villa, R. D., De Oliveira, M. C. (2007) Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova* 30: 400–408.

Qadir, M., Wichelns, D., Raschid-Sally, L., McCornick, P. G., Drechsel, P., Bahri, A., Minhas, P. S. (2010) The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agr. Water Manage.* 97: 561–568.

Qadir, M., Wichelns, D., Raschid-Sally, L., Singh, P. M., Drechsel, P., Bahri, A., McCornick P., (2007) Agricultural use of marginal-quality water—opportunities and challenges. *Water for Food, Water for Life Chapter 11* ed. David Molden, Earthscan, London and International Water Management Colombo: Institute.

Quilès, F., Bandler, J. Y., Capizzi-Banas, S. (2006) In situ characterisation of a microorganism surface by Raman microspectroscopy: The shell of *Ascaris* Eggs. *Anal. Bioanal. Chem.* 386: 249–255.

Ramírez-Zamora R., Galván M., Retama I., Rigas F., Duran-Moreno A. (2006) Viability reduction of parasites (*Ascaris* spp.) in water with photo-Fenton reaction via response surface methodology. *Water Practice Technology* 1: 1–8.

Redondo-Camacho V. (2010) Inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua utilizando escoria de cobre como catalizador en la reacción de Fenton. Tesis de licenciatura. Facultad de química, UNAM. México, D. F.

Rengifo-Herrera, J. A., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Castillo, N. C., Kiwi, J., Pulgarin, C. (2008) *Escherichia coli* inactivation by N, S co-doped commercial TiO₂ powders under UV and visible light. *Appl. Catal. B: Environ.* 84: 448–456.

Rengifo-Herrera, J. A., Pulgarin, C. (2010) Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase TiO₂ powders towards phenol oxidation and *E. coli* inactivation under simulated solar light irradiation. *Sol. Energy* 84: 37–43.

Resende, C., Cachim, P., Bastos, A. M. (2008) Copper slag mortar properties. *Mater. Sci. Forum* 587–588: 862–866.

- Rice E. W., Hoff J. C., Schaefer F. W. III (1982) Inactivation of Giardia cysts by chlorine. *Appl. Environ. Microbiol.* 43: 250–251.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., DeMarini, D. M. (2007) Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutat. Res.* 636: 178–242.
- Richardson, S. D., Thruston, A. D., Caughran, T. V., Chen, P. H., Collette, T. W., Floyd, T. L. (1999a) Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3368–3377.
- Richardson, S. D., Thruston, A. D., Caughran, T. V., Chen, P. H., Collette, T. W., Floyd, T. L. (1999b) Identification of new drinking water disinfection byproducts formed in the presence of bromide. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3378–3383.
- Rincón, A. –G., Pulgarin, C. (2006) Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Appl. Catal. B: Environ.* 63: 222–231.
- Rincón, A. –G., Pulgarin, C. (2007) Fe³⁺ and TiO₂ solar–light–assisted inactivation of *E. coli* at field scale. Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water. *Catal. Today* 122: 128–136.
- Rincón, A. G., Pulgarin, C., (2007) Fe³⁺ and TiO₂ solar–light–assisted inactivation of *E. coli* at field scale. Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water. *Catal. Today* 122: 128–136.
- Rivela, B., Moreira, M. T., Muñoz, I., Rieradevall, J., Feijoo, G (2006) Life cycle assessment of wood wastes: A case study of ephemeral architecture. *Sci. Total Environ.* 357: 1–11.
- Rodríguez, E., Fernández, G., Ledesma, B., Álvarez, P., Beltrán, F. J. (2009) Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids. *Appl. Catal. B: Environ.* 92: 240–249.
- Rodríguez–Chueca, J., Mosteo, R., Ormad, M. P. Ovelleiro, J. L. (2012) Factorial experimental design applied to *Escherichia coli* disinfection by Fenton and photo–Fenton processes. *Sol. Energy* 86: 3260–3267.
- Rodríguez–Gil, J. L., Catalá, M., González–Alfonso, S., Romo, R. M., 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: 381–388.

Ruseva, K., Kopinke, F. –D., Georgi, A. (2012) Nano–sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton–like reactions–Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *J. Hazard. Mater.* 241–242: 433–440.

Safarzadeh–Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R. (1996) The use of iron in advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxidation Technol.* 1: 18–26.

Sánchez de Rojas, M. I., Rivera, J., Frías, M., Marín, F. (2008) Use of recycled copper slag for blended cements. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83: 209–217.

Sánchez, Z. A. (2008) Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Hig. Sanid. Ambient.* 8: 280–290.

Schrank, S. G., Jose, H. J., Moreira, R. F. P. M., Schroder, H. F. (2005) Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* 60: 644–655.

Sciacca, F., Rengifo–Herrera, J. A., Wéthé, J., Pulgarin, C. (2011) Solar disinfection of wild *Salmonella sp.* in natural water with a 18 L CPC photoreactor: Detrimental effect of non-sterile storage of treated water. *Sol. Energy* 85: 1399–1408.

Sciacca, F., Rengifo–Herrera, J.A., Whété, J., Pulgarin, C. (2010) Dramatic enhancement of solar disinfection (SODIS) of wild *Salmonella sp.* in PET bottles by H₂O₂ addition on natural water of Burkina Faso containing dissolved iron. *Chemosphere* 78: 1186–1191.

Scott, M. E. (2008) *Ascaris lumbricoides*. A review of its epidemiology and relationship to other infections. *Ann Nestlé* 66: 7–22.

Serpone, N., Emeline, A. V. (2002) Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *Int. J. Photoenergy.* 4: 91–131.

SGM. Servicio Geológico Mexicano (2011) <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/>

Shah, S., Dzikovski, B., Shah, V. (2007) Development of a new approach for microbial decontamination of water using modified Fenton's reaction. *Environ. Pollut.* 148: 674–678.

Shahwan, T., Sirriah, S. A., Nairat, M., Boyaci, E., Eroğlu, A. E., Scott, T. B., Hallam, K. R. (2011) Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton–like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem. Eng. J.* 172: 258–266.



- Shi, C., Meyer, C., Behnood, A. (2008), Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resour. Conserv. Recy.* 52: 1115–1120.
- Shukla, P., Wang, S., Singh, K., Ang, H. M., Tadó M. O. (2010) Cobalt exchanged for zeolites for heterogeneous catalytic oxidation of phenol in the presence of peroxymonosulphate. *Appl. Catal. B. Environ.* 99: 163–169.
- Siedlecka, E. M., Wieckowska, A., Stepnowski, P. (2007) Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 147: 497–502.
- Song, Y. –L., Li, J. –T. (2009) Degradation of C.I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/H₂O₂ combining ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 16: 440–444.
- Soon, A. N., Hameed, B. H. (2011) Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo–assisted Fenton process. *Desalination* 269: 1–16.
- Spuhler, D., Rengifo–Herrera, J. A., Pulgarin, C. (2010) The effect of Fe²⁺, Fe³⁺ and the photo–Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K–12. *Appl. Catal. B: Environ.* 96: 126–141.
- Srinivasan, C., Somasundaram, N. (2003) Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO₂. *Curr. Sci.* 85: 1431–1438.
- Stien, J. L., Schwartzbrod, J. (1990) Experimental contamination of vegetables with helminth eggs. *Water Sci. Technol.* 22: 51–57.
- Sulzberger, B., Laubscher, H. (1995) Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light–induced dissolution. *Marine Chem.* 50: 103–115.
- Sun S., Lemley A. (2011) p–Nitrofenol degradation by a heterogeneous Fenton–like reaction on nano–magnetite: Process optimization, kinetics and degradation pathways. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 349: 71–79.
- Tekbaş, M., Yatmaz, H. C., Bektaş, N. (2008) Heterogeneous photo–Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Micropor. Mesopor. Mat.* 115: 594–602.
- Tixier, R., Devaguptapu, R., Mobasher, B. (1997) The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures. *Cem. Concr. Res.* 27: 1569–1580.



- Tsai, T., T. Kao, C. M. (2009) Treatment of petroleum–hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *J. Hazard. Mater.* 170: 466–472.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (2006) National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection by products rule: final rule. *Fed. Regist.* 71.
- Valcárcel, Y., Martínez, F., González–Alfonso, S., Segura, Y., Catalá, M., Molina, R., Montero–Rubio, J. C., Mastroianni, N., López de Alda, M., Postigo, C., Barceló, D. (2012) Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: Heterogeneous photo–Fenton process is effective in their degradation. *Environ. Int.* 41: 35–43.
- Valdés–Solís, T. P., Valle–Vigón, P., Álvarez, S., Marbán, G., Fuertes, A. B. (2007) Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst. *Catal. Commun.* 8: 2037–2042.
- Valentine, R. L., Wang, H. C. A. (1998) Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. *J. Environ. Eng.* 124: 31–38.
- Valkaj, K. M., Katovic, A., Zrnčević, S. (2007) Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM–5 catalyst. *J. Hazard. Mater.* 144: 663–667.
- Vilar, A., Eiroa, M., Kennes, C., Veiga, M. (2013) Optimization of the landfill leachate treatment by the Fenton process. *Water Environ. J.* 27: 120–126.
- Von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by–product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* 37: 1469–1487.
- Waite, T.D., Morel, F.M. (1984) Photoreductive dissolution of colloidal iron oxides in nature waters. *Environ. Sci. Technol.* 18: 860–868.
- Wang, J. –L., Xu, L. –J. (2011) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Crit. Rev. Environ. Sci. Techn.* 42: 251–325.
- Watts, R. J., Foget, M. K., Kong, S. –H., Teel, A. L. (1999) Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. *J. Hazard. Mater.* 69: 229–243.
- Wegelin, M., Canonica, S., Mechsner, K., Fleischmann, T., Pesaro, F., Metzler, A. (1994) Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *J. Water SRT–Aqua.* 43: 154–169.



- Wharton, D. (1980) Nematode egg–shells. *Parasitology* 81: 447–463.
- WHO (2006) Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. Vol. 2: Wastewater use in agriculture. Geneva: WHO.
- Wink, D. A., Nims, R. W., Desrosiers, M. F., Ford, P. C., Keefer, L. K. (1991) A kinetic investigation of intermediates formed during the Fenton reagent mediated degradation of *N*–nitrosodimethylamine: Evidence for an oxidative pathway not involving hydroxyl radical. *Chem. Res. Toxicol.* 4: 510–512.
- Wong, M. –S., Chu, W. –C., Sun, D. –S., Huang, H. –S., Chen, J. –H., Tsai, P. –J., Lin, N. –T., Yu, M. –S., Hsu, S. –F., Wang, S. L., Chang, H. –H. (2006) Visiblelight–induced bactericidal activity of a nitrogen–doped titanium photocatalyst against human pathogens. *Appl. Environ. Microbiol.* 72: 6111–6116.
- Wu, J. J., Muruganandhan, M., Yang, J. S., Lin, S. S. (2006) Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH. *Catal. Commun.* 7: 901–906.
- Wu, P., Xie, R., Imlay, J. A., Shang, J.K. (2009) Visible–light–induced photocatalytic inactivation of bacteria by composite photocatalysts of palladium oxide and nitrogen–doped titanium oxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 88: 576–581.
- Xing, Z. –P., Sun, D. –Z. (2009) Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *J. Hazard. Mater.* 168: 1264–1268.
- Xu L., Wang J. (2011) A heterogeneous Fenton–like system with nanoparticulate zero–valent iron for removal of 4–chloro–3–metil fenol. *J. Hazard. Mater.* 186: 256–264.
- Xu, H. –Y., Prasad, M., Liu, Y. (2009) Schorl: A novel catalyst in mineral–catalyzed Fenton–like system for dyeing wastewater discoloration. *J. Hazard. Mater.* 165: 1186–1192.
- Xue, X., Hanna, K., Despas, C., Wu, F., Deng, N. (2009) Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 311: 29–35.
- Yamamoto, N., Koga, N., Nagaoka, M. (2012) Ferryl–oxo species produced from Fenton’s reagent via a two–step pathway: minimum free–energy path analysis. *J. Phys. Chem. B* 116: 14178–14182.



- Yang, S., He, H., Wu, D., Chen, D., Liang, X., Qin, Z., Fan, M., Zhu, J., Yuan, P. (2009) Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.78$) at neutral pH values. *Appl. Catal. B: Environ.* 89: 527–535.
- Yang, Z., Lin, Q., Xia, J., He, Y., Liao, G., Ke, Y. (2013) Preparation and crystallization of glass–ceramics derived from iron–rich copper slag. *J. Alloys Compd.* 574: 354–360.
- Yaping, Z., Jiangyong, H., Hongbin, C. (2010) Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo–Fenton catalyst $\beta\text{-FeOOH/resin}$. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 212: 94–100.
- Yip, A. C. –K. Lam, F. L. –Y., Hu, X. (2007) Novel bimetallic catalyst for the photo–assisted degradation of acid black 1 over a broad range of pH. *Chem. Eng. Sci.* 62: 5150–5153.
- Yip, A. C.–K., Leung–Yuk Lam, F., Hu, X. (2007) Novel bimetallic catalyst for the photo–assisted degradation of Acid Black 1 over a broad range of pH. *Chem. Eng. Sci.* 62: 5150–5153.
- Yoon, J., Lee Y., Kim, S. (2001) Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 44: 15–21.
- Yu, J. C., Ho, W., Yu, J., Yip, H., Wong, P. K., Zhao, J. (2005) Efficient visible–lightinduced photocatalytic disinfection on sulfur–doped nanocrystalline titania. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1175–1179.
- Yuranova, T., Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D., Kiwi, J. (2006) Self–cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ coating. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244: 160–167.
- Zain, M. F. M., Islam, M. N., Radin, S. S., Yap, S. G. (2004) Cement–based solidification for the safe disposal of blasted copper slag. *Cem. Concr. Compos.* 26: 845–51.
- Zelmanov, G., Semiat, R. (2008) Iron (3) oxide–based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water Res.* 42: 492–498.
- Zhang, Q., Jiang, W. –F., Wang, H. –L., Chen, M. –D. (2010) Oxidative degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) utilizing hydrogen peroxide and solar light over a Al_2O_3 –supported Fe(III)–5–sulfosalicylic acid (ssal) catalyst. *J. Hazard. Mater.* 176: 1058–1064.
- Zheng, O., Yu, Z. –Y., Wan, N. –H. (2012) The interaction of gemini surfactants $\text{C}_{12}\text{-S-C}_{12}\cdot 2\text{Br}$ with aqueous suspension of fumed silica. *Energy Procedia* 16: 1211–1219.

ANEXO A1. Aplicaciones del proceso fotoFenton

Los procesos fotoFenton heterogéneos (fFh) se aplican ampliamente en la oxidación de los colorantes. A escala mundial, se fabrican más de 0.7 millones de toneladas de colorantes sintéticos orgánicos anualmente de los cuales aproximadamente 20% se descargan directamente sin ningún tratamiento. Por lo tanto, la decoloración y reducción de toxicidad de efluentes de colorantes orgánicos han tomado una significancia ambiental cada vez más importante en los últimos años. En particular, los colorantes azoicos son difíciles de degradar por métodos convencionales, son incluso no biodegradables o tóxicos para los microorganismos utilizados en las unidades biológicas. Los estudios mencionados en la Tabla A2.1 muestran que los procesos fFh podrían proporcionar una solución para este tipo de contaminantes. En muchos de estos estudios se logró cerca del 100 por ciento de la decoloración, aunque, la mineralización completa no se alcanza en todos los casos.

Los fenoles se han convertido en los contaminantes más abundantes en las aguas residuales industriales, debido a su amplia utilización en varias industrias (por ejemplo, resinas, colorantes, productos farmacéuticos, perfumes, pesticidas, agentes de bronceado, disolventes o aceites lubricantes). Como los colorantes, los tratamientos convencionales para su eliminación no son eficientes. Por esta razón, han sido el foco de atención por varios investigadores. Además, el fenol aparece en la clase 2 de riesgo para el agua en varios países de la Unión Europea. En Estados Unidos, la máxima concentración de fenol en el agua potable es de 0.5 mg/L. Los procesos fFh han demostrado ser un método de tratamiento prometedor y atractivo para la destrucción efectiva de los fenoles.

Estos sistemas también se han evaluado en la degradación de productos farmacéuticos. Debido a su continuo uso en la medicina humana y veterinaria, el impacto ambiental de estas sustancias representa un grave problema para la salud pública a causa de su potencial para migrar en el medio ambiente. La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para eliminar por completo la mayoría de los productos farmacéuticos, y por lo tanto se liberan en cuerpos de agua receptores.

Otros compuestos que se refieren en la Tabla A2.1 son los pesticidas. Los cuales, dependiendo su uso, se dividen en: herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas, roenticidas, y microbicidas. Se han utilizado ampliamente en los sectores agrícolas y no agrícolas y los residuos a menudo se encuentran en aguas superficiales y subterráneas. Muchas investigaciones utilizan POA para eliminar los pesticidas de las aguas residuales debido a que son difíciles de eliminar por un proceso de tratamiento convencional de aguas residuales.

Tabla A1. 1 Ejemplos de estudios de degradación de sustancias orgánicas y efluentes reales utilizando sistemas foto-Fenton heterogéneos

Tipo de contaminante	Catalizador Fenton	tipo	Proceso	Desempeño	Referencia
Tintes y/o colorantes	Naranja II	Fe-B (nanocomposito)	FotoFenton (UVC)	100% D en 30min; 100% M en 120 min	Feng <i>et al</i> , 2004
	Amarillo Ácido 11	H-Fe-P-B	FotoFenton (UVA)	98% D en 120; min 65% M en 120 min	Chen y Zhu, 2007
	Naranja brillante X-GN	Fe/Mt	UV-Fenton	98.6% D en 140 min; 52.9% M en 140 min	Chen <i>et al</i> , 2009
	Naranja II	FeCu/MCM-41	FotoFenton (UVC)	78%-93% M en 120 min	Lam y Hu, 2007
	Azul Ácido 74	Fe-ZSM5 (zeolita sintética)	fotoFenton (UVC)	>99% D en 10 min; 57.1% M en 120 min	Kasiri <i>et al</i> , 2008
	Violeta Ácido 7	Fe-Al ₂ O ₃ (grado comercial)	(grado Solar-Fenton)	70% D en 60 min; 45% M en 60 min	Muthuvel y Swaminathan, 2008
Sustancias fenolicas	Fenol	Fe ²⁺ /ZSM5	FotoFenton	97% M en 60 min	Kušić <i>et al</i> , 2006
	Fenol	Fe-HY	FotoFenton	100% M en 60 min	Noorjahn <i>et al</i> , 2005
	Fenol	Fe-Lap-RD	FotoFenton (UVC)	100% C en 5 min	Iurascu <i>et al</i> , 2009
	2-CP	FeOOH	FotoFenton (UVC)	88.5% C en 6 h; 73.1% M en 3h	Ortiz de la Plata <i>et al</i> , 2010
	2-CP	ZVI (nano-partículas)	FotoFenton (UVC)	75% C en 3 h; 15% M en 3h	Ortiz de la Plata <i>et al</i> , 2012
	4-CP	Al-Fe PILC	FotoFenton (UVA)	100% C en 2 h	Catrinescu <i>et al</i> , 2012
	Tirosol	Al-Fe PILC	FotoFenton (UVA)	100% C en 24h; 100M en 24 h	Najjar <i>et al</i> , 2007
Productos farmacéuticos	Ciprofloxacina	Fe-Lap-RD (nanocomposito)	UV-Fenton	100% C en 30 min; 57% M en 30 min	Bobu <i>et al</i> , 2008
	Productos farmacéuticos en agua de río	Fe ₂ O ₃ /SBA-15	FotoFenton (UVC)	~70% M	Rodríguez-Gil <i>et al</i> , 2010
	Drogas y metabolitos en agua superficial	Fe ₂ O ₃ /SBA-15	FotoFenton (UVC)	37 to 91% C 9 to 71% M en 6 h	Valcárcel <i>et al</i> , 2012
Pesticidas	Mezcla de pesticidas	PVF ^f -TiO ₂ -FeO	Solar-Fenton	50% C en 150 min; 30% M en 150 min	Mazille <i>et al</i> 2010
	Tiacloprid	Fe/TiO ₂	FotoFenton (UVC)	100% C en 30 min	Banić <i>et al</i> , 2011
	Metalaxil (pesticida comercial)	FeOOH-hematita (nano-estructuras)	FotoFenton (UVC)	47.2% C en 120 min 21.6% en 120 min	Gajovic <i>et al</i> , 2011

B: Bentonita; H-Fe-P-B: Bentonita pilareada Fe-OH; Mt: Montmorillonita; HY: zeolita HY; Fe-Lap-RD: nanocomposito de Fe basado en arcilla laponita; Al-FePILC: arcillas pilareadas interlaminares con mezcla de pilares de óxido de Al/Fe; ZVI: Fe cero-valente; MCM-41 y SBA-15: son sílices mesoporosos D: Decoloración; M: Mineralización; C: Conversión del contaminante

ANEXO A2. Reúso de aguas residuales

La aplicación al suelo de aguas residuales, lodos y excretas es una práctica muy difundida con una gran tradición en muchas ciudades alrededor del mundo. Por siglos los agricultores en China usaron excrementos de animal y humanos como fertilizantes. En muchas ciudades europeas y de Norte América, el agua residual se dispuso en los campos agrícolas antes de la introducción de las plantas de tratamiento de aguas residuales PTARs (Drechsel *et al.*, 2009). En los países en desarrollo como China, México, Perú, Egipto, Lebanon, Moroco, India y Vietnam, el agua residual ha sido usada como una fuente de nutrientes para los cultivos durante décadas (Jiménez y Asano, 2008).

El agua residual es usualmente una mezcla de aguas residual doméstica e industrial y agua pluvial. El agua residual industrial a menudo contiene elevados niveles de metales, metaloides, y compuestos volátiles o semi-volátiles, mientras que el agua residual doméstica es más dañina por su carga patógena.

Además de la agricultura de cultivos, el agua residual se utiliza también para la acuicultura en África y en el centro, sur y sureste de Asia. En muchas áreas, el agua residual tratada se utiliza para la producción de forraje, la recarga de aguas subterráneas o para otros fines ambientales, tales como la mejora de abastecimiento de agua para humedales, refugios de vida silvestre, así como de lagunas y lagos urbanos (Qadir *et al.*, 2010).

A2.1 Ventajas y desventajas del uso de agua residual en riego agrícola

El empleo de agua residual para propósito agrícola presenta un gran número de ventajas junto con los riesgos ya bien conocidos. Un factor importante que hace que valiosa el agua residual es que es una fuente confiable de agua, ya que está disponible todo el año, a diferencia de la precipitación pluvial o arroyos estacionales. Lo anterior permite mayores cosechas; producción durante todo el año, ya que permite cultivar en época de sequía, múltiples ciclos de cultivo así como flexibilidad de cultivos plantados; y aumento en la variedad de cultivos que puedes ser irrigados, particularmente en áreas áridas y semi-áridas, aunque no limitadas a ellas (Keraita *et al.*, 2008; Drechsel *et al.*, 2009).

Otra ventaja del agua residual es la presencia de nutrientes, lo cual se ve reflejado en un aumento de productividad de los cultivos irrigados (Tabla A3.1). Incluso cuando se trata, el agua residual permite reciclar la materia orgánica y puede proveer una mayor diversidad de nutrientes que cualquier fertilizante comercial. Se estima que 1000 m³ de agua residual municipal irrigada en una hectárea contribuye 16–62 kg N_{total}, 4–24 kg P, 2–69kg K,

18–208 kg Ca, 9–110kg Mg y 27–182 kg Na (Qadir *et al.*, 2007). Como consecuencia, en algunos sitios se tiene un ahorro en fertilizantes de 135–150 USD/ha

Tabla A2. 1 Incremento de la productividad en cultivos irrigados con agua residual sin tratamiento en el Valle del Mezquital (Jiménez, 2005)

Cultivo	Productividad (t/ha)		Incremento (%)
	Agua de primer uso ^a	Agua residual	
Maíz	2	5	150
Cebada	2	4	100
Tomate	18	35	94
Avena forrajera	12	22	83
Alfalfa	70	120	71
Chile	7	12	70
Trigo	1.8	3	67

a: Aquellas provenientes de distintas fuentes naturales y de almacenamientos artificiales que no han sido objeto de uso previo alguno (DOF 07-06-2013)

Sin duda alguna, entre las desventajas de usar agua residual parcialmente tratada o sin tratamiento, la más obvia son los riesgos a la salud por la presencia de patógenos. Además de los patógenos, el agua residual puede ser fuente de niveles altos de metales pesados y compuestos orgánicos tóxicos. Aunque generalmente en las fuentes domésticas el contenido de metales es suficientemente bajo para permitir su uso en la fertilización de cultivos, debe tomarse en cuenta aquellas cercanas a áreas mineras y curtimbres. El riesgo de los componentes orgánicos derivados del agua residual es en general mucho más bajo que a través de la aplicación directa de plaguicidas. En comparación con los riesgos a la salud por patógenos, los niveles de plaguicidas en vegetales, aun elevados, se consideran de importancia secundaria en el contexto de un país en desarrollo.

ANEXO A3. Selección de variables y factor de respuesta del diseño experimental. Tamizado de variables

De acuerdo al análisis bibliográfico, los principales parámetros de influencia en el proceso tipo Fenton en fase heterogénea son: pH, dosis de catalizador, dosis de peróxido, tiempo de contacto y, en el caso de un sistema fotocatalítico heterogéneo, además de estos factores, también influye la irradiación de luz y la longitud de onda. La variable de respuesta a determinar fue: la producción de radicales $\cdot\text{OH}$.

A3.1 Determinación de los intervalos de las variables

Intervalo de pH

La selección del intervalo de esta variable se hizo con base en:

- A) La información reportada en literatura; intervalo de 3 a 10 para la máxima descomposición de H_2O_2 por fotocatalizadores heterogéneos de Fe con luz solar,
- B) pruebas de lixiviación de hierro de la escoria para determinar el intervalo de pH que minimice el contenido de hierro disuelto.

Con estos dos criterios se propuso como límite inferior (-1) pH 6 y, como límite superior (+1) pH 8.

Dosis de catalizador (escorias metalúrgicas)

La selección del intervalo de la concentración del catalizador se basó en datos de la literatura reportados para sistemas heterogéneos tipo Fenton (Li, 1999; Chiou *et al.*, 2006; Chiou, 2007; Xue *et al.*, 2009), en particular, la concentración de 1 g/L de catalizador ha sido reportada como la mejor en procesos foto Fenton con UV-visible catalizados por hierro contenido en arcillas (Feng *et al.*, 2003) aunque, otros autores como Cuzzola *et al.* (2002) también han utilizado mayores concentraciones de catalizador (hasta 30 g/L) para el tratamiento de ácidos sulfónicos lineales de alquilbenceno con Fe(III) soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o SiO_2 . Por otra parte, en un estudio previo con el sistema EC- H_2O_2 en fase oscura, se determinó que la dosis máxima de escoria en que las partículas de este material no interfieren con la observación en microscopio para la determinación de la viabilidad de los huevos de *A. suum* es de 1 g/L (Redondo-Camacho, 2010). El valor del límite superior definido para este estudio fue retomado del estudio previo realizado por Redondo-Camacho (2010) que corresponde a 1 g/L, como límite inferior (-1) se propuso una dosis de 0.5 g/L.

Dosis de peróxido de hidrógeno

Al igual que la dosis del catalizador, la dosis de peróxido de hidrógeno depende del contaminante a degradar y de las condiciones usadas en el proceso. Para el caso de los sistemas heterogéneos, la dosis oscila de entre 0.03 mM a 3.5 M. Para el sistema en estudio, los intervalos de la dosis de peróxido se establecieron a través de dos criterios:

- A) Basándose en los estudios realizados para la inactivación de huevos de *A. suum* con sistemas tipo Fenton heterogéneo como es el caso de Medina–Nolasco (2010), quien reporta un por ciento de inactivación del 81 % en 2.7 h con una dosis de 21.34 mg H₂O₂/L empleando un nanocatalizador de Fe soportado en zeolita ZSM–5 mientras, Morales *et al.*, (2012) emplea una dosis 61.64 mg H₂O₂/L (cerca de tres veces lo reportado por Medina–Nolasco) con un nanocatalizador de Fe soportado en carbón obteniendo un 75.94 % de inactivación; en ambos casos, la concentración de huevos fue de 1.3 HH/mL.
- B) En relación con la sensibilidad de la técnica de medición de radicales hidroxilo (trampa de ácido salicílico (AS)/HPLC), debido a que la relación másica AS:H₂O₂ debe ser considerada para la cuantificación de radicales hidroxilo. Jen *et al.* (1998) reportan que el efecto de trampa comienza a ser estable cuando dicha relación es de 5.

El valor del límite inferior es de 50 mg H₂O₂/L (este valor está entre lo reportado por Medina–Nolasco y Morales *et al.*, 2012) y 100 mg H₂O₂/L como el valor del límite superior.

Relación másica de Ácido salicílico: peróxido de hidrógeno(AS:H₂O₂)

Como se señaló anteriormente, la relación másica AS:H₂O₂ debe ser considerada para la cuantificación de radicales hidroxilo. Aunque Jen *et al.* (1998) reportan que el efecto de trampa comienza a ser estable cuando dicha relación es de 5, el ensayo fue realizado en un sistema tipo homogéneo a pH 3 en donde la producción de radicales es máxima. Así, para el sistema en estudio, se propuso relaciones másicas de 3 y 5 para el nivel bajo y alto respectivamente.

Irradiación de luz (I)

El intervalo de la irradiación de luz se definió sobre la base de los estudios realizados con luz solar en sistemas heterogéneos tipo Fenton ya sea empleando la exposición directa de los sistemas a las luz solar o, empleando equipos simuladores de luz solar (Mosteo *et al.*, 2006). Dichos estudios se reporta una irradiación promedio de 500 W/m² que corresponde al 50% de AM1 (intensidad de luz del mediodía de la radiación solar ecuatorial) (Yuranova *et al.*, 2006), este valor se tomó como límite superior mientras que 0 W/m² fue considerado como límite inferior y así también analizar el sistema en fase oscura.

ANEXO A4 Optimización de la producción de radicales

Con objeto de determinar las condiciones óptimas para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$ se empleó un diseño central compuesto (DCC). En él se evaluaron 2 factores: D_{escoria} y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ con cinco réplicas en el punto central (un total de 13 experimentos). Las Tablas A6.1 y A6.2 presentan los niveles de los factores evaluados y la matriz experimental, respectivamente.

Tabla A4. 1 Niveles codificados del diseño central compuesto

Factores	Niveles				
	-1.27	-1	0	1	1.27
Escoria (mg/L)	500	1000	2371.96	4243.92	4743.92
H_2O_2 (mg/L)	300	700	2197.57	3695.13	4095.3

Tabla A4. 2 Matriz de diseño experimental para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante el sistema EC– H_2O_2 –luz solar

Exp.	valores codificados		valores reales	
	A: D_{escoria}	B: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	D_{escoria} (mg/L)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mg/L)
1	1.27	0	7535	2655
2	1	1	6785	4500
3	-1	-1	1250	810
4	0	0	4017.5	2655
5	-1	1	1250	4500
6	0	0	4017.5	2655
7	0	-1.27	4017.5	310
8	0	1.27	4017.5	5000
9	0	0	4017.5	2655
10	0	0	4017.5	2655
11	0	0	4017.5	2655
12	-1.27	0	500	2655
13	1	-1	6785	810

ANEXO A5 Suspensiones de huevos de *Ascaris suum*.

A5.1 Preparación de la suspensión madre

Una vez recolectados los nemátodos, estos se mantuvieron en una solución de NaCl 0.85% m/v para evitar su deshidratación. La Tabla A5.1 indica los reactivos, material y utilizados para la disección de los nematodos. Todos los reactivos fueron grado analítico de la marca Baker. Las disoluciones de los mismos se preparan el mismo día de la elaboración de las suspensiones de huevos. Se debe procurar el uso de material de plástico ya que los huevos de helminto tienen una cubierta exterior de mucopolisacárido que se adhiere al material de vidrio.

Tabla A5. 1 Reactivos, materiales y equipos empleados en la elaboración de las suspensiones de huevos de *A. suum*

Reactivos
NaCl
Formaldehido
Tritón X-100
Azul de tripán
Etanol

Material y equipos
Tabla de unigel
Alfileres
Manta de cielo
Equipo de disección
Mortero
Vasos de precipitado de plástico
Embudo de plástico
Tubos de plástico para centrífuga de 50 mL
Frascos de plástico
Centrífuga (Solbac, modelo C-600)
Cámara de Neubauer (0.1 mL de capacidad)
Microscopio binocular de campo claro

La disección de los nematodos y extracción de los huevos se llevo acabo de la siguiente manera:

- Primero se separaron las hembras de los machos, para lo cual se colocan los especímenes sobre la lámina de unigel y se observan los extremos apicales. Si éstos son curvados, los ejemplares son machos, si son rectos son hembras.
- Una vez seleccionadas las hembras, se hace la disección de los nemátodos. Para esto, se extienden los ejemplares sobre la lámina de unigel para que queden rectos, se fijan con alfileres. Se realiza un corte longitudinal, iniciando de la cola hasta la cabeza, fijando cada una de las secciones abiertas del cuerpo cada 2 cm a la tabla de unigel.



- Una vez abierto el nemátodo, se extraen los órganos reproductores con ayuda de las tijeras y pinzas, se colocan en un mortero adicionando un poco de solución salina isotónica (NaCl, 0.85%). Posteriormente, con el pistilo se tritura hasta formar una suspensión espesa, la cual se filtra a través de la manta de cielo. Al terminar de filtrar toda la suspensión, se enjuaga el mortero un par de veces con solución salina isotónica y se juntan los filtrados en el mismo recipiente.
- La suspensión se muele finamente con el homogenizador de tejidos mediante una operación manual del pistilo para asegurar que los huevos queden libre posible de materia adherida en la suspensión sin sufrir daños.
- Para remover el material liberado con el homogenizador, la suspensión se coloca en los tubos de centrífuga y se centrifuga a 2,000 rpm durante 5 minutos; se decanta el sobrenadante y el sedimento se resuspende con solución de Tritón X-100 al 0.1%. Este procedimiento se repite dos veces más.
- Finalmente, el sedimento se resuspende en una solución de formaldehído al 2%. La solución permanece bajo refrigeración (5 °C) a lo largo de la experimentación, se deja a temperatura ambiente únicamente para su uso en la preparación de la suspensión de trabajo, la determinación de su concentración y el monitoreo viabilidad de los huevos en suspensión. Esta suspensión se denominada suspensión madre.

A5.2 Preparación de la suspensión de trabajo de los huevos de *A. suum*

Para preparar la suspensión de trabajo, previamente es necesario cuantificar la suspensión madre. Conocida la concentración, la suspensión de trabajo se prepara utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{concentración}_{st} \text{ volumen}_{st} = \text{concentración}_{sm} \text{ volumen}_{sm} \quad \text{A7.1}$$

Donde *st* y *sm* significan suspensión de trabajo y suspensión madre, respectivamente. Para realizar la suspensión de trabajo se emplea una solución de NaCl (0.85% m/v), al igual que la suspensión madre, debe mantenerse en refrigeración (5 °C) previo a su uso en las pruebas de inactivación.

A5.3 Cuantificación de la suspensión madre

La determinación de la concentración se realizó de la siguiente forma:

1. Se coloca el cubreobjetos sobre la cámara de Neubauer
2. Se agita vigorosamente el frasco de la suspensión madre
3. Se toma un volumen de la suspensión madre que con cuidado se deposita en el borde entre la celda y el cubreobjetos, permitiendo que la primera cámara se llene por capilaridad, se voltea la celda y se hace lo mismo con la segunda cámara.

4. Se coloca la celda en la platina del microscopio y se observa con el objetivo de 4X.
5. Se cuentan los huevos presentes en las cuatro áreas sombreadas (L) de la primera cámara y se suman las cantidades; este será el número de huevos por cámara. Los huevos de la otra cámara se cuentan de la misma manera.
6. Se enjuaga la celda y el cubreobjetos y se repite el procedimiento (pasos 1–5) dos veces más, enjuagando entre cada operación de conteo.
7. Se calcula el promedio de los huevos contados en cada cámara (\bar{x}). Con este promedio se determina la concentración de la suspensión a través de la siguiente fórmula

$$\frac{hAs}{mL} = 1000 \frac{\bar{x}}{4}$$

A7.2

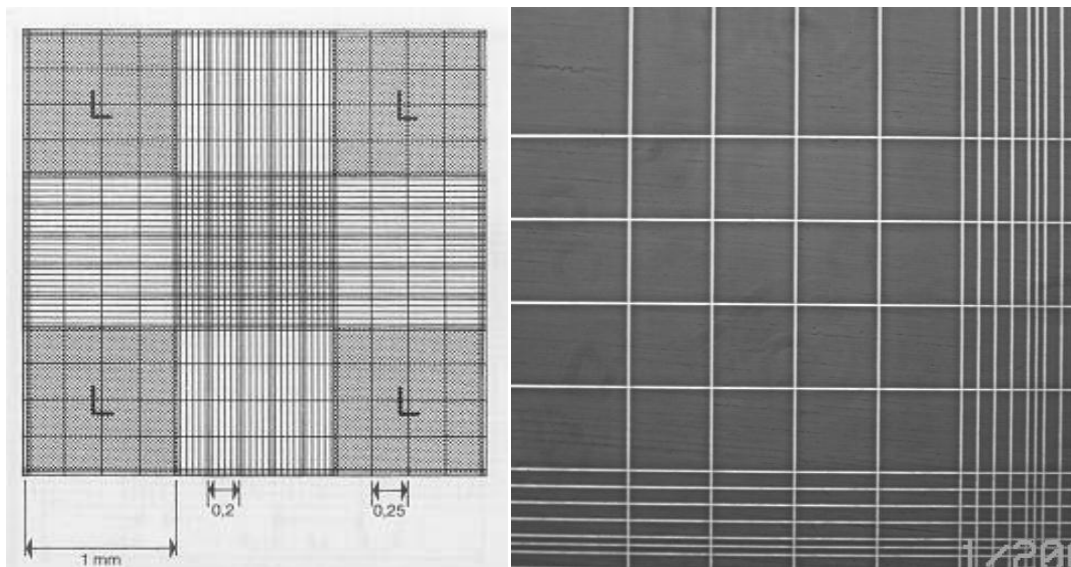


Figura A5. 1 Cuadrícula de de la cámara de Neubauer vista al microscopio. La imagen de la derecha corresponde a una de las regiones marcadas como L

A.6 Determinación de la viabilidad de la suspensión de hAs

La viabilidad de los huevos de *Ascaris* es sumamente difícil de evaluar de manera visual. Los huevos muertos se reconocen fácilmente (observados microscópicamente) porque presentan varias etapas de desintegración de su morfología interna; los huevos no fertilizados y por lo tanto no viables, son diferentes en su morfología y se distinguen fácilmente de aquellos que sí son fértiles (Figura A6.1). También cuando los huevos han llegado al estado larval y la larva se mueve respondiendo a algún estímulo (por ejemplo calor) se puede afirmar que son viables y, desde luego, cuando eclosionan, es decir cuando salen de la cubierta.

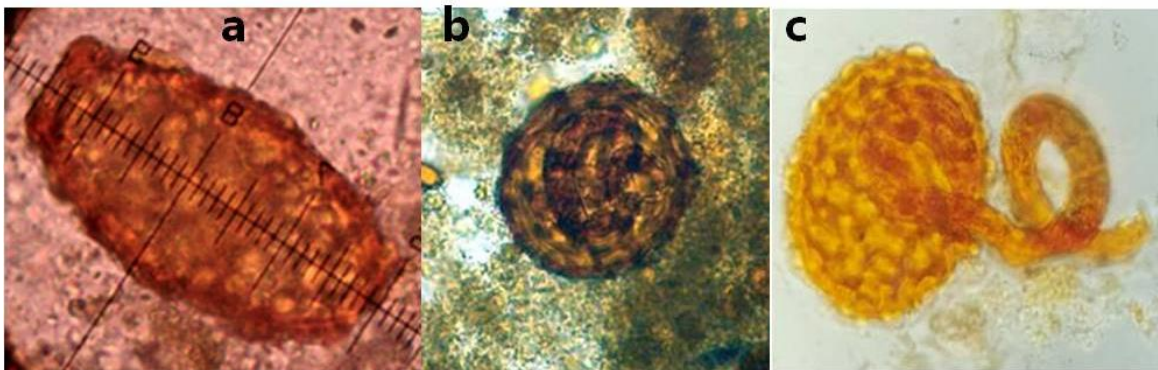


Figura A6. 1 Imágenes de huevos de *A. lumbricoides* vistas al microscopio óptico. (a) huevo no fecundado o infértil, (b) huevo fecundado o fértil y (c) huevo eclosionando. Fuente: Cisneros, 2011; <http://www.facmed.unam.mx/deptos/microbiologia/parasitologia/ascariosis.html>

Pero cuando los huevos se encuentran en las etapas de desarrollo celular (unicelular, bicelular, tetracelular, de 4–16 células, mórula–blástula, gástrula) antes de llegar a larva, como se muestra en las imágenes de la Figura A6.2, su viabilidad no puede determinarse por sus características morfológicas y deben utilizarse procedimientos especiales.

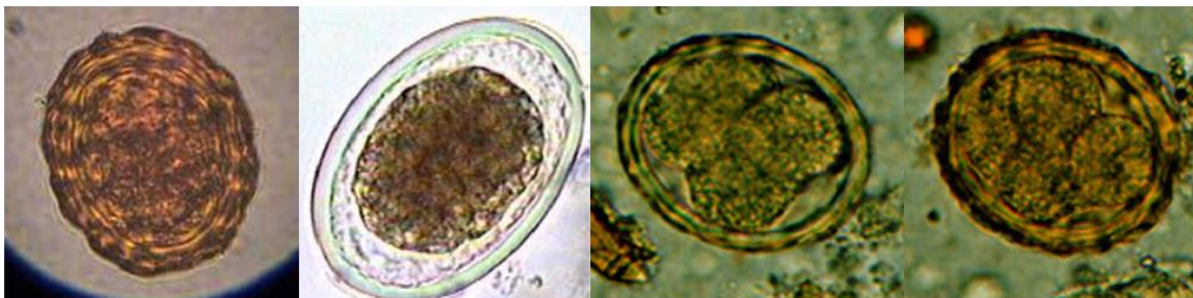


Figura A6. 2 Imágenes de huevos de *A. lumbricoides* en distintas etapas de desarrollo celular vistas al microscopio óptico

Uno de estos procedimientos es la incubación *in vitro*, que consiste básicamente en la colocación de los huevos en un soporte como agar-agar y observación de su desarrollo, a temperatura de 25 °C, durante 4 semanas, al final de las cuales se determina el número total de larvas eclosionadas.

Otro procedimiento es la técnica de tinción con colorantes vitales como Azul de tripán y Safranina O, que se basa en la detección al momento de los cambios de permeabilidad de la membrana interna de los huevos de *Ascaris* que se relacionan con la viabilidad; esto es, un huevo viable conserva la impermeabilidad de su membrana y por tanto no permite el paso del colorante, mientras que un huevo no viable, posee una membrana permeable que permite el paso del colorante (Figura A6.3).

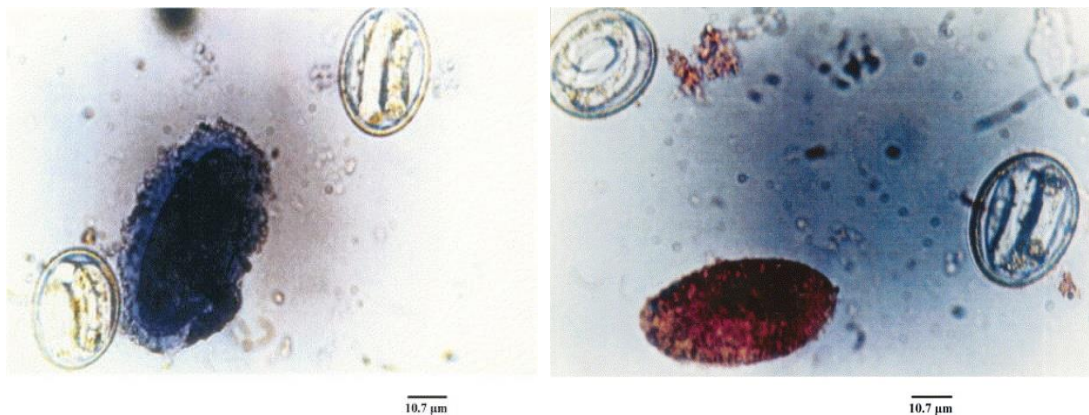


Figura A6. 3 Imágenes de huevos de *A. suum* vistas en microscopio óptico; en ambas imágenes se observan dos huevos larvados, viables (sin teñir) y un huevo no fecundado, no viable (teñido). A) Tinción con Azul de tripán y B) tinción con Safranina O (De Vitorica y Galván, 2003)

Cuando se requiere realizar experimentos para determinar la afectación a la viabilidad de los huevos de *Ascaris*, es necesario conocer el porcentaje de viabilidad inicial de la suspensión stock que se utilizará. Dado que la viabilidad *in vitro* requiere de mucho tiempo para su determinación, es preferible utilizar la técnica de tinción con Azul de tripán (solución acuosa al 0.1%), que consiste en lo siguiente: se toma con pipeta Pasteur una porción de la suspensión stock (previamente agitada) y se coloca en un vidrio de reloj, se adicionan dos a tres gotas del colorante y se mezcla bien. Con la misma pipeta se toma de esta suspensión coloreada y se procede a su conteo en la celda de Neubauer tal como se describió en la sección A5.3, haciendo la distinción entre el número de huevos teñidos y no teñidos, para obtener la concentración total de huevos por mL de suspensión, así como el porcentaje de ellos que están viables, es decir, no teñido.