



INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM



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

**DEGRADACIÓN DE TIABENDAZOL EN AGUA POR MEDIO DE
DOS OXIDANTES, UNA MENA DE TITANIO Y LUZ SOLAR
SIMULADA**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I. A. MELISA PORTILLA SANGABRIEL

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

COMITÉ TUTOR:

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

DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

JURADO:

DRA. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, MORELOS

DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

CUIDAD UNIVERSITARIA, CD.MX , ENERO 2020.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Gelover Santiago Silvia Lucila
Secretario: Dra. Garrido Hoyos Sofia Esperanza
1er. Vocal: Dra. Chávez Mejía Alma Concepción
2o. Vocal: Dr. Monje Ramírez Ignacio
3er. Vocal: Dra. Ramírez Zamora Rosa María

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

TUTORA DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

FIRMA

Dedicatoria

A mis padres, **Silvia Sangabriel Callejas y Víctor Portilla Torres**, les dedico otro pequeño logro más con el cual culmino otra parte de mi vida como estudiante, gracias a ustedes que siempre han creído en mí, que siempre me han apoyado en cada una de mis decisiones, por confiar en mí y por nunca ponerme límites para cumplir mis metas, por su amor incondicional, por sus consejos, y su apoyo, sin ustedes yo no estaría aquí en éstos momentos, son unos excelentes padres y aquí nos vemos una vez más, acompañándome, les prometo que no los decepcionaré y seguiré creciendo, como hija, persona y profesionalista.

A mi papatío, **Juan Manuel Sangabriel Callejas**, porque siempre me has acogido como un padre, porque siempre has cuidado de mí, porque he tenido la fortuna de tener un segundo padre, quien aún en la distancia siempre me escribe para saber si estoy bien, si dormí bien, si comí, o si estoy enferma, por consentirme tanto, porque me has enseñado que no se necesita ser un padre biológico para sentir ese amor y cuidados que son propios de un padre, no me alcanzan las palabras para agradecer todo lo que has hecho por mí, nunca dejándome sola, cuidando que nada me falte, lejos de volverme una chica caprichosa, he aprendido de ti para lograr independizarse y saber que también puedo sola.

A mi hermana, **Melina Portilla Sangabriel**, porque siempre me has cuidado y solapado cuando me hago alguna tontería, por ser la hermana alcahueta que siempre me consiente, por ser una pequeña mamá para mí, mientras más pasan los años, más cercanas nos volvemos y eso es maravilloso, por darme como sobrinos a dos hermosos bebés que me iluminan el rostro cada que los veo, gracias por ser quien eres.

Gracias por todo, esto es un logro más en familia, los amo con todo mi ser.

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por ser mi alma mater en este ciclo de mi vida, por admitirme en su casa de estudios para continuar con mi desarrollo como individuo y profesional.

Al **Instituto de Ingeniería**, por abrirme las puertas de sus instalaciones, por haber sido mi casa durante más de dos años, lugar en el cuál desarrollé este trabajo, crecí, y adquirí conocimientos que a partir de ahora me abrirán camino a nuevas experiencias.

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

A la **Dra. Rosa María Ramírez Zamora** por permitirme integrarme a su equipo de trabajo, por poner todos los recursos humanos y materiales para la realización de esta tesis, por confiar en mí y brindarme la oportunidad de realizar parte de éste trabajo en el extranjero, por su paciencia y disponibilidad que me ayudaron a llenarme de nuevas y buenas experiencias, y por a ayudarme a culminar este trabajo, muchas gracias.

A mi comité tutor y jurado, **Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos**, **Dr. Ignacio Monje Ramírez**, **Dra. Silvia Lucía Gelover Santiago**, y a la **Dra. Alma Concepción Chávez Mejía**, por sus oportunas opiniones y recomendaciones, que ayudaron a fortalecer y mejorar este documento.

A la **Dra. Ana María Agüera López** y al **Dr. José Antonio Sánchez Pérez** del Centro de Investigaciones en Energía solar (CIESOL) de la Universidad de Almería de España, por permitirme realizar parte de mi tesis en sus instalaciones, y enriquecer este trabajo.

A la **M. en C. Leticia García Montes de Oca**, por su apoyo en la adquisición de materiales de laboratorio y por la ejecución de los análisis de HPLC necesarios para este trabajo.

A los miembros del grupo de investigación del cubículo 304 y 208, **Dra. Brenda, Dra. Tania, Dr. Juan Luis (Juanito), Mtra. Reyna, Mtra. Julieta, Ana Laura y Saraí**, gracias por haber sido mi segunda familia, por las risas, convivencias y comidas. Y especialmente a los **Mtros. Carlos Cuando y José Alberto**, muchas gracias por todos los consejos y ayuda que brindaron cada vez que me equivocaba o tenía dudas durante la realización de esta tesis.

A mis amigas de toda la vida, **Karla (Osa), Danny, Itza, y Abril**, porque las conocí en diferentes etapas de mi vida pero llegaron para quedarse, porque a pesar de que la distancia se interponga nuestra amistad sigue siendo igual de fuerte aún después de tantos años, por su incondicionalidad, su apoyo, y consejos, por todo eso y más siempre serán mis mejores amigas.

A mis amigos; **Hiram** porque una amistad fuerte nace de las adversidades, tú me demostraste hasta donde llega la lealtad de un verdadero amigo, **Julieta** porque llegaste a mi vida para hacerla menos pesada, porque nos conocimos en una etapa donde estábamos pasando por circunstancias similares y eso nos ayudó a que pudiéramos convertirnos en amigas y confidentes, por las risas y esas pláticas acompañadas de un cigarro que nos hicieron tanto bien para el alma, **Laura** por las pláticas, los albures, por esas fiestas y salidas que nos hicieron pasar por tantas risas y diversión, **Erick** por ser tan tranquilo, por ser de mis parejas de baile favoritas, esos cumbiones y perreos no serían los mismos sin ti, **Eddy** porque a pesar de que eres un gruñón exagerado, te considero de mis amigos más añejos y verdaderos, me alegra habernos reencontrado después de nueve años y haber fortalecido nuestra amistad, **Carlos Cuando** por ser mi partner y compañero de cine cuando no teníamos pareja con quien ir, **Sandra** por ser la mejor coach del mundo mundial, por estar acompañándome en mi estancia en España desde el día cero, porque no sólo me ayudaste a moverme

estando en el extranjero y a avanzar en mi trabajo, sino porque en el trayecto gané también a una amiga, gracias por las experiencias, las pláticas de madrugada, por las regañadas y consejos, espero que cada vez que nos veamos sea en diferentes partes del mundo, **Xavier** porque pasaste conmigo mi primer cumpleaños en la ciudad, por todas esas salidas a lugares que no pensé que existieran, por las pláticas tan profundas que logramos tener con poco tiempo de conocernos, **César** por esa frescura que contagia a quien sea que esté cerca de ti, **Silvia** porque fuiste mi primer amiga al llegar a la maestría, **Elisa** por todas esas veces que fuiste hospitalaria conmigo cuando me quedaba a trabajar en la noche en el instituto, por esas veces que nos hicimos compañía para que la carga de trabajo no fuera tanta, **Kim** por las risas, consejos, conbebencias (sí, con b), y por esa empatía mutua que nos hizo volvernos mejores amigas en tan poco tiempo, **Loopz** porque nos hicimos amigas cuando recién volví de mi estancia, por esas pláticas tan productivas con un cigarro y un torres, porque en poco tiempo nos volvimos muy buenas amigas. **Chuchito** porque estuviste conmigo en ésta última etapa, abrigándome con tu apoyo, cariño y amabilidad, por hacerme reír tanto hasta sacarme una tos de perro. Y a todos mis amigos y compañeros que hice durante todo este tiempo, que si los nombro a cada uno probablemente no acabaría, pero ustedes saben quiénes son... ¡Gracias!

Y, por último, a esas personas que llegaron y se fueron de mi vida, gracias por las experiencias, gracias a ustedes aprendí a crecer y a conocer mejor a las personas.

“Vida, nada me debes... Vida, estamos en paz.”

ÍNDICE

ÍNDICE.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ABREVIATURAS	X
RESUMEN.....	XI
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS.....	3
II.1 GENERAL.....	3
II.2 ESPECÍFICOS.....	3
III. HIPÓTESIS.....	4
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	5
1.1. GENERALIDADES DEL TIABENDAZOL.....	5
1.1.1. <i>Distribución de los plaguicidas en el medio ambiente</i>	<i>6</i>
1.1.2. <i>Características fisicoquímicas y toxicológicas del tiabendazol</i>	<i>7</i>
1.1.3. <i>Efectos en la salud y en el ambiente provocados por la exposición al tiabendazol</i>	<i>9</i>
1.1.4. <i>Presencia del tiabendazol en el agua</i>	<i>11</i>
1.1.5. <i>Legislación ambiental aplicable para el tiabendazol</i>	<i>13</i>
1.1.6. <i>Procesos de tratamiento de agua utilizados en la degradación de plaguicidas.....</i>	<i>14</i>
1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA).....	17
1.2.1. <i>Ventajas y desventajas de los POA.....</i>	<i>19</i>
1.2.2. <i>Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Heterogénea</i>	<i>19</i>
1.2.3. <i>Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Homogénea</i>	<i>20</i>
1.2.4. <i>Reacción Fenton y foto-Fenton.....</i>	<i>20</i>
1.2.5. <i>Cinética de las reacciones de oxidación.....</i>	<i>26</i>

1.3.	MENA DE TITANIO.....	26
1.4.	REACTOR ABIERTO CON AGITACIÓN MECÁNICA (RAAM)	32
1.4.1.	<i>RAAM utilizado para la degradación de contaminantes en agua.....</i>	<i>33</i>
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA		35
2.1.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.2.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	36
2.3.	ACONDICIONAMIENTO DE LA MENA DE TITANIO.....	36
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA MENA DE TITANIO.....	37
2.4.1	<i>Determinación de la composición química por fluorescencia de rayosX</i>	<i>37</i>
2.4.2	<i>Determinación de las fases cristalinas por difracción de rayos X.....</i>	<i>38</i>
2.5.	TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	38
2.5.1.	<i>Cuantificación del tiabendazol</i>	<i>38</i>
2.5.2.	<i>Cuantificación de la concentración de peróxido de hidrógeno</i>	<i>39</i>
2.5.3.	<i>Cuantificación de la concentración de hipoclorito de sodio</i>	<i>39</i>
2.5.4.	<i>Cuantificación de la concentración de hierro total lixiviado</i>	<i>39</i>
2.5.5.	<i>Determinación de la eficiencia de los sistemas H₂O₂-MT-LSS y NaClO-MT-LSS</i>	<i>40</i>
2.5.6.	<i>Identificación de los principales productos de transformación de TBZ.....</i>	<i>41</i>
2.6.	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	42
2.6.1.	<i>Sistema experimental para la determinación de los productos de transformación del TBZ.....</i>	<i>43</i>
2.7.	PRUEBAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DEL TIABENDAZOL UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	44
2.7.1.	<i>Pruebas exploratorias con el sistema H₂O₂-MT-LSS para degradar TBZ.....</i>	<i>44</i>
2.7.2.	<i>Diseño de experimentos para la optimización del sistema H₂O₂-MT-LSS para la degradación de TBZ</i>	<i>45</i>
2.7.3.	<i>Pruebas cinéticas de degradación de tiabendazol utilizando el DCC empleando el sistema MT-H₂O₂-LSS</i>	<i>47</i>
2.8.	PRUEBAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DEL TIABENDAZOL UTILIZANDO HIPOCLORITO DE SODIO ..	48

2.8.1. Pruebas exploratorias con el sistema NaClO-MT-LSS para degradar TBZ	48
2.8.2. Diseño de experimentos para la optimización del sistema NaClO-MT-LSS para la degradación de TBZ	49
2.8.3. Pruebas cinéticas de degradación de tiabendazol utilizando el DCC empleando el sistema NaClO-MT-LSS.....	50
2.8.4. Identificación de los productos de transformación del TBZ empleando los sistemas H ₂ O ₂ -MT-LSN y NaClO-MT-LSN	51
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MENA DE TITANIO (MT)	52
3.1.1. Composición química: Fluorescencia de Rayos X (FRX)	52
3.1.2. Fases mineralógicas: Difracción de Rayos X (DRX).....	53
3.2. PRUEBAS EXPLORATORIAS CON EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS PARA DEGRADAR TBZ	57
3.3. PRUEBAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ UTILIZANDO EL DCC EMPLEANDO EL SISTEMA MT-H ₂ O ₂ -LSS.....	60
3.4. PRUEBAS EXPLORATORIAS CON EL SISTEMA NaClO-MT-LSS PARA DEGRADAR TBZ	64
3.5. PRUEBAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ UTILIZANDO EL DCC EMPLEANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	67
3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE RESULTADOS DEL DCC PARA LOS DOS SISTEMAS EVALUADOS.....	72
3.6.1. Modelos estadísticos para estimar la degradación de TBZ.....	81
3.6.2. Cálculo de los valores teóricos óptimos de los factores para obtener la máxima degradación de TBZ	82
3.7. OPTIMIZACIÓN DE LAS DOSIS DE LOS OXIDANTES Y DE LA MT PARA DEGRADAR DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE TIABENDAZOL	90
3.8. EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSS Y NaClO-MT-LSS... 97	
3.8.1. Cuantificación de parámetros fisicoquímicos de calidad del agua	97
3.8.2. Mineralización de tiabendazol	100
3.8.3. Evaluación de la toxicidad	102
3.9. ESTIMACIÓN DE LA PREFACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE LOS SISTEMAS EVALUADOS: MATRIZ DE DECISIÓN MULTICRITERIO	104

3.9.1. Aspectos seleccionados para determinar la prefactibilidad técnica	107
3.9.2. Aspectos seleccionados para determinar la prefactibilidad económica	107
3.10. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN DE TBZ DE LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSN Y NACLO-MT-LSN.....	114
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	121
4.1. RECOMENDACIONES	123
CAPÍTULO 5. REFERENCIAS	124
ANEXOS	142

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1	ESTRUCTURA QUÍMICA DEL TIABENDAZOL	7
FIGURA 1.2	YACIMIENTOS TITANÍFEROS DE IMPORTANCIA ECONÓMICA EN EL MUNDO (SARMIENTO-SANTIAGO, 2011)	31
FIGURA 1.3	ESQUEMA DE UN REACTOR RAAM O “RACEWAY”, (CIESOL, 2019).....	32
FIGURA 2.1	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ APLICANDO LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSS Y NaClO-MT-LSS.....	35
FIGURA 3.1	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LA FRACCIÓN MAGNÉTICA (FM) DE LA MENA DE TITANIO .	55
FIGURA 3.2	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LA FRACCIÓN NO MAGNÉTICA (FNM) DE LA MENA DE TITANIO	56
FIGURA 3.3	PRUEBAS EXPLORATORIAS DE LAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	58
FIGURA 3.4	CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ DE LAS PRUEBAS DEL DCC UTILIZANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS	62
FIGURA 3.5	CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE PERÓXIDO RESIDUAL DE LAS PRUEBAS DEL DCC UTILIZANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	63
FIGURA 3.6	PRUEBAS EXPLORATORIAS DE LAS CINÉTICAS DE OXIDACIÓN DE TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	65
FIGURA 3.7	CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ DE LAS PRUEBAS DEL DCC UTILIZANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	70
FIGURA 3.8	CINÉTICAS DE CONSUMO DE HIPOCLORITO DE LAS PRUEBAS DEL DCC UTILIZANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	71
FIGURA 3.9	GRÁFICO DE PARETO ESTANDARIZADO PARA LA DEGRADACIÓN DE TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	76
FIGURA 3.10	GRÁFICO DE PARETO ESTANDARIZADO PARA LA DEGRADACIÓN DE TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	77
FIGURA 3.11	GRÁFICA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA DE LA DEGRADACIÓN DE TBZ (%) EN FUNCIÓN DE LA DOSIS DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (MG/L) Y DE LA MT (MG/L)	78
FIGURA 3.12	GRÁFICA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA DE LA DEGRADACIÓN DE TBZ (%) EN FUNCIÓN DE LA DOSIS DE HIPOCLORITO DE SODIO (MG/L) Y DE LA MT (MG/L).....	79
FIGURA 3.13	GRÁFICA DE EFECTOS PRINCIPALES PARA EL TBZ RESIDUAL UTILIZANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	80
FIGURA 3.14	GRÁFICA DE EFECTOS PRINCIPALES PARA EL TBZ RESIDUAL UTILIZANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	81
FIGURA 3.15	PRUEBAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE APLICANDO LAS CONDICIONES DE REACCIÓN ÓPTIMAS TEÓRICAS PARA DIVERSAS COMBINACIONES INDIVIDUALES O MÚLTIPLES DE LA FM DE LA	

	MENA DE TITANIO (6730.28 MG/L), H ₂ O ₂ (4.508 MG/L) Y LUZ SOLAR SIMULADA (400 W/M ²), PH FINAL APROXIMADO DE 5.89.....	85
FIGURA 3.16	PRUEBAS CINÉTICAS DEL CONSUMO DE H ₂ O ₂ APLICANDO LAS CONDICIONES DE REACCIÓN ÓPTIMAS CALCULADAS PARA DIVERSAS COMBINACIONES INDIVIDUALES O MÚLTIPLES DE LA FM DE LA MENA DE TITANIO (6730.28 MG/L), H ₂ O ₂ (4.508 MG/L) Y LUZ SOLAR SIMULADA (400 W/M ²) PARA DEGRADAR TBZ (0.653 MG/L), PH FINAL APROXIMADO DE 5.89.....	86
FIGURA 3.17	PRUEBAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ APLICANDO LAS CONDICIONES DE REACCIÓN ÓPTIMAS TEÓRICAS CON DIVERSAS COMBINACIONES INDIVIDUALES O MÚLTIPLES DE LA MT (7319.96 MG/L), NACLO (46.87MG/L) Y LUZ SOLAR SIMULADA (400 W/M ²), PH APROXIMADO DE 7.0.....	88
FIGURA 3.18	PRUEBAS CINÉTICAS DE CONSUMO DE NACLO APLICANDO LAS CONDICIONES DE REACCIÓN ÓPTIMAS TEÓRICAS CON DIVERSAS COMBINACIONES INDIVIDUALES O MÚLTIPLES DE LA MT (7319.96 MG/L), NACLO (46.87 MG/L) Y LUZ SOLAR SIMULADA (400 W/M ²) PARA DEGRADAR TBZ (1.79 MG/L), PH FINAL APROXIMADO DE 7.0.....	89
FIGURA 3.19	FOTÓLISIS PARA CINCO CONCENTRACIONES INICIALES DE TBZ.....	92
FIGURA 3.20	DEGRADACIÓN DE TBZ APLICANDO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DEL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	94
FIGURA 3.21	CONSUMO DE H ₂ O ₂ APLICANDO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DEL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	94
FIGURA 3.22	DEGRADACIÓN DE TBZ APLICANDO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DEL SISTEMA NACLO-MT-LSS.....	96
FIGURA 3.23	CONSUMO DE NACLO APLICANDO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DEL SISTEMA NACLO-MT-LSS.....	97
FIGURA 3.24	CUANTIFICACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (%) PARA CINCO CONCENTRACIONES DE TBZ APLICANDO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSS Y NACLO-MT-LSS.....	101
FIGURA 3.25	PORCENTAJES DE INHIBICIÓN DE LA LUMINISCENCIA DE LA BACTERIA VIBRIO FISCHERI.....	102

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1	CLASIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS DE ACUERDO CON LA CICOPLAFEST (2016).....	6
TABLA 1.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y TOXICOLÓGICAS DEL TIABENDAZOL.....	8
TABLA 1.3	CONCENTRACIONES DE TIABENDAZOL EN EFLUENTES DE SITIOS AGRÍCOLAS.....	11
TABLA 1.4	CONCENTRACIONES DE TIABENDAZOL EN EFLUENTES DE SITIOS AGRÍCOLAS (CONTINUACIÓN) ..	12
TABLA 1.5	PROCESOS UTILIZADOS PARA LA DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS EN AGUA	15
TABLA 1.6	PROCESOS UTILIZADOS PARA LA DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS EN AGUA (CONTINUACIÓN) ..	16
TABLA 1.7	CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS	18
TABLA 1.8	FASES MINERALÓGICAS DEL HIERRO UTILIZADAS PARA REMOVER CONTAMINANTES	28
TABLA 1.9	FASES MINERALÓGICAS DEL HIERRO UTILIZADAS PARA REMOVER CONTAMINANTES (CONTINUACIÓN).....	29
TABLA 2.1	VALORES CODIFICADOS Y NATURALES DE LAS VARIABLES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA MT-H ₂ O ₂ -LSS PARA DEGRADAR TBZ	46
TABLA 2.2	MATRIZ DE VALORES CODIFICADOS Y REALES DE LOS FACTORES A EVALUAR DEL SISTEMA MT- H ₂ O ₂ -LSS PARA DEGRADAR TBZ.....	46
TABLA 3.1	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MT Y SUS FRACCIONES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X (FRX)	52
TABLA 3.2	FASES MINERALÓGICAS DE LA FM DE LA MT Y PORCENTAJE DE ABUNDANCIA.....	53
TABLA 3.3	FASES MINERALÓGICAS DE LA FNM DE LA MT Y PORCENTAJE DE ABUNDANCIA	53
TABLA 3.4	CODIFICACIÓN Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS PRUEBAS EXPLORATORIAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	57
TABLA 3.5	VALORES DE LAS CONSTANTES DE REACCIÓN APARENTES Y EL TIEMPO DE VIDA MEDIA CALCULADAS PARA LAS PRUEBAS EXPLORATORIAS DE DEGRADACIÓN DEL TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS	59
TABLA 3.6	RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL DCC PARA LA DEGRADACIÓN DE TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS	61
TABLA 3.7	CODIFICACIÓN Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS PRUEBAS EXPLORATORIAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO EL SISTEMA NaOCl-MT-LSS	64
TABLA 3.8	CONSTANTES DE REACCIÓN APARENTES CALCULADAS PARA LAS PRUEBAS EXPLORATORIAS DE DEGRADACIÓN DEL TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	66
TABLA 3.9	RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL DCC PARA LA DEGRADACIÓN DE TBZ EMPLEANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LUZ SOLAR SIMULADA.....	68
TABLA 3.10	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA DEGRADACIÓN DE TBZ EN EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS	72
TABLA 3.11	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA H ₂ O ₂ RESIDUAL EN EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS	73
TABLA 3.12	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA DEGRADACIÓN DE TBZ EN EL SISTEMA NaClO-MT-LSS....	74
TABLA 3.13	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA NaClO RESIDUAL EN EL SISTEMA NaClO-MT-LSS.....	75

TABLA 3.14	OPTIMIZACIÓN MÚLTIPLE DE VARIABLES Y RESPUESTAS OBTENIDO CON EL PROGRAMA STATGRAPHICS PARA LOS DOS SISTEMAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ.....	83
TABLA 3.15	FACTORES TEÓRICOS CALCULADOS Y VALORES DE LAS RESPUESTAS EXPERIMENTALES APLICANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS PARA DEGRADAR TBZ.....	84
TABLA 3.16	FACTORES CALCULADOS Y VALORES EXPERIMENTALES DE LAS RESPUESTAS APLICANDO EL SISTEMA NaClO-MENA-LUZ SOLAR SIMULADA PARA DEGRADAR TBZ.....	87
TABLA 3.17	VALORES ÓPTIMOS CALCULADOS UTILIZANDO SOLVER DE LAS DOSIS H ₂ O ₂ Y DE LA MT PARA LA DEGRADACIÓN DE CINCO CONCENTRACIONES INICIALES DE TIABENDAZOL.....	90
TABLA 3.18	VALORES ÓPTIMOS CALCULADOS UTILIZANDO SOLVER DE LAS DOSIS DE NaClO Y DE LA MT PARA LA DEGRADACIÓN DE CINCO CONCENTRACIONES INICIALES DE TIABENDAZOL.....	90
TABLA 3.19	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ A CINCO CONCENTRACIONES INICIALES DIFERENTES, A CONDICIONES ÓPTIMAS UTILIZANDO EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	93
TABLA 3.20	CONSTANTES DE DEGRADACIÓN DE TBZ A CONDICIONES ÓPTIMAS CON EL SISTEMA H ₂ O ₂ -MT-LSS.....	93
TABLA 3.21	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE TBZ A CINCO CONCENTRACIONES INICIALES DIFERENTES, A CONDICIONES ÓPTIMAS UTILIZANDO EL SISTEMA NaClO-MT-LSS	96
TABLA 3.22	CONSTANTES DE DEGRADACIÓN DE TBZ A CONDICIONES ÓPTIMAS CON EL SISTEMA NaClO-MT-LSS.....	96
TABLA 3.23	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS FISCOQUÍMICOS (INICIO Y FINAL) DE LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSS Y NaClO-MT-LSS APLICANDO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS	98
TABLA 3.24	RESULTADOS DEL ÍNDICE DE BIODEGRADABILIDAD DE CADA TRATAMIENTO APLICADO	100
TABLA 3.25	PONDERACIONES ASIGNADAS A LOS ASPECTOS EVALUADOS EN LA MDM PARA SELECCIONAR LA OPCIÓN MÁS FACTIBLE (OXIDANTE-MT-LSS)	105
TABLA 3.26	VALORES OBTENIDOS DE CADA SISTEMA EVALUADO UTILIZANDO SUS DOSIS MÍNIMAS Y MÁXIMAS	107
TABLA 3.27	CÁLCULO DE LA PREFACTIBILIDAD TÉCNICA, UTILIZANDO LA METODOLOGÍA DE LA MDM, PARA EL SISTEMA (OXIDANTE-MT-LSS)	111
TABLA 3.28	CÁLCULO DE LA PREFACTIBILIDAD ECONÓMICA, UTILIZANDO LA METODOLOGÍA DE LA MDM, PARA EL SISTEMA (OXIDANTE-MT-LSS).....	112
TABLA 3.29	CALIFICACIÓN DE LA PREFACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSS Y NaClO-MT-LSS PARA LA DEGRADACIÓN DE TBZ EN AGUA	113
TABLA 3.30	COSTOS TOTALES DE LOS SISTEMAS EVALUADOS	113
TABLA 3.31	IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN DE TIABENDAZOL DURANTE SU DEGRADACIÓN POR LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSN, NaClO-MT-LSS Y SUS BLANCOS.....	115

TABLA 3.32	IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN DE TIABENDAZOL DURANTE SU DEGRADACIÓN POR LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSN, NaClO-MT-LSS Y SUS BLANCOS (CONTINUACIÓN A).....	116
TABLA 3.33	IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN DE TIABENDAZOL DURANTE SU DEGRADACIÓN POR LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSN, NaClO-MT-LSS Y SUS BLANCOS (CONTINUACIÓN B).....	117
TABLA 3.34	IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN DE TIABENDAZOL DURANTE SU DEGRADACIÓN POR LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSN, NaClO-MT-LSS Y SUS BLANCOS (CONTINUACIÓN C).....	118
TABLA 3.35	IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN DE TIABENDAZOL DURANTE SU DEGRADACIÓN POR LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSN, NaClO-MT-LSS Y SUS BLANCOS (CONTINUACIÓN D)	119
TABLA 3.36	IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN DE TIABENDAZOL DURANTE SU DEGRADACIÓN POR LOS SISTEMAS H ₂ O ₂ -MT-LSN, NaClO-MT-LSS Y SUS BLANCOS (CONTINUACIÓN E).....	120

ABREVIATURAS

COT	Carbono Orgánico Total
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno cinco (prueba 5 días)
DCC	Diseño Central Compuesto
DDE	Diseño De Experimentos
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
EC _{xx}	Dosis de contaminante para XX% de inhibición
FM	Fracción Magnética
FNM	Fracción No Magnética
FRX	Flourescencia de Rayos X
HPLC	High Performance Liquid Cromatography
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
HO•	Radical Hidroxilo
IB	Índice de biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO – DQO/DBO ₅)
k	Constante cinética aparente
LSS/LSN	Luz Solar Simulada / Luz Solar Natural
MT	Mena de Titanio
NaClO	Hipoclorito de Sodio
pH	Potencial de Hidrógeno
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
RAAM	Reactor Abierto con Agitación Mecánica
SF	Sin Fraccionar
TBZ	Tiabendazol
TPs	Productos de Transformación
UV	Ultravioleta

RESUMEN

La agricultura es considerada como la principal fuente de contaminación del agua por plaguicidas. Sin embargo, las industrias de envasado o procesamiento de alimentos también se reconocen como fuentes de contaminación relevantes por estos compuestos, los cuales aún no han sido investigados a profundidad. Entre los plaguicidas más utilizados en este tipo de industrias es el tiabendazol (TBZ), el cual es un fungicida que se utiliza para prevenir y/o tratar una amplia gama de patógenos de frutas y de verduras, sin embargo, los procesos convencionales utilizados en las PTAR de estas industrias son poco eficientes, por lo que es común encontrar la presencia del TBZ en sus efluentes. En este trabajo se realizó la degradación de TBZ por medio de dos sistemas tipo foto-Fenton heterogéneo. Estos se componen de H_2O_2 -MT-LSS, y NaClO -MT-LSS, trabajando a un pH cercano a la neutralidad y con una irradiación de 400 W/m^2 . En la primera etapa se realizó el acondicionamiento de la mena de titanio (utilizada como proveedora de hierro) por medio de una molienda, tamizado y una separación magnética para concentrar los óxidos de hierro presentes en ella. A continuación, se determinaron las características fisicoquímicas de la MT, para conocer su composición química por medio de Fluorescencia de Rayos X y sus fases mineralógicas por medio de Difracción de Rayos X; en los análisis de FRX, el FeOx y el TiO_2 fueron los elementos mayoritarios en la FM de la MT en un 50.4 y 45.2 % respectivamente. Las fases mineralógicas de la FM de la MT encontradas fueron ilmenita (47.8 %), hematita (12.5 %), magnetita (11.6 %), rutilo (11.5 %) y magnesioferrita (16.2 %), principalmente. En la segunda etapa, se realizaron pruebas exploratorias de cinéticas de degradación de TBZ en un reactor abierto con agitación mecánica (RAAM), donde se evaluaron por separado diferentes combinaciones de tratamientos para conocer el comportamiento de cada factor en la degradación del fungicida, donde en aquellas las combinaciones que utilizaron todos los factores fueron aquellos que obtuvieron una constante de velocidad mayor en la degradación de TBZ; H_2O_2 -MT-LSS ($k= 0.0260 \text{ min}^{-1}$) y NaClO -MT-LSS ($k= 0.2253 \text{ min}^{-1}$), todas estas pruebas fueron cuantificadas por cromatografía líquida de alta resolución

(High Performance Liquid Chromatography, HPLC por sus siglas en inglés). En la tercera etapa, a partir de estos resultados, se realizó un diseño de experimentos para evaluar los factores de mayor influencia y llevar a cabo una optimización de valores para la degradación de diferentes concentraciones de TBZ, donde se determinó que las dosis de los oxidantes eran los que presentaban la mayor influencia sobre la degradación de TBZ, mientras que las dosis de la MT, favorecían el consumo de los oxidantes. Por medio del programa *Statgraphics Centurion* se obtuvieron los modelos estadísticos de cada sistema, y se reprodujeron experimentalmente los valores óptimos teóricos obtenidos de dichos modelos con la finalidad de comprobar que el modelo es viable para su aplicación, en donde se alcanzaron degradaciones de TBZ del 99 y 100% en ambos sistemas. En la cuarta etapa, a los efluentes producidos después de la aplicación de cada sistema, se les realizaron análisis de calidad del agua y medición de toxicidad por medio de la bacteria *Vibrio fischeri* mediante el procedimiento que establece la ISO 11348-3, esto con la finalidad de determinar la mejor calidad del efluente tratado comparando los dos sistemas trabajados en este estudio, en donde el sistema compuesto por H₂O₂-MT-LSS en sus mejores condiciones alcanzó remociones de COT del 40%, y de DQO del 67%, se logró un IB expresado como relación DBO₅/DQO de 0.4 y la toxicidad disminuyó a un 53%, en el caso del sistema NaClO-MT-LSS en sus mejores condiciones se lograron remociones de COT y DQO de 50% y 76% respectivamente, el IB expresado como relación DBO₅/DQO de 0.5 y una disminución de la toxicidad del 71%, siendo este último sistema el que obtuvo una mejor calidad en su efluente. La quinta etapa consistió en una estimación de la prefactibilidad técnico-económico de cada sistema, con el objetivo de determinar cuál sería el sistema más viable para su aplicación tanto técnica como económicamente mediante una matriz de decisión multicriterio, en donde el sistema H₂O₂-MT-LSS obtuvo una máxima calificación de 64/100 y el sistema NaClO-MT-LSS una calificación de 95/100, concluyendo que éste último sistema es el mejor candidato para la degradación de éste contaminante en cuanto a criterios técnicos y económicos.

I. INTRODUCCIÓN

El incremento en la producción y el uso de los compuestos químicos en los últimos cien años ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos puedan ocasionar sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos (Tomlin, 1998). Los plaguicidas se encuentran entre los principales compuestos orgánicos encontrados como contaminantes en los efluentes de aguas residuales de la industria de plaguicidas, industrias de envasado de frutas y verduras y de las actividades agrícolas. La contaminación del agua por plaguicidas se considera un problema generalizado, ya que estos generalmente tienen un efecto adverso directo sobre los organismos vivos (Lafi y Al-Qodah, 2006). Estos compuestos suelen ser de naturaleza tóxica y cancerígena, incluso en bajas concentraciones. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son en la mayoría de los casos contaminantes persistentes que resisten en grado variable a la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada (Hayo y Van der Werf, 1996; Albert, 1998). El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha provocado que en la actualidad se detecten residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgos potenciales a la salud pública (Bandala *et al.*, 1998).

Los informes de las Naciones Unidas estiman que, de todos los plaguicidas usados en la agricultura, menos del 1% alcanza los cultivos. El resto termina contaminando la tierra, el aire y, principalmente, el agua (Malato-Rodríguez *et al.*, 2001). Como estos contaminantes son habitualmente no biodegradables y sólo una pequeña cantidad de los residuos son tratados actualmente (por la carencia de tecnologías de tratamiento disponibles *in-situ*), existe un problema de acumulación de consecuencias no predecibles en un futuro cercano (Nair *et al.*, 1996; Morrison *et al.*, 1996).

Entre las tecnologías utilizadas para la eliminación de plaguicidas, que van desde tratamientos físicos como adsorción y filtros percoladores, hasta tratamientos biológicos y tratamientos terciarios no siempre alcanzan las degradaciones esperadas o involucran altos costos. Las operaciones de tratamiento terciario, actualmente implantadas en algunas depuradoras, como ósmosis inversa o adsorción con carbón activado (procesos que obtienen una fracción diluida y otra muy concentrada del contaminante, sin llegar a la degradación de este), muy a menudo, parecen no ser suficientemente eficaces para conseguir aguas con un

mínimo contenido de contaminantes persistentes (plaguicidas, fenoles, disolventes, etc.) (Malato-Rodríguez *et al.*, 2001).

Debido a lo anterior y a la recalcitrancia de estos contaminantes, es necesario el desarrollo de estudios que ofrezcan alternativas viables para el tratamiento de efluentes líquidos de las industrias que utilicen plaguicidas, dependiendo de la tecnología utilizada y de las características del agua. Sin embargo, estos métodos pueden ser muy costosos dependiendo del volumen de agua a tratar, si la concentración del contaminante es baja o si se requiere de un alto porcentaje de degradación (Armienta y Segovia, 2008).

Los Procesos de Oxidación Avanzada, denominados POA, son viables para el tratamiento de contaminantes persistentes en agua, como los plaguicidas, ya que muchos de estos compuestos se caracterizan por una alta estabilidad y/o gran dificultad para ser mineralizados totalmente (Naciones Unidas, 1999; Comisión Europea, 2000). Dentro de los procesos más costosos por el uso de reactivos, pero también más utilizados por su alta eficiencia de degradación, se tienen los procesos Fenton, foto-Fenton y la fotocatalisis. Para subsanar esta desventaja, se han evaluado a nivel de laboratorio catalizadores tipo Fenton y fotocatalizadores no convencionales o alternativos, entre los que destacan por sus altas eficiencias de degradación, las escorias metalúrgicas de la industria del hierro y del acero (Solís-López, 2014). Sin embargo, es importante realizar la evaluación de otros materiales que puedan abastecer el eventual mercado para el tratamiento de agua, y que sean de origen natural, como las menas de titanio de preferencia de baja ley (baja concentración del mineral), conocidas como arena negra. También es importante investigar el uso de otros oxidantes más económicos, e igual o más efectivos que el peróxido de hidrógeno, que es el que usualmente más se utiliza en los procesos Fenton y tipo foto-Fenton. Finalmente, es conveniente mencionar que, hasta el momento, son pocos los estudios en la aplicación de este material para el tratamiento de estos contaminantes en específico. También es de sumo interés el uso de fotoreactores que permitan tratar mayores cantidades de agua y sean de fácil manejo, como lo son los reactores abiertos con agitación mecánica, conocidos comúnmente como “raceway”, los cuales son económicos y presentan eficiencias similares a los fotoreactores convencionales.

II. OBJETIVOS

II.1 General

Determinar el desempeño de una mena de titanio, peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio, empleando luz solar simulada para la degradación de tiabendazol en agua en un reactor abierto con agitación mecánica.

II.2 Específicos

1. Evaluar a nivel laboratorio, la influencia de la concentración inicial de tiabendazol y las dosis de los dos oxidantes y de la mena de titanio sobre la eficiencia de degradación del contaminante en agua, utilizando un reactor abierto con agitación mecánica aplicando un diseño de experimentos.
2. Establecer los valores óptimos de los factores experimentales evaluados para la obtención simultánea de la máxima degradación de tiabendazol y mínima concentración residual de los oxidantes, para cinco concentraciones iniciales de tiabendazol.
3. Determinar la calidad del efluente generado de los dos sistemas estudiados bajo las condiciones óptimas obtenidas, mediante análisis de DBO_5/DQO , COT, y toxicidad, para comparar la eficiencia de tratamiento entre ambos sistemas.
4. Estimar la prefactibilidad técnico-económica de los procesos evaluados, con base en los valores óptimos de los factores experimentales estudiados, la eficiencia de degradación de tiabendazol, toxicidad y biodegradabilidad de los efluentes producidos y los costos unitarios de tratamiento estimados para las cinco concentraciones iniciales de tiabendazol.

III. HIPÓTESIS

En condiciones óptimas experimentales, el sistema de oxidación integrado por una mena de titanio, hipoclorito de sodio y luz solar simulada presentará velocidades de degradación del tiabendazol más altas y toxicidades iguales o menores que los que presente el sistema mena de titanio, peróxido de hidrógeno y luz solar simulada. Lo anterior debido a que el primer sistema generará, además de radicales OH, los del cloro, que permitirán acelerar la reacción de degradación del tiabendazol.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1. Generalidades del tiabendazol

El término plaguicida es el nombre genérico que recibe cualquier tipo de sustancia o mezcla de sustancias, que son usadas para controlar plagas o insectos que atacan cultivos y que representan vectores de enfermedades (Calderón *et al.*, 2004).

Varios plaguicidas han ayudado al humano en el control de plagas, pero por otra parte también han causado un elevado número de alteraciones a la salud; por ejemplo, la presencia de cáncer, mutaciones, abortos espontáneos, entre otros. Existe un amplio número de plaguicidas y la mayor parte de las veces son sintéticos, por ejemplo, los organoclorados, los organofosforados, los carbamatos y los organometálicos, que son muy difíciles de biodegradar mediante tratamientos convencionales (Cisneros, 2001).

Debido al uso extensivo de los plaguicidas, su toxicidad y persistencia constituyen un grave riesgo para los ríos, mares, lagos, arroyos y lagunas que estén en contacto con estos, además de repercutir gravemente sobre la salud, contaminación del aire, en los alimentos, y daño a animales (Restrepo, 1992).

Los plaguicidas se pueden agrupar con base en distintos criterios; en la siguiente tabla se muestra la clasificación propuesta por la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) en el 2016.

El propósito de ésta clasificación es el de coadyuvar al buen uso y manejo de los plaguicidas que se enlistan en el catálogo de plaguicidas autorizados por CICOPLAFEST, en las áreas de empleo agrícola, forestal, pecuario, industrias, jardinería y doméstico, según sea el caso; contiene la información básica de los plaguicidas autorizados para su uso.

Tabla 1.1 Clasificación de Plaguicidas de acuerdo con la CICOPLAFEST (2016).

Criterio	Clasificación
Organismos que controlan	Insecticidas, fungicidas, molusquicidas, acaricidas, nematocidas, avicidas, rodenticidas, bactericidas, y herbicidas.
Modo de acción	De contacto, repelentes, fumigantes, defoliantes, sintéticos y de ingestión.
Composición química	Organoclorados, clorofenoxi, organoestánicos, triclopicolínico, piretroides, carbamatos, biperidílicos, derivados de la urea, organoazufrados, carbamidas, derivados de los ácidos tricloroacético, organofosforatos, tiocarbamatos, dinitrofenoles, guanidinas, ftalimidas y triazinas.
Persistencia	Ligeramente persistentes, poco persistentes, moderadamente persistentes, altamente persistentes y permanentes.
Uso al que se destinan	Acuícola, pecuario, forestal, doméstico, urbano industrial, jardinería.
Concentración	Ingrediente activo, plaguicida técnico y plaguicida formulado.

1.1.1. Distribución de los plaguicidas en el medio ambiente

Como resultado de la actividad agrícola, aproximadamente el 47% del producto plaguicida aplicado se deposita en los suelos, y aguas colindantes o se dispersa en la atmósfera (Restrepo, 1992).

Los plaguicidas, después de su aplicación, se desplazan por la superficie terrestre o penetran en el suelo, arrastrados por la lluvia o el viento. Estos contaminantes logran abrirse paso hasta aguas subterráneas, tierras húmedas, ríos, lagos y océanos en forma de sedimentos y cargas químicas transportadas por los ríos. Las aguas fluyen sobre la superficie de la tierra, ya sean por las lluvias, irrigación u otras fuentes, que pasan por zonas bajas, y en su camino disuelven a los plaguicidas presentes en el suelo. Por otra parte, en su movimiento, tanto el agua como el viento erosionan el suelo y arrastran consigo partículas, las cuales pueden llevar consigo plaguicidas absorbidos. El ambiente acuático es ampliamente complejo y diverso, incluye distintos tipos de ecosistemas, corrientes de agua, lagos, ríos, estuarios, costas marinas y las

aguas profundas de los océanos, los plaguicidas pueden llegar a estos ecosistemas por diferentes vías.

A lo anterior, se le suma el mal manejo de los contenedores que son lavados inadecuadamente, y al ser desechados traen consigo una alta concentración de plaguicidas, provocando otra fuente de contaminación. Cuando el plaguicida se disuelve en el medio, la distribución ocurre por difusión. En estos procesos el conocimiento de la solubilidad en agua de un plaguicida es suma importancia (Orta-Arrazcaeta, 2002).

1.1.2. Características fisicoquímicas y toxicológicas del tiabendazol

El tiabendazol (TBZ) de nombre químico IUPAC: (2-(4-tiazolil)) bencimidazol, es un complejo orgánico cuya estructura está conformada por dos anillos heterocíclicos aromáticos unidos entre sí, uno de bencimidazol y uno de tiazol (Figura 1.1). Es conocido por su uso como agente antihelmíntico y fungicida, se utiliza principalmente en frutas y verduras para prevenir el moho, la podredumbre, el tizón y las manchas en las plantas durante el desarrollo del cultivo, para aumentar la productividad y mejorar la vida de almacenamiento y la calidad de las plantas y cultivos cosechados. Este fungicida se utiliza comúnmente en plátanos, zanahorias, frutas cítricas, champiñones, frutas pomáceas, papas, soja y trigo (De Liñan, 1999; EPA, 2002; Piccirilli y Escandar, 2009).

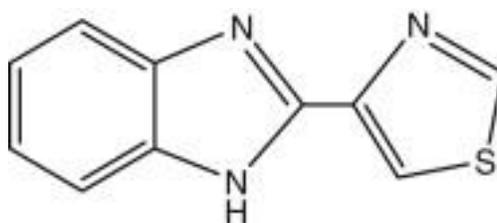


Figura 1.1 Estructura química del tiabendazol

Fue introducido en 1964 por *Merck Chemical Co.* como un fármaco antihelmíntico para el tratamiento de infestaciones de lombrices intestinales en humanos y ganado, y fue aprobado en los Estados Unidos en 1967. Más tarde se utilizó como fungicida para controlar las enfermedades de las frutas y verduras y fue registrada por primera vez en Estados Unidos en 1969 por *Merck and Company, Inc.* (Dumancas *et al.*, 2014).

En la Tabla 1.2 se presentan las principales propiedades fisicoquímicas y toxicológicas del tiabendazol.

Tabla 1.2 Características fisicoquímicas y toxicológicas del tiabendazol

Características		Referencia
Fórmula química	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	INECC, 2017
Peso molecular	201.26 g/mol	INECC, 2017
pK_a (20 °C)	4.73 y 12	EC, 2001
Solubilidad en agua	pH 4: 0.16 g L ⁻¹ (20 ± 0.5 °C) pH 7: 0.05 g L ⁻¹ (20 ± 0.5 °C) pH 10: 0.03 g L ⁻¹ (20 ± 0.5 °C)	EC, 2001 INECC, 2017
Densidad	1.103 g/cm ³	Syngenta, 2016
Punto de fusión	305 °C	INECC, 2017
Presión de vapor	4x10 ⁻⁹ mm Hg a 25°C	INECC, 2017
Toxicidad aguda en organismos acuáticos y/o terrestres	Toxicidad aguda oral (LD ₅₀): 3100 mg kg ⁻¹ (ratones) Efecto crónico en humanos: Daños en el sistema nervioso y tracto gastrointestinal.	Syngenta, 2016 UNA, 2017
Persistencia en el ambiente	Altamente persistente (403 días)	INECC, 2017
Sinónimos	Bovizole, Eprofil, Equizole, Lombristop, Mertect, Mintezol, Minzolum, Nemapan, Omnizole, Polival, Thiaben, Thibenzole	INECC, 2017

El tiabendazol es un polvo inodoro de color blanco o crema, con baja solubilidad en agua, pero es fácilmente soluble en ácidos y álcali. No se hidroliza fácilmente, ni se metaboliza en el suelo en condiciones aerobias o anaerobias. Si se libera a la atmósfera existe principalmente en fase sólida como partículas y en la fase gaseosa como vapor, se degrada en la atmósfera al reaccionar con radicales hidroxilo producidos fotoquímicamente (FAO, 2016).

El metabolismo y su absorción del tiabendazol en humanos y animales de granja ha sido estudiada (Tocco *et al.*, 1964; 1965). La administración oral de tiabendazol a ovejas (50 mg/kg), vacas (200 mg/kg), cabras (50 mg/kg), cerdos (50 mg/kg) y humanos (1000 mg/kg)

produjo una rápida absorción del tracto gastrointestinal y un efectivo excretado, por otro lado, también se metaboliza una parte a un compuesto que se hidroxila en el anillo de bencimidazol o conjugado como glucurónido o sulfato (Tocco *et al.*, 1964; 1966).

La degradación del tiabendazol en suelo arenoso con actividad microbiana se estudió en condiciones aerobias a 25 ± 1 °C, presentando una vida media de aproximadamente 737 días. Los resultados de ese estudio indicaron que el tiabendazol es bastante estable en el suelo, pero que eventualmente se mineralizará en condiciones aerobias a CO₂; por otra parte, no hay degradación apreciable en condiciones anaerobias (Daly y Williams, 1990; 1991).

También se encontró que el tiabendazol es fotolíticamente estable en la superficie del suelo, con una vida media calculada de 933 días. Las muestras recuperadas de suelo irradiadas y no irradiadas promediaron aproximadamente el 98 y el 104% respectivamente y el 90 – 100% de la presencia del tiabendazol (Dykes y Kabler, 1990).

Se demostró que este plaguicida (< 0.1 mg/L) se degrada de forma más rápida en el agua cuando se expone a la luz solar artificial, con una vida media de aproximadamente 29 h. La degradación dio como resultado la formación de benzimidazol-2-carboxamida (~10%), y fracciones relativamente bajas de benzimidazol (~6%) (Flynn, 1994; Traore *et al.*, 2005), la importancia de conocer estos subproductos es para determinar una ruta de degradación de dicho contaminante, si éste al descomponerse genera un subproducto que sea más tóxico que el tiabendazol originalmente.

1.1.3. Efectos en la salud y en el ambiente provocados por la exposición al tiabendazol

La persistencia de un plaguicida es la duración de éste sin cambio molecular en el ambiente, a partir del tiempo de su aplicación. Los plaguicidas y sus productos de degradación o metabolitos pueden producir efectos adversos al ambiente y a la salud humana. Algunos de estos son mutagénicos, citotóxicos o incluso carcinogénicos (Kim *et al.*, 2014).

Los trabajadores agrícolas son los que están frecuentemente expuestos a este plaguicida, pero hace falta más información o estudios sobre la exposición a este contaminante. Para el público en general, existe una fuente potencial de exposición a los residuos de TBZ en los alimentos (EC, 2008). Además, también se presenta una obvia fuente de exposición cuando se utiliza como tratamiento médico antihelmíntico provocando en algunos casos efectos adversos como dolor abdominal, náuseas, mareos y otro tipo de problemas cognitivos (Cook, 1990; Ekman *et al.*, 2014). Por otra parte, puede resultar nocivo por inhalación, ingestión o por absorción a través de la piel, causando irritación en los ojos y la piel (Langenbach, 2013). Puede irritar las membranas mucosas y del tracto respiratorio superior (EPA, 2015; Maqueda-Solves, 2017).

Por lo general, las aves y los mamíferos pueden estar expuestos a este plaguicida cuando es aplicado como aerosol foliar o granular por una variedad de rutas, incluida la ingestión, el contacto dérmico y la inhalación (Dumancas, *et al.*, 2014). En estudios realizados con ratones se han encontrado efectos en riñones y el hígado, así como toxicidad teratogénica y reproductiva en dosis altas (700 a 2400 mg/kg de peso corporal) (Ogata *et al.*, 1984; Tada *et al.*, 2001). El TBZ es extremadamente tóxico para los organismos acuáticos, en especial al fitoplancton por lo que la liberación de aguas residuales que contengan este fungicida al medio ambiente, está prohibida dentro de la Unión Europea (European Commission EC, 2001).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) en el 1984, clasificó al TBZ como probablemente carcinogénico en dosis altas. El uso de los datos de monitoreo del Programa de datos de plaguicidas (PDP), datos de ensayos de campo, residuos del nivel de tolerancia y residuos de ganado calculados dio como resultado un enfoque de 13,000 MOE (Margen de exposición) para el humano en general (EPA, 2002). Puede causar una alteración en el equilibrio de la hormona tiroidea y daño hepático (LOAEL de ~30 mg/kg/día y NOAEL ~10 mg/kg/día) (EPA, 2002; Kim *et al.*, 2009; Müller *et al.*, 2014).

1.1.4. Presencia del tiabendazol en el agua

La producción de cítricos y la industria de procesamiento de fruta tiene una gran importancia en el área agrícola, y la exportación de frutas tiene un peso importante en la economía (Montolui-Vidal, 2010). Uno de los problemas del comercio de frutas es el deterioro de estos frutos durante su almacenamiento y su transporte, causado por microorganismos, hongos e insectos. Esto reduce el rendimiento económico de la actividad agrícola. Para prevenir la descomposición de estos, los plaguicidas, entre ellos el tiabendazol, son agregados después de la cosecha (Burden y Wilss, 1989).

Debido a su persistencia y uso intensivo, este plaguicida representa una fuente importante de contaminación ambiental, especialmente en las áreas cercanas con una fuerte actividad relacionada con las frutas.

El tiabendazol está presente principalmente en las aguas residuales del campo agrícola que son drenadas por el agua de lluvia, y en las aguas residuales de las plantas de procesamiento de frutas (Langenbach, 2013). Esto se debe a que las aguas residuales tratadas o no tratadas, son vertidas a cuerpos de agua superficiales.

En la Tabla 1.3 y 1.4 se muestran concentraciones detectadas en efluentes de sitios agrícolas:

Tabla 1.3 Concentraciones de tiabendazol en efluentes de sitios agrícolas

<i>Sitio</i>	<i>Concentración reportada (mg L⁻¹)</i>	<i>Referencia</i>
Planta empacadora de Bananas, Costa Rica	0.66 0.125 0.126	Castillo <i>et al.</i> , 1997; 2000; 2006
Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), España	0.037	Masia <i>et al.</i> , 2013
Industria agroalimentaria, España	0.0033	Pérez <i>et al.</i> , 2014
Planta empacadora de Frutas, Sudamérica	5.00	Tiscornia <i>et al.</i> , 2015

Tabla 1.4 Concentraciones de tiabendazol en efluentes de sitios agrícolas (Continuación)

Sitio	Concentración reportada (mg L⁻¹)	Referencia
Planta de cítricos, España	0.07	Jiménez-Tototzintle <i>et al.</i> , 2015
Río Danubio, Territorio Rumano	0.053	Chitescu <i>et al.</i> , 2015
Planta empacadora de Frutas, España	2.00 1.09 0.89 0.78	Peris-Vicente <i>et al.</i> , 2016a; 2016b
Canal agrícola, España	0.44 0.51 0.24	
PTAR, España	1.57 1.3 0.5	
Planta empacadora de frutas, Grecia	0.1	

Para evitar la contaminación del agua ambiental con plaguicidas, el alcantarillado y las aguas residuales son depuradas en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) antes de descargar en las corrientes de los ríos. Con el fin de evaluar la calidad de los residuos y el agua de alcantarillado, se han solicitado a las industrias procesadoras de frutas que monitoreen plaguicidas en sus propias aguas residuales antes de tirarlos, para reducir el impacto ambiental de su actividad (CE, 2008).

1.1.5. Legislación ambiental aplicable para el tiabendazol

Actualmente, en México, es la SEMARNAT quien regula los criterios legales en calidad de agua residual descargada con base en las normas oficiales mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997, estableciendo los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales, en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal y para aquellas que se reutilicen en servicio al público. Sin embargo, dentro de estas normas no existe regulación que indique la concentración límite de tiabendazol en las descargas de agua residual a cuerpos receptores, la única regulación en materia orgánica son los límites de DBO, sólidos, grasas y aceites; en la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994, “Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano” existen los límites máximos permisibles para plaguicidas (aldrín y dieldrín) de 0.03 mg L^{-1} , pero el tiabendazol aún no se encuentra normado. Se encuentra en la lista de plaguicidas autorizados (CICOPLAFEST, 2004), sin embargo, no proporciona información acerca de la concentración máxima permitida para agua de consumo humano. Por otro lado, la *Food and Drugs Administration* (FDA) recomienda que la concentración límite para microcontaminantes, sea inferior a $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en las descargas de agua residual (Siemens *et al.*, 2008).

El tiabendazol fue evaluado por la Reunión Conjunta FAO/OMS sobre residuos de plaguicidas (JMPR por sus siglas en inglés) en 1970 hasta 1981. Se recomendaron valores límite en manzana, bananas, cereales, cítricos, despojos comestibles, carne, leches, cebollas, pera, papa, fresa, remolacha, azucarera, melaza, y ahora se han adoptado estos valores como los CXLs (límites máximos residuales del Codex para plaguicidas). El Comité Mixto de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA por sus siglas en inglés) evaluó al tiabendazol en el año 1992 y recomendó un Límite Máximo de Residuos (LMR) de 0.1 mg/kg para todos los tejidos comestibles del ganado bovino, caprino, ovino y porcino, así como para la leche de vacas y cabras. El compuesto se revisa bajo el programa de revisión periódica del Comité del Codex sobre Residuos de Plaguicidas (CCPR) sobre la base de una presentación del fabricante básico y la información proporcionada por los países miembros del Codex.

A pesar de lo mencionado anteriormente, el uso extensivo de TBZ en plantas empacadoras de frutas está generando preocupaciones ambientales por su alta persistencia, ya que se ha

encontrado frecuentemente en los cuerpos de agua de las áreas de producción de fruta, por lo que el agua residual generada tras el proceso post-cosecha debe cumplir los criterios establecidos en el Decreto 33/2015, antes de su vertido al alcantarillado. En ese documento, se especifica que la concentración de plaguicidas en los efluentes de agua residual (entre los que se encuentran los fungicidas post-cosecha habitualmente empleados) no debe exceder de 0.05 mg L^{-1} (BOC, 2015).

Para minimizar el riesgo ambiental asociado con su uso, el TBZ recibió la autorización de la Comisión Europea (CE) en virtud de la cláusula de que “Se debe prestar especial atención al control de las aguas residuales producidas por su uso y, cuando corresponda, a las medidas de mitigación de riesgos (es decir, el tratamiento de aguas residuales antes de su liberación al ambiente) deberían implementarse” (CE, 2000; CE, 2017).

En la Comunidad Europea, la presencia de concentraciones residuales de plaguicidas en las aguas superficiales y subterráneas se regula a través de diferentes directivas, como la Directiva de aguas subterráneas (Directiva 2006/118/CE), la Directiva de agua potable (Directiva 98/83/CE), y la Directiva marco de agua (DMA) (Directiva 2000/60/CE), la cual ha sido modificada (Directiva 2008/105/CE; Directiva 2013/39/UE). Los límites de concentración para agua subterránea son de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para plaguicidas individuales y $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para plaguicidas totales. La directiva de estándares de calidad ambiental (EQS) (Directiva 2008/105/CE) estableció la concentración máxima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, en ausencia de límites máximos permisibles para un contaminante específico.

1.1.6. Procesos de tratamiento de agua utilizados en la degradación de plaguicidas

Actualmente existen varios métodos para la eliminación de plaguicidas, los cuales dependen del tipo y la cantidad que debe eliminarse. Estos métodos pueden ser aceptables para remover un grupo de contaminantes, pero inadecuados para otros (FAO, 1996).

La modificación de la calidad del agua implica la utilización de procesos físicos, químicos y biológicos, cada uno de los diferentes procesos tienen distintas limitaciones, en cuanto a su aplicabilidad, efectividad y coste. En este contexto, los procesos biológicos convencionales, no dan siempre resultados satisfactorios, especialmente cuando se aplican al tratamiento de

aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por las industrias químicas son tóxicas o resistentes al tratamiento. Para eliminar el TBZ de soluciones acuosas se han estudiado muchos adsorbentes naturales (arcillas de aluminio) logrando una capacidad de adsorción de TBZ a 17.50 mg TBZ/gr de arcilla (Jalil *et al.*, 2014). También se ha demostrado una capacidad de adsorción óptima en los minerales de arcilla, debido a sus grandes valores de área superficial y de capacidad de intercambio de cationes (Crini, 2006). En el caso de los tratamientos biológicos, se ha demostrado que estos no son eficientes en la eliminación de TBZ, donde alcanzan degradaciones menores al 3% (Bolong *et al.*, 2009), tal y como se aprecia en las Tablas 1.5 y 1.6. Por lo tanto, una opción viable para el caso de aguas residuales biológicamente persistentes, puede ser el uso de tecnologías avanzadas basadas en la oxidación química.

En las siguientes tablas se muestran diferentes procesos aplicados para la remoción de tiabendazol y otros plaguicidas en agua.

Tabla 1.5 Procesos utilizados para la degradación de plaguicidas en agua

Proceso	Contaminante	Eficiencia	Referencia
Reactor biológico/sedimentación secundaria	Tiabendazol	Nula	Bernabeu <i>et al.</i> , 2011
Fotocatálisis	Tiabendazol	Degradación del 88% en 60 minutos	Bernabeu <i>et al.</i> , 2011
Biológico (MBR)	Tiabendazol	Nula	Pérez <i>et al.</i> , 2014
Foto-Fenton	Tiabendazol	Degradación: >99% en 30 min	Pérez <i>et al.</i> , 2014
Foto-Fenton	Tiabendazol Acetamiprid	Degradación: 99% TBZ 91% ACTM en 240 min	Carra <i>et al.</i> , 2015
Adsorción Aluminio/Arcilla	Tiabendazol	17.50 mg de TBZ por gr de Al/arcilla	Jalil <i>et al.</i> , 2014

Tabla 1.6 Procesos utilizados para la degradación de plaguicidas en agua (Continuación)

Proceso	Contaminante	Eficiencia	Referencia
Adsorción Montmorillonita	Tiabendazol Bencimidazol	180 mg TBZ/mg montmorillonita 100 mg de BCMD/mg montmorillonita	Lombardi <i>et al.</i> , 2006
Fotocatálisis solar	Tiabendazol Imidazol Acetamiprid	Degradación en agua real: >10% TBZ >60% IMZ 15% ACTM en 25 min	Jiménez <i>et al.</i> , 2015
Biológico	Diuron Metributin Atrazina Etc.	Degradación del ±15% de cada uno	Vilar <i>et al.</i> , 2012
Adsorción Cenizas volantes	Metribuzin Metolaclor Atrazina	0.20mg MTZ/g CV 0.28mg MLC/g CV 0.38mg ATZ/g CV	Singh, N., 2009
PTAR Tratamiento secundario	Diazinón Diurón Atrazina Sunazina Malatión	Degradación del ±40% de cada uno	Köck-Schulmeyer <i>et al.</i> , 2013
Coagulación	Atrazina	Nula	Miltner, 1989
Cloración	Atrazina	Nula	Miltner, 1989
Oxidación	Atrazina	Degradación de 99% en 10 min	Rodríguez <i>et al.</i> , 2004
Fenton	Atrazina	Degradación del 90% en 5 días	Barreiro <i>et al.</i> , 2007

1.2. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Como se puede apreciar en el inciso anterior, para que haya una eficiente degradación de contaminantes específicos se requiere de una combinación de tratamientos terciarios. Estos procesos son clasificados como destructivos y no destructivos, y son utilizados según el elemento contaminante, la concentración y el caudal a tratar, por lo que se han desarrollado procesos de oxidación más eficientes los cuales se llaman Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Se aplican generalmente en pequeña o mediana escala, especialmente para los casos en los que los métodos convencionales pierden eficiencia (Forero *et al.*, 2005), e involucran la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes (Glaze *et al.*, 1987).

Los POA constituyen una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de diversas industrias, como: la química, agroquímica, textil, pintura, etc., principalmente (Garcés *et al.*, 2004). Se basan en reacciones químicas capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias como la formación del radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), que es altamente reactivo ya que presenta un elevado potencial de oxidación (E° 2.8 V) (Legrini *et al.*, 1993; Andreozzi *et al.*, 1999). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable.

Los agentes oxidantes más comunes que se utilizan son combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis. Se pueden clasificar de acuerdo a la fase reactiva para la degradación en procesos en fase homogénea y heterogénea, como se muestran a continuación (Babuponnusami y Muthukumar, 2014). La Tabla 1.7 presenta estas clasificaciones.

La eficiencia de la reacción de oxidación se evalúa por lo general, en términos de la disminución de carbono orgánico disuelto (COD) o de la demanda química de oxígeno (DQO). Sin embargo, además de los análisis químicos se necesitan de ensayos de biodegradabilidad así como de la toxicidad del efluente, los cuales han sido postulados como los parámetros más adecuados para determinar la eficiencia de los POAs y garantizar que los efluentes de estos procesos sean lo suficientemente compatibles con procesos biológicos, ya

que mientras los POAs pueden oxidar los compuestos tóxicos o no biodegradables, los procesos biológicos son eficientes para la eliminación de los intermediarios generados (Amat *et al*, 2009).

Tabla 1.7 Clasificación de los procesos de oxidación avanzados

Procesos de Fase Homogénea	Procesos de Fase Heterogénea
<p>Sin aporte externo de energía:</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) ○ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) y (O₃/H₂O₂/OH⁻) ○ Peróxido de hidrógeno y catalizador (H₂O₂/Fe²⁺) 	<p>Ozonización catalítica (O₃/Cat)</p> <p>Ozonización fotocatalítica (O₃/TiO₂/UV)</p> <p>Fotocatálisis heterogénea (H₂O₂/TiO₂/UV)</p> <p>Fenton heterogéneo (H₂O₂/Fe²⁺/Fe³⁺/sólido)</p>
<p>Con aporte externo de energía</p> <p><i>Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Ozonación y radiación ultravioleta (O₃/UV) ○ Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H₂O₂/UV) ○ Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O₃/H₂O₂/UV) ○ Foto-Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂/UV) <p><i>Energía procedente de ultrasonidos (US)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Ozonización y ultrasonido (O₃/US) ○ Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (H₂O₂/US) <p><i>Electroquímica</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Oxidación electroquímica ○ Oxidación anódica ○ Electro-Fenton 	

1.2.1. Ventajas y desventajas de los POA

Las principales ventajas y desventajas de los POA respecto a los métodos tradicionales son (Andreozzi *et al.*, 1999; Chiron *et al.*, 2000; Serpone y Emelie, 2002; Forero *et al.*, 2005):

Ventajas:

- Tienen una capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, iones y agua, y la oxidación de los compuestos inorgánicos a iones (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que puedan llegar a crearse mediante otros métodos.
- Son útiles para tratar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Son ideales para preparar las corrientes para tratamientos convencionales (aumentan la biodegradabilidad).

Desventajas:

- Costos elevados en reactivos, por ejemplo, el O₃ y H₂O₂, y el elevado consumo energético en el uso de lámparas para generar radiación UV.
- En algunos casos se pueden formar subproductos tóxicos de reacciones indeseables.
- En algunos casos, podrían requerir tiempos de reacción elevados.
- Es necesaria mano de obra especializada.

1.2.2. Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Heterogénea

Los POAs en fase heterogénea han sido ampliamente estudiados en los últimos años, los cuales se basan principalmente en la foto-excitación de un semiconductor en estado sólido (usualmente TiO₂, ZnO, CdS) resultado de la absorción de radiación electromagnética en la región ultravioleta (Konstantinou y Albanis, 2004; Baran *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2010). La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación elevado (Blanco

y Malato, 2003). En dichos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos, sino que es probable que se tenga lugar a la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo (Prato-García, 2010). La fotocatalisis y la reacción de Fenton (metal de transición más peróxido de hidrógeno) son las dos técnicas de mayor aplicación ambiental reportada (Herney-Ramírez *et al.*, 2010).

1.2.3. Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Homogénea

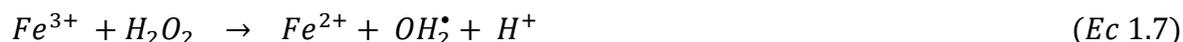
Los POA en fase homogénea se perfilan como una de las alternativas más atractivas para la degradación de contaminantes orgánicos (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007), debido a que es posible la generación eficiente de radicales HO•, mediante la aplicación de radiación solar, energía eléctrica, ondas sonoras y altas temperaturas (Blanco y Malato, 2003; Malato-Rodríguez, 2008). Los radicales HO• poseen propiedades adecuadas para reaccionar con compuestos orgánicos $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que los oxidantes como el ozono (Parra, 2001; Domenech *et al.*, 2002; Neyens y Baeyens, 2003; Martínez-Huitle *et al.*, 2008).

1.2.4. Reacción Fenton y foto-Fenton

Los estudios de J.H. Fenton a finales del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico, málico y otros compuestos orgánicos (Fenton, 1893; Sarria, 2003).

Se han utilizado este tipo de procesos para remover diversos tipos de contaminantes, entre los cuales se incluyen a los plaguicidas (Pignatello *et al.*, 1992; Malato *et al.*, 2007; Ballesteros *et al.*, 2008), nitro-aromáticos (Liou *et al.*, 2007), colorantes (Meric *et al.*, 2004; Selvam *et al.*, 2005; Buitrón, 2006), disruptores endocrinos (Klamerth *et al.*, 2009) y ciertos lixiviados (Lopez *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2009).

El proceso de Fenton consiste en la formación de radicales hidroxilo (OH•) por la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por un metal de transición (Fe, Mn, Mg, Cu). El mecanismo del proceso de Fenton no ha sido definido completamente, pues las reacciones involucran un gran número de intermediarios. Las reacciones principales son (Lipczynska *et al.*, 1995; Pimentel *et al.*, 2008; Solís, 2009):



Los radicales HO• se producen en la Ec. 1.6, y la regeneración catalítica del Fe²⁺ sucede en la Ec. 1.7, la cual resulta importante si se minimiza la generación de complejos de Fe³⁺, los cuales podrían causar la precipitación del catalizador (Neyensy Baeyens, 2003). Las especies Fe²⁺ y Fe³⁺ aparecen de manera simultánea en el medio de reacción, por lo que es poco significativo distinguir entre las reacciones iniciadas por la especie ferrosa o férrica (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).

Entre las condiciones importantes asociadas a los procesos Fenton y foto-Fenton en fase homogénea, es que necesitan operar a pH ácido para que se garantice la presencia de la especie FeOH²⁺ y así evitar la precipitación del hierro como hidróxido (Prousek *et al.*, 2007). Sin embargo, el uso de estos procesos en su fase homogénea implica también desventajas como las que se mencionan a continuación (Morales, 2013):

- ◆ Utilizan un intervalo limitado de pH (2.5 – 3.5). Si el pH es demasiado alto (pH >5) el Fe precipita como Fe(OH)₃ y el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en oxígeno.
- ◆ Para operar en condiciones de pH neutro, es necesario el empleo de agentes quelantes incrementando los costos de operación.
- ◆ Al final del tratamiento, el catalizador se precipita como un agente floculante, lo que provoca la pérdida del hierro en forma de lodos ácidos y a su vez se genera un problema de manejo de este residuo.

Además, otras desventajas asociadas con los procesos homogéneos de Fenton incluyen la formación de altas cantidades de lodos que contienen metales al final del proceso, lo que impone un efecto perjudicial sobre el medio ambiente y se pierde una gran cantidad de metales catalíticos; por lo tanto, conduce a un aumento en los costos asociados. Debido a estas dificultades, se han realizado varios esfuerzos para utilizar soportes sólidos para las especies de hierro activas. Se requiere que estos materiales exhiban alta actividad catalítica y estabilidad; y el metal no debe perderse por lixiviación. Los intentos también se han dirigido hacia la inmovilización de especies de hierro en diferentes soportes sólidos o el uso de óxidos de hierro insolubles como goethita, magnetita y hematita para simplificar la separación de hierro (Ameta *et al.*, 2018).

Para superar estas desventajas se ha desarrollado el proceso tipo Fenton en fase heterogénea, el cual permite operar a pH mayores a 3 y sin la pérdida del catalizador por precipitación del hidróxido de hierro, ya que no requiere el paso de separación de lodo; por lo tanto, ayudaría a reducir el costo de operación. En este proceso el hierro promueve la descomposición catalítica del H_2O_2 y se deposita en la estructura de un soporte poroso (Pouran *et al.*, 2014). Sin embargo, las reacciones que se producen pueden ser de menor velocidad que las alcanzadas en sistemas homogéneos, debido a las resistencias a la difusión de los contaminantes hacia los sitios activos del catalizador.

Aquellos sistemas que son asistidos con radiación solar han demostrado ser una alternativa de gran interés, esto es porque hace uso de una fuente renovable de energía para la generación de especies oxidantes (Muñoz *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Durante el tratamiento foto-asistido resulta común una rápida desaparición del color y la generación de moléculas oxidadas que permanecen incluso después de varias horas de tratamiento (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007).

Es por esto que la combinación del proceso tipo Fenton heterogéneo asistido por luz (sistema foto-Fenton heterogéneo) puede ser una medida para subsanar las desventajas anteriores. En este proceso los radicales hidroxilo son generados tanto por la foto-descomposición del peróxido de hidrógeno, como por el hierro (Hadjltaief *et al.*, 2014); de tal forma que en el

sistema hay una mayor producción de radicales hidroxilo y, en consecuencia, un mayor grado de mineralización (Domènech *et al.*, 2001).

La fotorreducción de Fe involucra la absorción de la radiación UV (fotones con longitudes de onda entre 360 y 450 nm) por especies de Fe (III), reacción que produce iones OH^- y Fe^{2+} (Butler y Seitz, 2006), como se muestra en la Ec 1.12, donde $h\nu$ es un fotón:



Se requiere de un mínimo de 7 W/m^2 de luz incidente para iniciar la fotorreducción del Fe (III), esta es independiente del pH de la solución (Butler y Seitz, 2006).

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

Los principales factores de influencia del proceso Fenton son: dosis de H_2O_2 , pH de la solución, estado de oxidación del hierro, tipo de irradiación y tamaño de partícula (Solís *et al.*, 2014).

a) Dosis de H_2O_2 y relación Fe(II)/ H_2O_2

La degradación de las moléculas orgánicas aumenta con un incremento de la dosis de H_2O_2 , debido a una mayor formación de radicales $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, estos radicales también pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno, por lo que, si este oxidante se encuentra en exceso, respecto a la dosis estequiométrica, consumirá radicales compitiendo con la reacción de degradación de contaminantes.

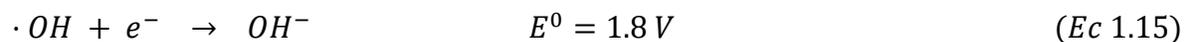
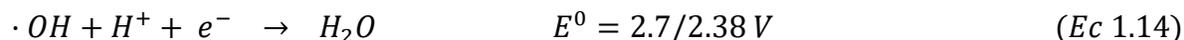
El exceso de peróxido de hidrógeno daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilo, una reacción no deseada porque afecta la eficiencia del proceso global (Ec. 1.13) (Kasiri *et al.*, 2008).



Mientras que la dosis de H₂O₂ influye significativamente sobre la eficiencia del proceso, la concentración de hierro afecta a la cinética. Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la dosis de reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como lo es la formación de Fe(OH)₃. Varios autores han propuesto una relación molar óptima de Fe(II)/H₂O₂, entre 10 y 25 (García-Ortiz, 2013), y otros una relación Fe:H₂O₂ de 1:5, 1:10 (masa/masa) (Chamarro *et al.*, 2001).

b) pH de la solución

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



A pH ácido, el hierro podría ser lixiviado, por lo que la reacción tipo Fenton ocurriría en fase homogénea y heterogénea (Sun y Lernley, 2011). Para distinguir si es fase homogénea o heterogénea según (Shanshan y Huang, 2006; Yuranova *et al.*, 2004; Feng *et al.*, 2003) conforme al pH que prevalezca durante la reacción, a pH (4.4 – 7.0) la oxidación se atribuye a la catálisis heterogénea y a pH < 4 la oxidación se puede atribuir a la catálisis homogénea.

c) Estado de oxidación del hierro

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

d) Tipo de irradiación

Los equipos de radiación UV consumen grandes cantidades de electricidad, lo que se limita el uso del proceso a nivel industrial. Por lo que se ha optado por la irradiación solar, como una opción más viable a lámparas de cortas longitudes de onda (UV₂₅₄ nm); además con la radiación solar es posible la fotorreducción del Fe. Los radicales producidos, principalmente los radicales hidroxilo HO[•], oxidan casi todas las sustancias orgánicas para producir CO₂, agua y sales orgánicas. La luz aumenta la eficiencia del proceso foto-Fenton en las que se favorece la formación de radicales por medio de las siguientes tres reacciones:

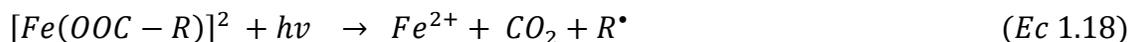
Fotólisis de H₂O₂: La fotólisis del peróxido de hidrógeno que es debida a la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno a 254 nm, para producir radicales hidroxilo (Ec. 1.16).



Foto-reducción de Fe(III) a Fe(II): Los compuestos ferrihidroxilados generados en las reacciones posteriores a la reacción Fenton son sensibles a la radiación produciendo iones de Fe(II) y radicales hidroxilo (Ec. 1.17).



Foto-decarboxilación de complejos de hierro: Los iones de Fe(III) forman complejos estables. Estos complejos son foto-químicamente activos y generan iones de Fe(II) cuando son irradiados (Ec. 1.18).



e) Tamaño de partícula del catalizador de hierro

La disminución del tamaño de partícula beneficia la actividad catalítica debido al incremento del área superficial y la exposición de los sitios activos en la superficie (Garrido-Ramírez, 2010). Sin embargo, es importante seleccionar un tamaño de partícula que permita una adecuada relación costo/beneficio por la energía requerida para la molienda, una fácil manipulación para separar el sólido del medio acuoso y para limpieza del reactor.

1.2.5. Cinética de las reacciones de oxidación

La reactividad elevada de los radicales HO• hace posible la degradación de un número amplio y complejo de compuestos orgánicos (Vinodgopal *et al.*, 1996; Méndez *et al.*, 2010). Factores como la fuerza de los enlaces, la estabilidad del radical formado, el número disponible de sitios para el ataque y efectos estéricos, afectan las características de los productos formados. Los radicales HO• reaccionan principalmente por abstracción de átomos de hidrógeno (C-H, N-H, O-H) o añadiéndose a enlaces insaturados (C=C) o anillos aromáticos. En el caso de la presencia de hetero-átomos (cualquier átomo salvo el carbono o hidrógeno, que forman parte de un compuesto orgánico), el proceso conduce a la formación de ácidos inorgánicos tales como: HCl, HNO₃, H₂SO₄, entre otros (Pignatello *et al.*, 2006).

La oxidación de compuestos aromáticos por medio de radicales HO• permite la formación de dos amplios grupos de compuestos. En el primer grupo se asocian los subproductos que presentan básicamente las mismas características estructurales del compuesto original (benceno, naftaleno poli-sustituidos), lo cual genera básicamente un efluente de mayor toxicidad y/o recalcitrancia que la del compuesto original (Sarria, 2003). En el segundo grupo de subproductos los que predominan son compuestos oxidados como los ácidos carboxílicos, los cuales se generan tras la ruptura de los anillos aromáticos (García-Montaña *et al.*, 2006; Prato-García *et al.*, 2009). Estos grupos están relacionados con la dosis de reactivos, tiempo de reacción, así como la presencia y/o ausencia de radiación solar natural o artificial (Rodríguez *et al.*, 2002; Lapertot *et al.*, 2008). De tal manera que utilizar mayores dosis de reactivos y mayores tiempos de reacción suelen conducir a la formación de sub-productos de menor toxicidad (Neyens y Baeyens, 2003; Christensen *et al.*, 2009). Sin embargo, hay que tener un equilibrio entre este parámetro y los costos asociados.

1.3.Mena de titanio

Los óxidos de hierro y titanio están disponibles y son abundantes en la corteza terrestre, como lo es la magnetita (α -Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃), ilmenita (FeO TiO₃), rutilo (TiO₂) y goethita (FeOOH). Estos se han estado utilizando en procesos de catálisis heterogénea y, se han implementado como alternativas atractivas para la remediación de suelos, aguas subterráneas y aguas residuales contaminadas, gracias a su potencial en la degradación de

contaminantes (como colorantes, plaguicidas y compuestos fenólicos) (Pouran *et al.*, 2014; Mirzaei *et al.*, 2017).

Las menas que contienen minerales de titanio, como la ilmenita (FeO TiO_3) y el rutilo (TiO_2), están ampliamente distribuidas alrededor del mundo, y son muchos los países que poseen depósitos explotables (Diabb, 2012). Los minerales de ilmenita y rutilo se encuentran en rocas y ciertas arenas de playa. Así la ilmenita, frecuentemente se haya asociada a la magnetita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$), mientras que el rutilo, aparece en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias (Morrall, *et al.*, 1985).

La ilmenita (nombre adquirido por las montañas Ilmen en Rusia) es un conjunto de óxidos de hierro y titanio que se concentran en diversos tipos de depósitos minerales que se utilizan como fuente de extracción de titanio para la producción de óxidos de titanio, usado mayormente en la industria del papel, plástico y pintura (Klein y Philpotts, 2013).

La ilmenita posee una gran importancia económica a nivel industrial, al ser una de las principales fuentes de titanio. El titanio a su vez se encuentra principalmente en los minerales de anatasa, brookita, ilmenita, leucozeno, perovskita, rutilo y esfeno. De estos minerales, sólo la ilmenita, leucozeno y el rutilo tienen una importancia económica significativa. Como metal, el titanio es bien conocido por su resistencia a la corrosión y por su alta relación resistencia/peso. Aproximadamente el 95% del titanio se consume en forma de dióxido de titanio (TiO_2) (USGS, 2018).

Para poder extraer estos minerales, se suele recurrir principalmente a los depósitos de placer, los cuales se tratan de depósitos de arena o grava que contienen granos concentrados de minerales que han sido transportados y concentrados por flujos de agua. Estos depósitos suelen hallarse en ríos y costas, particularmente en playas. Los depósitos generalmente son de color oscuro y se conocen como arena negra o “black sand” (Komar, 2005). En México existen depósitos de hierro y titanio en zonas costeras del océano Pacífico, dos de las regiones localizadas con importantes depósitos de arenas negras titaníferas son: San Antonio del Mar en Baja California y La Ventanilla en Oaxaca; sin embargo, estados como Guerrero, Colima y Chiapas cuentan con yacimientos metamórficos de contacto compuestos principalmente de minerales de hierro (SE, 2012).

En la Figura 1.2 se muestra un mapa con la ubicación de los yacimientos más importantes de minerales de titanio en el mundo. Es posible apreciar que muchos de ellos se encuentran en playas o cerca de la costa resaltando la importancia de los yacimientos sedimentarios (Sarmiento-Santiago, 2011).

En las Tablas 1.8 y 1.9 se muestran las fases mineralógicas de hierro comúnmente utilizadas para remover contaminantes.

Tabla 1.8 Fases mineralógicas del hierro utilizadas para remover contaminantes

Proceso	Fase mineralógica	Compuesto tratado y condiciones	Eficiencia	Referencia
Fenton inmovilizado con catálisis asistida	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Naranja II: 0.05 mM Dosis de catalizador: 0.96 g/L LSS: 90 mW/cm ² pH: 3 Dosis H ₂ O ₂ : 80 mM	Degradación: >90% en 120 min	Yuranova <i>et al.</i> , 2004
Foto-Fenton heterogéneo	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Fenol: 0.5 g/L Dosis de catalizador: 0.5 g/L pH: 7 Dosis de H ₂ O ₂ : 2.450 g/L Luz UV: 313 nm	Degradación: 80% en 240 min	Martínez <i>et al.</i> , 2007
Fotocatálisis	Fe ₂ O ₃ (Hematita) FeTiO ₃ (Ilmenita o trióxido de titanio ferroso)	Atrazina: 500 µg/L Dosis de catalizador: 5 g/L pH: 7.5 – 8	Kapp Hematita: 0.375 x 10 ⁻³ /min Kapp Ilmenita: 0.125 x 10 ⁻³ /min	Lackhoff y Niessner, 2002
Fenton heterogéneo	α-FeOOH (Goethita) λ-FeOOH (Lepidocrocita)	Ácido benzoico: 116 mg/L Dosis de catalizador: 10 g/L Dosis H ₂ O ₂ : 800 mg/L pH: 4.3	Degradación de 95% con λ-FeOOH y del 5% con α-FeOOH a 480 min	Chou <i>et al.</i> , 2004

Tabla 1.9 Fases mineralógicas del hierro utilizadas para remover contaminantes (Continuación)

Proceso	Fase mineralógica	Compuesto tratado y condiciones	Eficiencia	Referencia
Foto-Fenton heterogéneo	α -Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	Fenol: 0.1 mM Dosis de catalizador: 0.2 g/L Dosis de Na ₂ S ₂ O ₈ : 50 mM pH: ~5 LSS: 18 Wm ⁻²	Degradación: 90% en 25 min	Avetta <i>et al.</i> , 2014
Fenton Heterogéneo	Fe ₃ O ₄ (Nano-Magnetita)	p-nitrofenol: 25-45 mg/L Dosis de catalizador: 1.5 g/L Dosis de H ₂ O ₂ : 620 mM pH: 7	Degradación: >90% en 10 hrs.	Sun y Lemley, 2011
Fenton Heterogéneo	FeOOH (Goethita)	Naranja de metilo: 75 mg/L Dosis de catalizador: 0.3 g/L Dosis de H ₂ O ₂ : 3.88 mM pH: 3	Degradación: 98.9% en 70 min	Wang <i>et al.</i> , 2015
Fotocatálisis	FeTiO ₃ (Ilmenita)	Sulfonamida: 10 mg/L pH: 3 LSS: 30 Wm ⁻² Dosis de catalizador: 450 mg/L	Degradación: >90% en 30 min	García <i>et al.</i> , 2017
Fenton Heterogéneo	FeTiO ₃ (Ilmenita)	Orange II: 0.1 mM pH: 3 Dosis de H ₂ O ₂ : 10 mM Dosis de catalizador: 0.4 g/L	Degradación: 90% en 10 hrs	Pataquiva <i>et al.</i> , 2017

Debido a las propiedades específicas de estos minerales, como lo son la estabilidad, reutilización y facilidad de separación, en comparación con otros minerales de hierro y sales ferrosas, y su compatibilidad ambiental, además de su fácil separación magnética, la magnetita está siendo usada en gran medida en los últimos años para los procesos de Fenton heterogéneo. Se ha comprobado en pruebas experimentales que este mineral alcanza degradaciones del 80% en contaminantes, formando subproductos no tóxicos (Pouran *et al.*, 2014).

Se pueden resumir las principales ventajas de las menas de titanio empleadas en POAs en fase heterogénea (Wang *et al.*, 2016):

- El catalizador puede ser recuperado fácilmente del agua a tratar, ya sea por sedimentación, filtración, o utilizando sus propiedades magnéticas.
- Puede ser extendida la vida del catalizador si éste es reciclado una vez extraído del agua tratada.
- El pH inicial del agua a tratar puede ser amplio, hasta un rango de pH neutro (5-9), evitando usos el uso de ácidos y bases, lo que reduce costos de reactivos.



- | | | | | |
|--|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 01 Athabasca | 11 Vitoria Coast District | 23 Dnepropetrovsk District | 34 Chavara | 45 Akonolinga |
| 02 West Shore Cretaceous Interior Seaway | 12 Sapucal | 24 Chituk, Glogova, Tigveni | 35 Pulmoddai | 46 Gbangbama |
| 03 Powderhorn | 13 Maicuru | 25 Shubino Village | 36 Malaysia Tin Province | 47 Senegal |
| 04 Wichita Mountains | 14 Rodsand | 26 Kopansk | 37 Fort Dauphin | 48 Nile Delta |
| 05 San Gabriel Mountains | 15 Tellnes | 27 Kamkorskoye | 38 Lingana | 49 Abu Ghalaka |
| 06 Pluma Hidalgo | 16 Kragero, Kodel | 28 Heishan | 39 Pebane Congolone | 50 Westport - Barrytown |
| 07 East North America Province | 17 Tsanginsk | 29 Panzhihua | 40 Richards Bay | 51 East Australia Province |
| 08 Brazilian Carbonatites | 18 Afrikanda | 30 Hainan District | 41 Umbgaba | 52 Murray Basin (WIM) |
| 09 Campo Alegre de Lourdes | 19 Yelet Ozero | 31 Cox's Bazaar | 42 Transkei | 53 Eucla Basin |
| 10 Natal Coast District | 20 Otanmaki | 32 Chatrapur | 43 Western Cape | 54 Murchison District |
| | 21 Piampaludi | 33 Rathnagiri | 44 Bothaville | 55 West Australia Province |
| | 22 Kiev District | | | |

Figura 1.2 Yacimientos titaníferos de importancia económica en el mundo (Sarmiento-Santiago, 2011)

1.4. Reactor abierto con agitación mecánica (RAAM)

La necesidad de utilizar reactores que puedan concentrar la luz solar ha dado lugar a una amplia variedad de colectores que, dependiendo de la finalidad para la que sean diseñados, pueden ser desde muy sencillos hasta modelos sofisticados (ver Anexo F) (Fernández *et al.*, 2004).

Los reactores abiertos con agitación mecánica se denominan también de tipo flujo continuo, circuito, ciclopista o carrusel, pero son conocidos comúnmente como “raceway”; son fotorreactores extensivos formados por canales donde el líquido es movido por una rueda de paletas, y permiten tratar grandes volúmenes de agua (Figura 1.3). Este tipo de reactores permiten obtener altas capacidades de volúmenes de agua tratados para la eliminación de contaminantes, existen estudios donde se han realizado procesos de Fenton solares, habiendo demostrado ser un tratamiento eficiente en la eliminación de microcontaminantes y toxicidad en efluentes secundarios de depuradoras de aguas residuales (Ibáñez, 2016). Este tipo de reactor se caracteriza por ser de bajo costo, fáciles de construir y operar (Haro y Perales, 2015).



Figura 1.3 Esquema de un reactor RAAM o “Raceway”, (CIESOL, 2019)

1.4.1. RAAM utilizado para la degradación de contaminantes en agua

Se han realizado estudios en reactores “raceway” para degradar diversos tipos de contaminantes:

Carra *et al.* (2014) estudiaron la degradación de los plaguicidas comerciales acetamiprid (ACTM) y tiabendazol (TBZ) por medio de oxidación con el proceso foto-Fenton en fase homogénea asistido con luz solar natural. Utilizaron un agua contaminada con 100 µg/L de cada plaguicida, dosis de Fe de 1, 5.5 y 10 mg/L y una profundidad del líquido de 5, 10 y 15 cm. El TBZ se removió en menos de 5 minutos y el ACTM en tiempos de 20 – 40 minutos en concentraciones altas de Fe. La mejor degradación se obtuvo en una mayor altura (15cm) utilizando 5.5 mg/L de Fe.

Posteriormente, Carra *et al.* (2015) siguieron con los estudios utilizando el reactor “raceway”, en esta investigación monitorearon la degradación del acetamiprid (ACTM) y del tiabendazol (TBZ), así como sus productos de oxidación (siete de cada plaguicida) en un efluente de la industria agroalimentaria, enriquecida con 100 µg/L de cada plaguicida, y aplicando el proceso foto-Fenton en fase homogénea asistido con luz solar natural. Los resultados mostraron que se podía lograr una alta degradación en una matriz de agua compleja (> 99% de TBZ y 91% de ACTM en 240min). Después del tratamiento sólo tres productos de transformación del ACTM seguían presentes en el efluente, dos por hidroxilación (TP239a, TP239b) y uno por desmetilación (TP209), mientras que los demás fueron removidos.

De la Obra *et al.* (2017) utilizaron un reactor “raceway” para la degradación con el proceso foto-Fenton solar natural en fase homogénea de un efluente secundario de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales, enriquecido con una mezcla de 100 µg/L de cada uno de cinco productos farmacéuticos (carbamazepina, flumequina, ibuprofeno, ofloxacina y sulfametoxazol), a un pH casi neutro, y utilizando el complejo Fe³⁺/EDDS. También tomaron en cuenta diferentes tamaños de profundidad del líquido (10, 15 y 20 cm) y lograron una eliminación de los productos farmacéuticos alrededor del 90% con energía solar UV de 1 kJ/L. Al comparar el reactor “raceway” con un reactor tubular en condiciones similares, encontraron que la degradación de los productos farmacéuticos fue cuatro veces mayor en el raceway a una altura del líquido de 15 cm.

Amiri *et al.* (2017) al tratar un agua contaminada con 2.74 ppm de clorpirifos (CPF), un insecticida organofosforado, utilizando 15.72 mg/L TiO₂ a un pH neutro, lograron obtener (considerando condiciones óptimas) una degradación de 84.01% de este contaminante, en 62.5 minutos en un fotoreactor RAAM.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1. Metodología Experimental

La metodología experimental aplicada se dividió en cinco etapas, que se presentan en la Figura 2.1, así como las actividades realizadas en cada una:

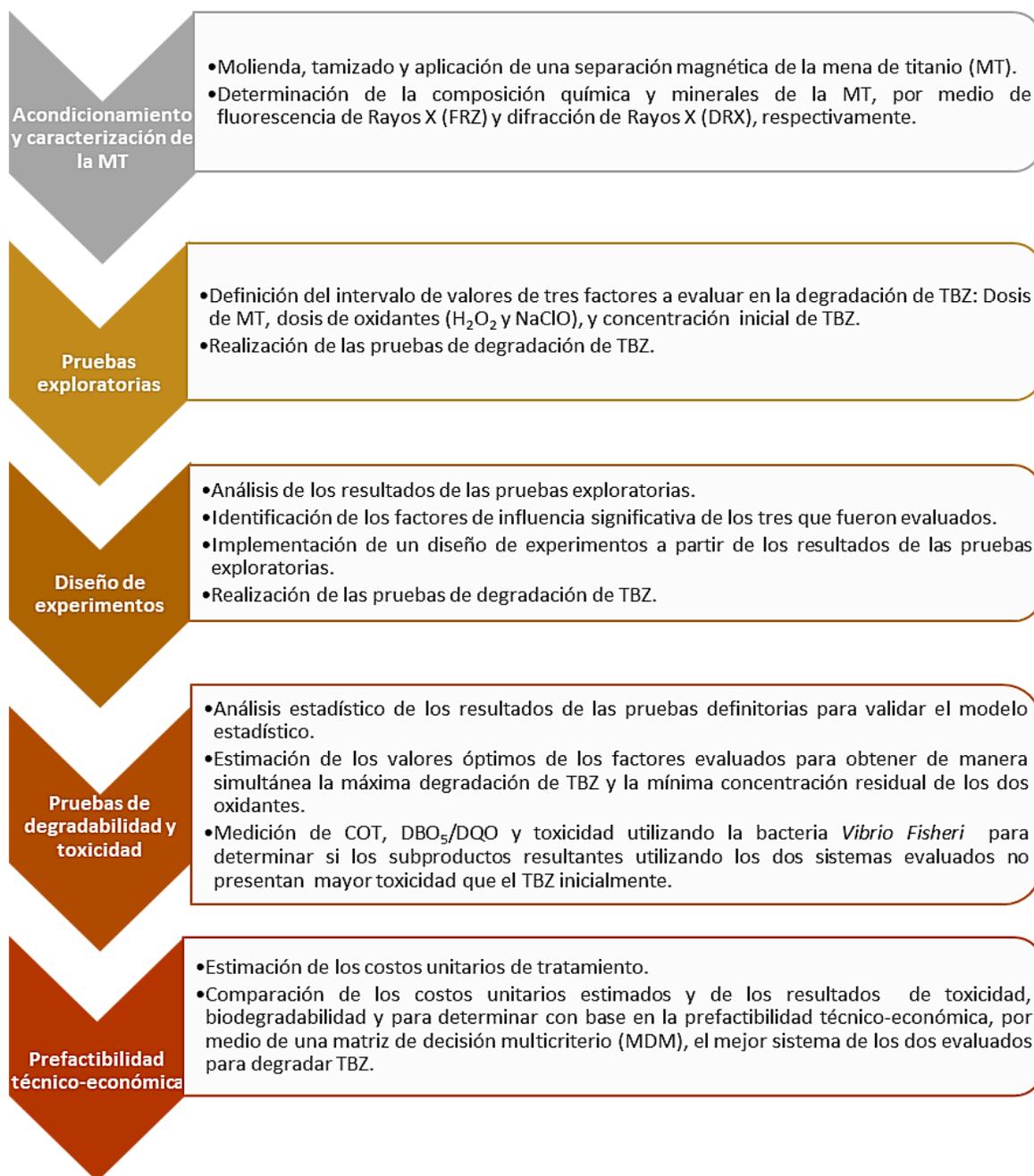


Figura 2.1 Metodología experimental de las pruebas de degradación de TBZ aplicando los sistemas H_2O_2 -MT-LSS y $NaClO$ -MT-LSS.

2.2. Materiales y reactivos

Los reactivos y materiales utilizados en este trabajo fueron los siguientes:

Solución madre (100 mg/L) de TBZ (marca Tecto60®) preparada con agua destilada. Para las pruebas de oxidación se utilizó peróxido de hidrógeno (marca J.T Baker) 30% en peso e hipoclorito de sodio (marca Golden Bell) 5.25% en peso. En la cuantificación de peróxido residual se utilizó una solución de metavanadato 0.062 M (marca J.T Baker) y ácido sulfúrico 0.58 M (marca J.T Baker); para la cuantificación de cloro libre residual se utilizaron sobres que contienen el reactivo DPD (N-Dietilpfilendiamina) (marca HACH). Se utilizaron tubos de ensayo con tapa de 10 mL para la determinación de peróxido de hidrógeno, viales de 10 mL para la determinación de hipoclorito residual,

Para el ajuste de pH de las soluciones acuosas preparadas de TBZ, se utilizaron soluciones 0.1 M de ácido sulfúrico y 0.1 M de hidróxido de sodio, ambas de marca J.T Baker, según fuera el caso.

La separación de la fracción magnética de la mena de titanio MT de la solución de TBZ tratada en todas las pruebas (a menos que se indique lo contrario) se realizó mediante un sistema de filtración compuesto por jeringas, Swinnex de 25mm Ø y membranas de nitrato de celulosa, 0.45 µm Ø de poro marca Millipore®. Se utilizaron viales de 1.5 mL para HPLC para coleccionar la muestra para la cuantificación de TBZ residual.

Se utilizó una solución preparada con agua destilada de tiosulfato de sodio 0.1N marca Sigma-Aldrich para detener la reacción de degradación de TBZ para las pruebas con H₂O₂ y NaClO.

2.3. Acondicionamiento de la mena de titanio

La mena de titanio (MT) fue obtenida del municipio de Pluma Hidalgo, Oaxaca. Este material se trituró y pasó por una molienda mecánica empleando una trituradora de quijadas y molino de bolas, y posteriormente pasó por un tamizado a diferentes tamaños de malla que van del número 40 a 400 (0.425 a 0.045 mm).

La MT posee propiedades magnéticas y debido a que los óxidos metálicos de interés en este trabajo para utilizarlos como catalizadores se encuentran en bajas cantidades, se aplicó un tratamiento magnético para concentrarlos; en el caso de los minerales de hierro las técnicas de separación se pueden realizar utilizando magnetos permanentes de pequeña fuerza de campo magnético, por lo que en estas pruebas la MT fue tratada manualmente con un imán de hematita con geometría ovular (densidad de campo magnético de 490 Gauss o 0.049 Tesla), para separar la fracción magnética (FM) de la no magnética (FNM) (Dobbins, 2007; Moustafa, 2010). Se ha estudiado el contenido relativo de la fracción de las clases con tamaños de 200-315, 100-200 y 50-100 μm y se encontró que sólo en la clase de 50-150 μm contiene a la ilmenita (Margineanu *et al.*, 2014). También se reportó que los óxidos de hierro de la mena son concentrados en fracciones con partículas de tamaño menor a 0.167 mm. Por ello, un incremento en el número de malla mayor a 0.15 mm podría involucrar la pérdida de concentración de los óxidos de hierro y titanio (Serrano *et al.*, 2004). Debido a lo anterior ambas fracciones (FM y FNM) fueron tamizadas con una malla 150 Tyler (0.106 mm), tamaño elegido también por su fácil manejo y separación del medio líquido. De esta manera las pruebas de degradación del tiabendazol se realizan utilizando la fracción magnética (FM). Posteriormente, a la FM de la MT se le realizó un análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y otro de difracción de rayos X (DRX).

2.4. Caracterización de la mena de titanio

2.4.1 Determinación de la composición química por fluorescencia de rayos X

La espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) permite identificar los elementos químicos que componen una muestra desconocida y las concentraciones en las que están presentes. En esta técnica, al irradiar una muestra desconocida con Rayos X, se emiten radiaciones que expulsan electrones de las capas interiores del átomo; posteriormente, esta vacancia es ocupada por un electrón de otro orbital. Al ocuparse, se produce una pérdida de energía que se disipa en forma de fotones, llamada radiación de fluorescencia y que es característica para cada elemento químico (Mora, 2008; Verma, 2007).

Los análisis de los contenidos de óxidos presentes en las fracciones de la MT fueron realizados en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos-X del Departamento de Geoquímica

en el Instituto de Geología de la UNAM utilizando un equipo marca Siemens SRS300 y el software empleado para la comparación fue EZSCAN creado por Rigaku para el análisis semicuantitativo de matrices. Las muestras fueron molidas hasta pasar la malla 200, para el análisis de los elementos mayoritarios y se fundieron las muestras usando 0.8g de polvo y 7.2g de fundente. Para analizar los elementos traza se prepararon muestras prensadas usando 5.6g de muestra y 1g de cera-c como aglutinante. La pérdida por calcinación (PXC) se determinó calentando un gramo de muestra a 950°C durante una hora.

2.4.2 Determinación de las fases cristalinas por difracción de rayos X

Los Rayos X corresponden a radiaciones ionizantes muy energéticas que ayudan a la medición de distancias con longitudes de onda de 10^{10} m o el equivalente a 1 \AA . Cuando una superficie es irradiada con Rayos X, de la longitud de onda anterior, pueden ser sometidos a una difracción consecuencia de su interacción con el cristal de muestra, la cual tendrá un ángulo de difracción igual al haz de luz irradiado (Cortes *et al.*, 2006).

Para la determinación de las fases cristalinas de la FM de la MT se realizó la prueba de Difracción de Rayos X mediante un difractor marca EMPYREAN equipado con un filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino, monocromador y un detector PIXcel3D. Para la identificación se emplearon los softwares MATCH 1.0 y DIFFRAC plus 2005 usando la base de datos ICDD PDF-2 2009.

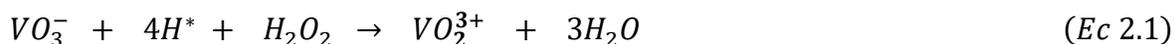
2.5. Técnicas Analíticas

2.5.1. Cuantificación del tiabendazol

La concentración de tiabendazol inicial y residual se midió por Cromatografía líquida de Alta Resolución, HPLC por sus siglas en inglés, con un equipo Agilent 1100, utilizando una columna Ace 5 C18-ar (fenil) de 150 x 4.6 mm y acoplado a un detector de arreglo de fotodiodo, $\lambda=270 \text{ nm}$, con una columna Zorbax C-18 Eclipse. La fase móvil empleada fue metanol:acetonitrilo:ácido fosfórico (0.1%) 10:8:82 (v/v). Se utilizó un volumen de inyección de 40 μL , a un flujo de 1.0 mL/min. La cuantificación se efectuó con base en una curva de calibración, la cual presentó un límite de detección de $\pm 0.01 \text{ mg/L}$ y una R^2 de 0.9999 (ver Anexo A).

2.5.2. Cuantificación de la concentración de peróxido de hidrógeno

La determinación del peróxido de hidrógeno inicial y residual fue realizada mediante espectrofotometría según la técnica propuesta por Nogueira *et al.*, (2005). En esta técnica el metavanadato de amonio (NH_4VO_3) reacciona con el peróxido en medio ácido (H_2SO_4 9M) para formar el catión peroxo-vanadio (complejo color rojo-naranja) que es posible leer a una absorbancia de 450 nm. El límite de detección de esta técnica es de 142 $\mu\text{mol/L}$. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En todas las lecturas, se tomó una alícuota de 1 mL de la muestra con H_2O_2 y 4 mL de la solución ácida (H_2SO_4 9 M) de metavanadato (6 M). Las lecturas se realizaron en celdas de cuarzo de 10 mm de trayectoria óptica en un espectrofotómetro Genesys 10S UV/Vis (Thermo Scientific), con una precisión de ± 0.005 A. La cuantificación de peróxido de hidrógeno se basó en una curva de calibración de 0 a 50 mg/L con una R^2 de 0.999 (ver Anexo B).

2.5.3. Cuantificación de la concentración de hipoclorito de sodio

La cuantificación de NaClO inicial y residual se realizó utilizando un fotómetro HI-96701 de marca Hanna Instruments, que mide el contenido de cloro libre (Cl_2) en un rango de 0 a 5 mg/L (ppm), con una precisión de ± 0.02 mg/L. Este equipo cuenta con una lámpara de tungsteno especial y un filtro de interferencias de banda estrecha que permite lecturas con una máxima exactitud y repetibilidad. Para la cuantificación de NaClO se hicieron diluciones dependiendo de las dosis aplicadas en cada experimento.

2.5.4. Cuantificación de la concentración de hierro total lixiviado

La cuantificación del hierro total lixiviado se determinó utilizando el Kit Merck (Spectroquant #1.14761.0001), el cual está basado en el uso del anión tioglicolato que es un fuerte agente acomplejante del hierro. Dicho anión se acompleja tanto con iones de Fe^{2+} como con iones de Fe^{3+} y, reduce a éste último por una transferencia electrónica intramolécula a Fe^{2+} . El complejo formado entre el anión tioglicolato y los iones de Fe presenta una coloración violeta que permite determinar fotométricamente la concentración del hierro total

(Solís, 2014). Para obtener la medición se utilizó un espectrofotómetro Spectroquant NOVA-60, (marca Merck). El intervalo de medición del kit de hierro es de 0.05 – 5 mg/L, con un límite de detección de ± 0.03 mg/L.

2.5.5. Determinación de la eficiencia de los sistemas H_2O_2 -MT-LSS y $NaClO$ -MT-LSS

Una vez determinado el tiempo en el cual la concentración de TBZ lograba alcanzar sus niveles más bajos detectables por HPLC para ambos sistemas evaluados, se llevó a cabo una optimización de valores para degradar cinco concentraciones diferentes de TBZ, los cuales se replicaron a nivel laboratorio con el fin de evaluar su efectividad de tratamiento en términos de toxicidad, índice de biodegradabilidad y mineralización del efluente tratado, expresados como EC_{50} , DBO_5/DQO y COT, además de corroborar la concentración residual de TBZ por HPLC descrito en el inciso 2.5.

2.5.5.1. Cuantificación de parámetros fisicoquímicos de calidad del agua

Se cuantificaron Sólidos Suspendidos Totales (TSS), Demanda Química de Oxígeno (COD por sus siglas en inglés), Demanda Bioquímica de Oxígeno 5 (DBO_5), Carbono Orgánico Total (COT), Nitratos (NNO_3) y Sulfato de Benceno Dioctal (DBS) en concentraciones de mg/L, en un equipo PASTEL Uviline marca SECOMAN, que cuenta con estándares precargados (AFNOR, EN, ISO, etc) para cada variable. El equipo permite una absorbancia en las longitudes de onda de 200 – 800 nm. Utiliza un método de deconvolución, el cual se enfoca en que cualquier espectro es una combinación lineal de espectros de referencia (El Khorassani *et al.*, 1999; Thomas y Burgess, 2007; Masson, M *et al.*, 2017).

Los análisis de los 6 parámetros se realizaron simultáneamente, introduciendo en el espectrofotómetro una celda de cuarzo de 10 mm con 1 mL de muestra.

2.5.5.2. Cuantificación del Carbono Orgánico Total (COT)

Para determinar el nivel de mineralización del TBZ, es decir, la transformación de este plaguicida a CO_2 , iones ionorgánicos y agua, siguiendo el método estandarizado 5310B (WEF, 2005), se midió la concentración de Carbono Orgánico Total con el analizador de COT, marca Shimadzu, modelo TOC-L CSN. El intervalo de cuantificación de TOC se sitúa entre 0.5 a 1.0 mg/L de carbono para el catalizador de platino de alta sensibilidad, y de hasta

35,000 mg/L de carbono para el catalizador de platino de sensibilidad media. Las muestras se acidificaron hasta llegar a un pH 2-3 con H₂SO₄ (concentrado) y se preservaron en refrigeración a 2°C hasta su análisis.

2.5.5.3. *Evaluación de la toxicidad*

Se midió el nivel de toxicidad inicial en el agua a tratar y la final en los efluentes de los tratamientos que obtuvieron los mejores resultados de COT, siguiendo el procedimiento ISO 11348-3:1998, *Determinación del efecto inhibidor de muestras de agua sobre la luminiscencia de Vibrio fischeri* (ensayo de bacterias luminiscentes). En estos análisis se utilizó un equipo LUMIStox 300 marca Hach, el cual cuenta con una incubadora LUMIStherm. La metodología aplicada se explica en el Anexo D.

El método se basa en la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri*, que emite luz de forma natural gracias a una enzima, la luciferasa bacteriana. La producción de luz es directamente proporcional al estado metabólico de la célula y cualquier inhibición de la actividad celular se refleja en un decrecimiento de la bioluminiscencia. El porcentaje de inhibición se determina comparando la respuesta dada por una solución de control, en medio salino (NaCl, 2% peso), con la correspondiente a la muestra después de añadir la sustancia a evaluar (Candela, 2007).

2.5.6. *Identificación de los principales productos de transformación de TBZ*

La identificación de los principales productos de transformación (TP) de la molécula TBZ cuando es expuesta a los sistemas H₂O₂-MT-LSS y NaClO-MT-LSS, se realizaron mediante un sistema LC-MS compuesto por un sistema Agilent 1200 LC (Agilent Technologies (EE. UU.) (Equipado con un desgasificador al vacío, un inyector automático y bomba binaria) acoplado a una trampa híbrida de cuadrupolo triple/iónico lineal (QqQLIT). Sistema espectrométrico de masas 5500 QTRAP® LC/MS/MS de AB Sciex Instruments (EE. UU.) Se realizó una separación cromatográfica en una columna analítica ZORBAX Eclipse Plus C18 de 150 mm x 4.6 mm (tamaño de partícula de 5 µm) de Agilent. Fases móviles A y B fueron acetonitrilo y agua Mili-Q (que contenía 0.1 % de ácido fórmico), respectivamente. (Anexo H).

2.6. Sistema experimental

Todas las pruebas de degradación de tiabendazol (TBZ) se realizaron en un reactor abierto con agitación mecánica con dimensiones de 10 cm de ancho, 27 cm de largo y 5 cm de profundidad con un volumen útil de 1L y una agitación de 250 rpm (velocidad del flujo 0.5 m/s), colocado dentro de una cámara de simulación de luz solar (LSS) (Suntest CPS+Atlas). Este equipo cuenta en la parte superior con una lámpara de luz arco de Xenón filtrada y calibrada de 300 a 800 nm, así como de un sistema de enfriamiento por aire (Figura 2.2). La lámpara de xenón emite fotones entre 400 y 800 nm a una intensidad de luz de 400 W/m^2 (9.6 kWh/m^2), la cual proporciona aproximadamente la radiación solar global en México (horas de sol) (Almanza y López, 1978) y la radiación solar del medio día ecuatorial (Yuranova *et al.*, 2006). La temperatura promedio final de la cámara de reacción fue de $38 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 2.2. Sistema experimental empleado en todos los experimentos

2.6.1. Sistema experimental para la determinación de los productos de transformación del TBZ

Además de monitorear la degradación del plaguicida objetivo (TBZ), el interés principal de éste apartado se centró en investigar el destino de sus principales productos de transformación (TPs) sustituyendo la luz solar simulada (LSS) por luz solar natural (LSN), bajo condiciones óptimas de operación calculadas mediante los modelos estadísticos obtenidos (Apartado 3.7.1.). Los experimentos fueron realizados en las instalaciones del Centro de Investigaciones en Energía Solar (CIESOL) de la Universidad de Almería en España (latitud: 36°49'49.1"N, 2°24'26.0"W).

El sistema experimental constó de un reactor abierto con agitación mecánica (RAAM), con una profundidad de 5 cm, un volumen útil de 2.7 L y un tiempo de agitación de 20 segundos a 25 rpm, la temperatura media del agua al final de los experimentos fue de 26°C (Figura 2.3). La radiación fue medida mediante un piranómetro de la compañía Delta OHM, modelo LP UVA 02, cuya medida de irradiancia es el resultado de la suma de la radiación solar directa y difusa y proporciona datos en términos de W/m^2 para longitudes de onda de 290 a 400 nm. Todos los experimentos fueron realizados en días soleados. La radiación varió de 13 W/m^2 (10:00 am), 24 W/m^2 (12:00 pm), 20 W/m^2 (17:00 pm) (hora de España) (Anexo H.).



Figura 2.3. Sistema experimental para la identificación de los productos de transformación de TBZ utilizando los sistemas H_2O_2 -MT-LSN y $NaClO$ -MT-LSN

2.7. Pruebas cinéticas de degradación del tiabendazol utilizando peróxido de hidrógeno

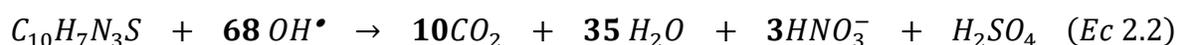
2.7.1. Pruebas exploratorias con el sistema H_2O_2 -MT-LSS para degradar TBZ

Se realizaron pruebas exploratorias para evaluar el comportamiento del tiabendazol mediante varios sistemas de degradación, los cuales se basaron en las siguientes combinaciones: TBZ+LSS, TBZ+MT, TBZ+MT+LSS, TBZ+MT+ H_2O_2 , TBZ+MT+ H_2O_2 +LSS, TBZ+ H_2O_2 +LSS y TBZ+ H_2O_2 .

La concentración inicial de TBZ en estos ensayos fue de 8 mg/L, valor detectado en ensayos de lavado de contenedores de soluciones de TBZ (García-Estrada, 2018). Posteriormente, se seleccionaron cinco concentraciones diferentes de este fungicida (0.65, 2, 4, 6, y 7.35 mg/L), con base en un análisis de información publicada en la literatura sobre la presencia de TBZ en efluentes de aguas residuales de plantas empacadoras de frutas (Marco teórico, apartado 1.1.4 Presencia del tiabendazol en agua).

La dosis de peróxido utilizada fue de 46 mg/L la cual se determinó con base en la reacción estequiométrica que se muestra a continuación:

- Reacción de TBZ con radicales OH•



La ecuación 2.2, indica que para degradar a mineralización una molécula de TBZ se necesitan 68 moléculas del radical hidroxilo.

- Reacción de TBZ con H_2O_2



La ecuación 2.3, indica que para degradar una molécula de TBZ se requieren 34 moléculas de peróxido. A partir de esta ecuación se calculó la cantidad o dosis en mgL^{-1} de H_2O_2 necesaria para oxidar $8\ mgL^{-1}$ de TBZ.

La dosis propuesta de la FM de la MT fue de 2000 mgL^{-1} para todos los ensayos exploratorios. Todas las reacciones se realizaron con el sistema experimental descrito en el inciso 2.9, a lo largo de 60 minutos de reacción y a una temperatura ambiente inicial aproximadamente de 20°C . El pH del agua no se modificó, siendo aproximadamente de 5.68 en todas las pruebas. Las muestras se tomaron a los tiempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, y 60 minutos.

2.7.2. Diseño de experimentos para la optimización del sistema H_2O_2 -MT-LSS para la degradación de TBZ

El diseño experimental (Anexo G) propuesto fue un central compuesto (DCC) con tres réplicas en el punto central, el cual es adecuado para ajustar superficies cuadráticas y ayuda a optimizar las variables de respuesta con un número mínimo de experimentos, así como analizar la interacción entre parámetros (Azargohar y Dalai, 2005; Tan *et al.*, 2008). Generalmente el DCC consiste en complementar un diseño factorial 2^k , con $2k$ puntos axiales y n_c puntos centrales, por lo que el número de experimentos a efectuar se determina con la ecuación 2.4, donde k es el número de factores o variables a evaluar (Box *et al.*, 2008; Gutiérrez y De la Vara, 2008).

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (\text{Ec 2.4})$$

$$N = 2^3 + (2 \times 3) + 3 = 17 \text{ experimentos}$$

En este tipo de DDE, los factores de diseño son codificados (representando los valores reales o naturales) en el intervalo (-1, 1), en el cual el valor bajo se representa como -1, y el valor alto como 1. Los puntos axiales se localizan en $(\pm\alpha, 0, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0)$ y $(0, 0, \pm\alpha)$, donde α es la distancia del centro de los puntos axiales.

Se consideraron en estas pruebas tres factores principales: dosis de H_2O_2 , dosis de la mena y concentración de TBZ, las cantidades consideradas para el DCC fueron seleccionadas con base en los resultados de las pruebas exploratorias (sección 4.3). En la Tabla 2.1 se resumen los factores, sus niveles codificados y reales a evaluar en el diseño de experimentos. Para la elaboración de la matriz experimental (Tabla 2.2) se utilizó el software *Statgraphics Centurion* (Versión XV.I).

Tabla 2.1 Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental del sistema MT-H2O2-LSS para degradar TBZ

FACTORES	NIVELES				
	- α	-1	0	1	+ α
Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	4.5	13.8	27.6	41.4	50.7
Dosis de la MT (mg/L)	653.4	2000	4000	6000	7346.6
Concentración de TBZ (mg/L)	0.65	2	4	6	7.35

Tabla 2.2 Matriz de valores codificados y reales de los factores a evaluar del sistema MT-H2O2-LSS para degradar TBZ

No. Exp	Valores Codificados			Valores Reales		
	Dosis de H ₂ O ₂	Dosis de MT	Concentración inicial de TBZ	H ₂ O ₂ (mg/L)	MT (mg/L)	TBZ (mg/L)
1	-1	1	1	13.8	6000	6
2	0	0	0	27.6	4000	4
3	1	1	-1	41.4	6000	2
4	-1	-1	-1	13.8	2000	2
5	1	-1	1	41.4	2000	6
6	-1	-1	1	13.8	2000	6
7	1	-1	-1	41.4	2000	2
8	1	1	1	41.4	6000	6
9	0	0	0	27.6	4000	4
10	-1	1	-1	13.8	6000	2
11	0	+ α	0	27.6	7346.6	4
12	+ α	0	0	50.7	4000	4
13	0	0	+ α	27.6	4000	7.35
14	0	0	- α	27.6	4000	0.65
15	- α	0	0	4.5	4000	4
16	0	- α	0	27.6	653.4	4
17	0	0	0	27.6	4000	4

El factor de respuesta fue la concentración de TBZ y el peróxido de hidrógeno residual.

2.7.3. Pruebas cinéticas de degradación de tiabendazol utilizando el DCC empleando el sistema MT-H₂O₂-LSS

Estas pruebas se realizaron para estudiar el efecto de las variables H₂O₂+MT en diferentes concentraciones de TBZ en presencia de Luz solar simulada (LSS) en el simulador solar Suntest CPS+. Los factores fueron estudiados en los niveles alto y bajo (+1, -1). El DCC constó de seis puntos axiales para representar las ejecuciones externas al diseño las cuales son usadas para hacerlo extrapolable, los puntos centrales (3) utilizados para los análisis de error, la distancia entre los puntos axiales y centrales se fijó de manera arbitraria en 1.67332 (Myers y Montgomery, 2002; Sakkas *et al.*, 2010).

La búsqueda de la relación óptima de reactivos requerida para la degradación de TBZ, se realizó aplicando el concepto de máximo descenso de la pendiente de la siguiente manera; los 17 experimentos correspondientes al DCC se usaron como una región de exploración inicial como se muestra en la Figura 2.4 (Myers y Montgomery, 2002; Prato-García y Buitrón, 2009).

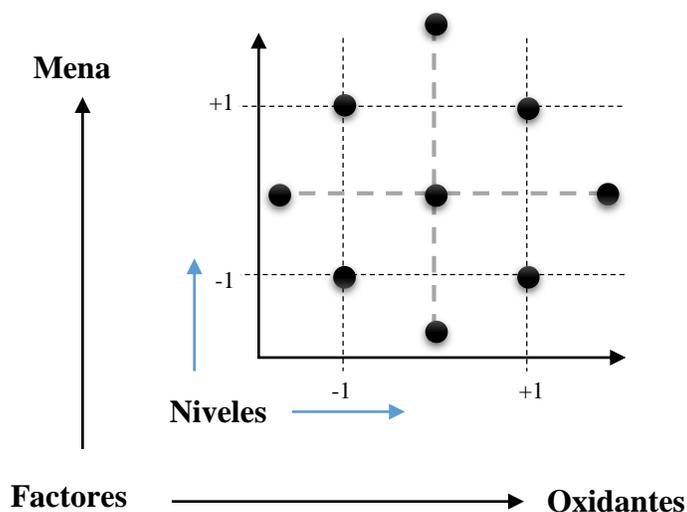


Figura 2.4 Diseño factorial de experimentos tipo DCC de los sistemas Oxidante-MT-LSS para degradar TBZ

El movimiento desde la región experimental inicial hasta la región experimental final tiene como objetivo reducir el consumo de reactivos.

En estas pruebas, el tiempo de reacción se aumentó a 75 minutos, tomándose muestras a los 0, 5, 15, 30, 45, 60 y 75 minutos, el pH en todas las soluciones de TBZ se ajustó a ~7, similar al reportado en aguas residuales y se determinó el TBZ y peróxido residual siguiendo la metodología descrita en las secciones 3.4 y 3.5.

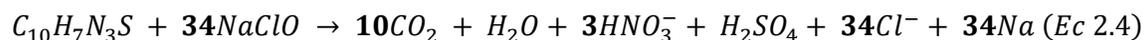
2.8. Pruebas cinéticas de degradación del tiabendazol utilizando hipoclorito de sodio

2.8.1. Pruebas exploratorias con el sistema NaClO-MT-LSS para degradar TBZ

Se realizaron pruebas exploratorias para evaluar el comportamiento del tiabendazol con el oxidante y la mena mediante varias combinaciones de degradación, los cuales se basaron en TBZ+LSS, TBZ+MT, TBZ+MT+LSS, TBZ+MT+NaClO, TBZ+MT+NaClO+LSS, TBZ+NaClO+LSS y TBZ+NaClO.

La dosis de NaClO utilizada fue de 30.2 mg/L la cual se determinó estequiométricamente como se muestra a continuación:

- Reacción de TBZ con NaClO



La ecuación 2.4, indica que para degradar una molécula de TBZ se requieren 34 moléculas de hipoclorito de sodio. A partir de ésta ecuación se calculó la concentración en mgL⁻¹ de NaClO necesaria para oxidar 2 mgL⁻¹ de TBZ.

La dosis propuesta de la mena fue de 2000 mgL⁻¹ para todos los ensayos exploratorios. Todas las reacciones se realizaron siguiendo el sistema experimental descrito en el inciso 2.9, durante 60 minutos, a una temperatura ambiente inicial aproximadamente de 20°C. El pH del agua no se modificó, siendo aproximadamente de 5.68 en todas las pruebas. Las muestras se tomaron a los tiempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, y 60 minutos.

2.8.2. Diseño de experimentos para la optimización del sistema NaClO-MT-LSS para la degradación de TBZ

El diseño experimental (Anexo G) aplicado fue un diseño central compuesto (DCC) con tres réplicas en el punto central, el cual es descrito más ampliamente en la sección 2.11.1.

Se consideraron para estas pruebas tres factores: dosis de NaClO, dosis de la mena y concentración inicial de TBZ; los intervalos de valores de estos factores para el DCC fueron seleccionados con base en los resultados de las pruebas exploratorias (sección 3.4). En la Tabla 2.3 se resumen los factores, sus niveles codificados y reales a evaluar en el diseño de experimentos. Para la elaboración de la matriz experimental (Tabla 2.3) se utilizó el software *Statgraphics Centurion* (Versión XV.I).

Tabla 2.3 Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental del sistema MT-NaClO-Luz solar simulada para la degradación del TBZ

FACTORES	NIVELES				
	-α	-1	0	1	+α
Dosis de NACIO (mg/L)	9.8	30.2	60.4	90.5	110.9
Dosis de la MT (mg/L)	653.4	2000	4000	6000	7346.6
Concentración de TBZ (mg/L)	0.65	2	4	6	7.35

Tabla 2.4 Matriz de valores codificados y reales de los factores a evaluar del sistema MT-NaClO-Luz solar simulada para la degradación del TBZ

No. Exp	Valores Codificados			Valores Reales		
	Dosis de NaClO	Dosis de MT	Concentración inicial de TBZ	NaClO (mg/L)	MT (mg/L)	TBZ (mg/L)
1	1	-1	1	90.5	2000	6
2	1	1	-1	90.5	6000	2
3	0	0	0	60.4	4000	4
4	-1	-1	-1	30.2	2000	2
5	-1	1	-1	30.2	6000	2
6	0	0	0	60.4	4000	4
7	-1	-1	1	30.2	2000	6
8	-1	1	1	30.2	6000	6
9	1	1	1	90.5	6000	6
10	1	-1	-1	90.5	2000	2
11	+α	0	0	110.8	4000	4
12	0	0	0	60.4	4000	4
13	0	- α	0	60.4	653.36	4
14	0	+α	0	60.4	7346.64	4
15	- α	0	0	9.9	4000	4
16	0	0	+α	60.4	4000	7.34664
17	0	0	- α	60.4	4000	0.65

Los factores de respuesta en este diseño de experimentos fueron la concentración de residual TBZ y de hipoclorito de sodio.

2.8.3. Pruebas cinéticas de degradación de tiabendazol utilizando el DCC empleando el sistema NaClO-MT-LSS

Las pruebas definitivas de degradación de TBZ fueron realizadas para optimizar el efecto de las variables NaClO+MT en diferentes concentraciones de TBZ en presencia de Luz solar simulada (LSS) en el simulador solar Suntest CPS+. La metodología aplicada está descrita en la sección 2.11.2.

En estas pruebas, el tiempo de reacción se aumentó a 75 minutos, tomándose muestras a los 0, 2.5, 5, 15, 30, 45, 60 y 75 minutos, el pH en todas las soluciones de TBZ se ajustó a ~7, similar al reportado en aguas residuales y se determinó el TBZ y cloro libre residual siguiendo la metodología descrita en las secciones 2.4 y 2.6.

2.8.4. Identificación de los productos de transformación del TBZ empleando los sistemas H₂O₂-MT-LSN y NaClO-MT-LSN

Se realizaron pruebas para evaluar los sistemas propuestos en este estudio, en presencia de luz solar natural y en ausencia de ella, los cuales se basaron en las siguientes combinaciones:

TBZ+LSN, TBZ+MT+LSN, TBZ+H₂O₂+LSN, TBZ+NaClO+LSN, TBZ+MT+OSC, TBZ+H₂O₂+OSC, TBZ+NaClO+OSC, TBZ+MT+H₂O₂+LSN, TBZ+MT+NaClO+LSN. Donde LSN es (Luz solar natural) y OSC es (oscuridad).

La concentración inicial de TBZ en estas pruebas fue de 1 mg/L, valor propuesto (para evitar la dilución de la muestra), las dosis de MT y oxidantes, se modificaron aplicando los modelos estadísticos obtenidos en este estudio (Apartado 3.7.1).

Todas las reacciones se realizaron con el sistema experimental descrito en el apartado 2.6.1, los tiempos de reacción se extendieron de 5 horas, para aquellos experimentos que utilizaron peróxido de hidrógeno y de 3 horas para los que utilizaron hipoclorito de sodio, la temperatura ambiente inicial fue aproximadamente de 20°C. El pH inicial del agua no se modificó, siendo aproximadamente de 5.88 en todas las pruebas. Las muestras se tomaron a diferentes tiempos. Por otro lado, además de la identificación de los TP, se realizaron determinaciones de peróxido, cloro, hierro y tiabendazol residual, así como análisis de COT y DQO (Ver Anexo H).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la mena de titanio (MT)

3.1.1. Composición química: Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Se llevaron a cabo análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar la composición química o contenido de los principales elementos presentes en la MT; los resultados se presentan en la Tabla 3.1 para la MT y sus fracciones magnética y no magnética.

Tabla 3.1 Composición química de la MT y sus fracciones por fluorescencia de Rayos-X (FRX)

MT - SF		MT - FM		MT - FNM	
Composición	%	Composición	%	Composición	%
Fe ₂ O ₃	43.19	Fe ₂ O ₃	50.43	Fe ₂ O ₃	41.39
TiO ₂	45.78	TiO ₂	45.22	TiO ₂	50.67
CaO	0.29	CaO	0.12	CaO	0.32
MgO	2.49	MgO	0.79	MgO	1.34
Al ₂ O ₃	1.50	Al ₂ O ₃	1.26	Al ₂ O ₃	2.48
SiO ₃	3.09	SiO ₃	0.91	SiO ₃	2.53
MnO	0.31	MnO	0.43	MnO	0.54
P ₂ O ₅	0.03	P ₂ O ₅	0.01	P ₂ O ₅	0.01
Na ₂ O	0.01	Na ₂ O	0.00	Na ₂ O	0.03
K ₂ O	0.00	K ₂ O	0.03	K ₂ O	0.14
PXC	3.31	PXC	0.79	PXC	0.57

SF: Sin fraccionar. FM: Fracción magnética. FNM: Fracción no magnética. PXC: Pérdida por calcinación.

El FeO_x y el TiO₂ fueron los elementos mayoritarios en los tres análisis; El SiO₃ se concentró principalmente en la FNM, al igual que los óxidos de aluminio y calcio; estos resultados coinciden con los reportados por Tabla-Vázquez (2016). Los compuestos que contienen hierro están reportados para tratar compuestos orgánicos, así como varias clases de colorantes, ácido benzoico y ácido salicílico (Das *et al.*, 2005; Xue *et al.*, 2009), y por otro lado también compuestos inorgánicos como el arsénico, cadmio, cromo y fosfatos (Giménez *et al.*, 2007; Pivovarov, 2001; Hu *et al.*, 2005; Elzinga y Sparks, 2007).

3.1.2. Fases mineralógicas: Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de Difracción de Rayos X de ambas fracciones de la mena (FM y FNM), proporcionó los difractogramas que se presentan en las Figuras 3.2 y 3.3, respectivamente.

En la fracción magnética (FM) de la mena de titanio, los picos de difracción fueron identificados como ilmenita (FeTiO_3), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$), rutilo (TiO_2), magnesioferrita (Fe_2MgO_4) y clinocloro ($(\text{Mg,Fe}^{2+})_5/\text{Al}((\text{OH})_8)/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$) un aluminosilicato. Mientras que en la fracción no magnética (FNM) de la mena de titanio se identificaron los picos como ilmenita (FeTiO_3), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$), rutilo (TiO_2), magnesioferrita (Fe_2MgO_4) y Cuarzo (SiO_2) un compuesto de sílice.

El porcentaje de abundancia encontrada en las fases de la mena (FM y FNM) se presentan en las Tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2 Fases mineralógicas de la FM de la MT y porcentaje de abundancia

<i>MT – FM</i>		
Fase	Fórmula	%
Ilmenita	FeTiO_3	47.8
Hematita	Fe_2O_3	12.5
Magnetita	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	11.6
Rutilo	TiO_2	11.5
Magnesioferrita	Fe_2MgO_4	16.2
Clinocloro	$(\text{Mg,Fe}^{2+})_5/\text{Al}((\text{OH})_8)/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	0.3

Tabla 3.3 Fases mineralógicas de la FNM de la MT y porcentaje de abundancia

<i>MT – FNM</i>		
Fase	Fórmula	%
Ilmenita	FeTiO_3	36.6
Magnetita	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	7.1
Hematita	Fe_2O_3	6.9
Rutilo	TiO_2	31.6
Magnesioferrita	Fe_2MgO_4	14.1
Cuarzo	SiO_2	3.7

Con los resultados mostrados en las tablas anteriores, se confirma lo descrito en el análisis de Fluorescencia de Rayos X, ya que se encontró la presencia de ilmenita, hematita, magnetita, y rutilo; sin embargo, tomando en cuenta los difractogramas que se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2, es pertinente mencionar que en la mezcla de óxidos de hierro reportada hasta el momento se encuentra también la magnesioferrita (Fe_2MgO_4), fase que contiene magnesio. La presencia de Mg^{2+} mejora la estabilidad del óxido de hierro, además, cuenta con una energía de banda que puede ser capaz de absorber luz dentro de la región visible del espectro electromagnético (Fe_2MgO_4 , $E_b = 2.18 \text{ eV}$) (Casbeer *et al.*, 2012). Por otro lado, se ha reportado que el potencial de reducción de la banda de conducción del Fe_2MgO_4 es más positivo que el H^+/H_2 , es decir, que puede favorecer las reacciones de oxidación del agua en lugar de las de reducción (Dom *et al.*, 2011). El clinocloro y el cuarzo pertenecen al grupo de silicatos, su presencia es común en depósitos de arena de playa, dunas o ríos (Elzea *et al.*, 2006), lo que justifica su presencia en la mena de titanio y en los análisis de FRX y DRX. El cuarzo al encontrarse principalmente en la FNM de la mena, se demuestra su débil atracción magnética.

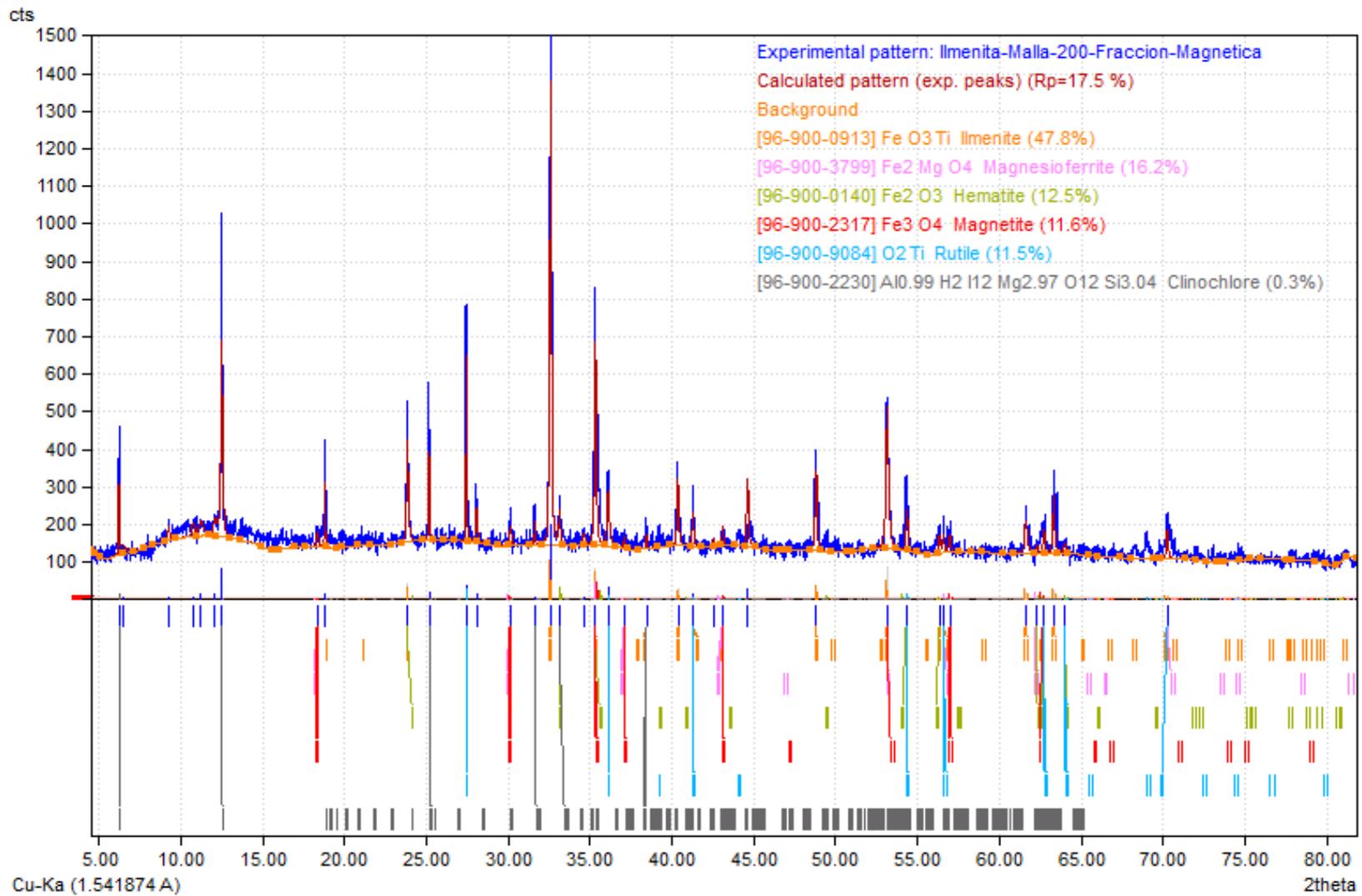


Figura 3.1 Difractograma de Rayos X de la Fracción Magnética (FM) de la mena de titanio

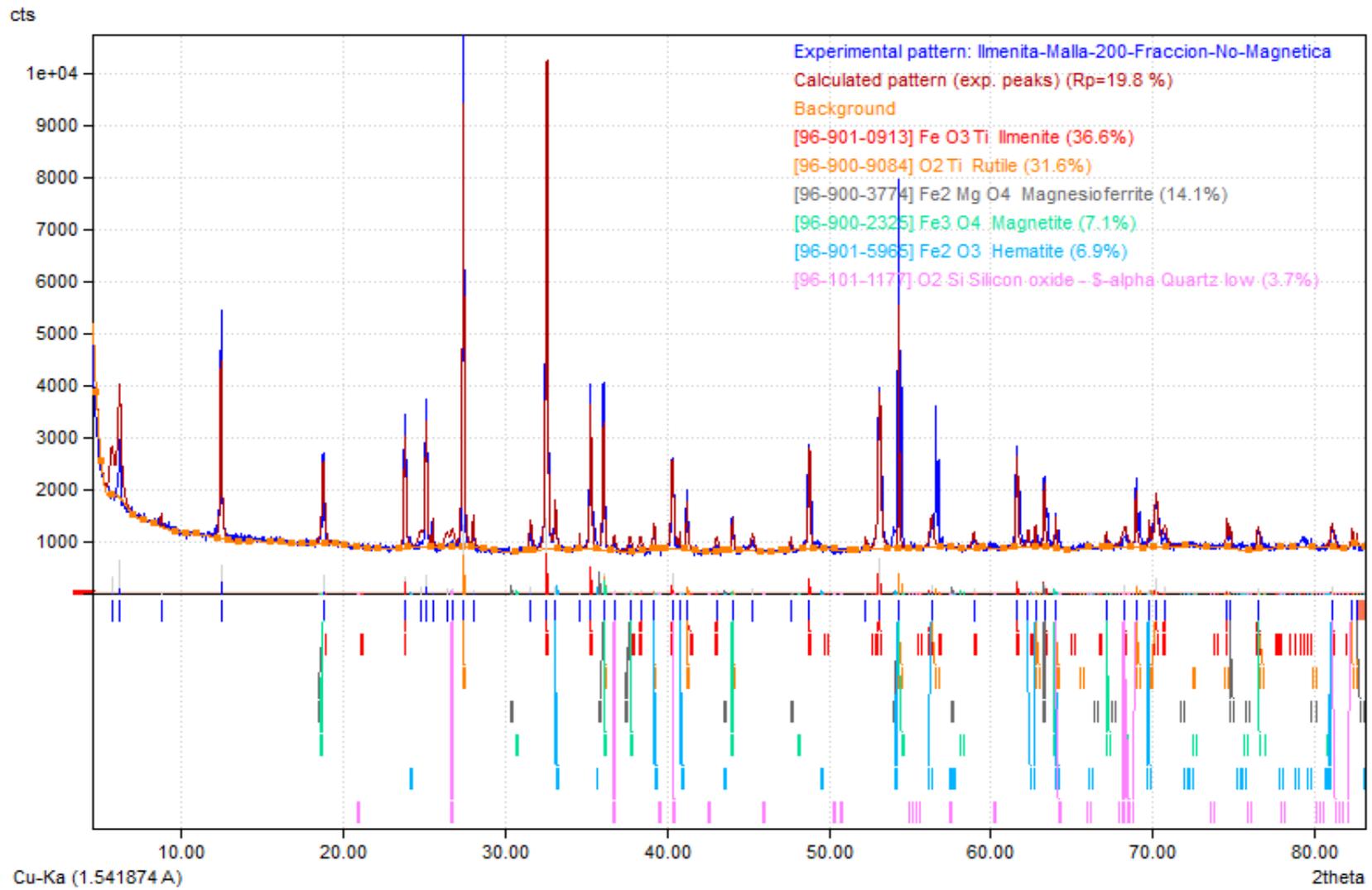


Figura 3.2 Difractograma de Rayos X de la Fracción no Magnética (FNM) de la mena de titanio

3.2. Pruebas exploratorias con el sistema H₂O₂-MT-LSS para degradar TBZ

Se realizaron las pruebas exploratorias de degradación de TBZ, para determinar los intervalos de las variables a evaluar que se emplearían en el DDE para optimizar el proceso. Las variables evaluadas fueron: tiempo de contacto (máximo de 60 minutos), dosis de la fracción magnética de la mena de titanio (2000 mg/L) con y sin luz solar simulada, dosis de peróxido de hidrógeno (46 mg/L determinada estequiométricamente) con y sin luz solar simulada, y pH inicial de aproximadamente 5.68 sin ajuste a lo largo del experimento.

A estas pruebas se les asignó claves para su identificación, en la Tabla 3.4 se muestran las condiciones experimentales de cada una.

Tabla 3.4 Codificación y condiciones experimentales de las pruebas exploratorias de degradación de TBZ en solución acuosa empleando el sistema H₂O₂-MT-LSS

CLAVE	CONDICIONES EXPERIMENTALES			
	Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosis de la MT (mg/L)	Luz solar simulada (W/m ²)	TBZ (mg/L)
A1	-	-	400	8
B1	-	2000	-	8
C1	-	2000	400	8
D1	46	-	-	8
E1	46	-	400	8
F1	46	2000	-	8
G1	46	2000	400	8

La Figura 3.3 muestra las cinéticas de degradación del TBZ, en términos de la relación de concentración residual entre la concentración inicial (C/C₀), siendo los datos adimensionales en función del tiempo de reacción, para las pruebas exploratorias realizadas. Como se puede observar en las gráficas de la Figura 3.3, el efecto de la luz solar simulada aumenta significativamente la eficiencia del proceso de oxidación del TBZ con el peróxido de hidrógeno con y sin presencia FM de la mena de titanio (E y G), ya que a los 30 minutos ya se había removido el 50% y a los 60 minutos el 80%; mientras que sin luz la máxima

degradación fue de 10%. Por otra parte, debido a que el proceso que involucraba utilizar sólo la mena, con luz solar simulada, obtuvo una degradación de 23%, se decidió aumentar la dosis de este material para del mismo modo aumentar eficiencia de oxidación de TBZ.

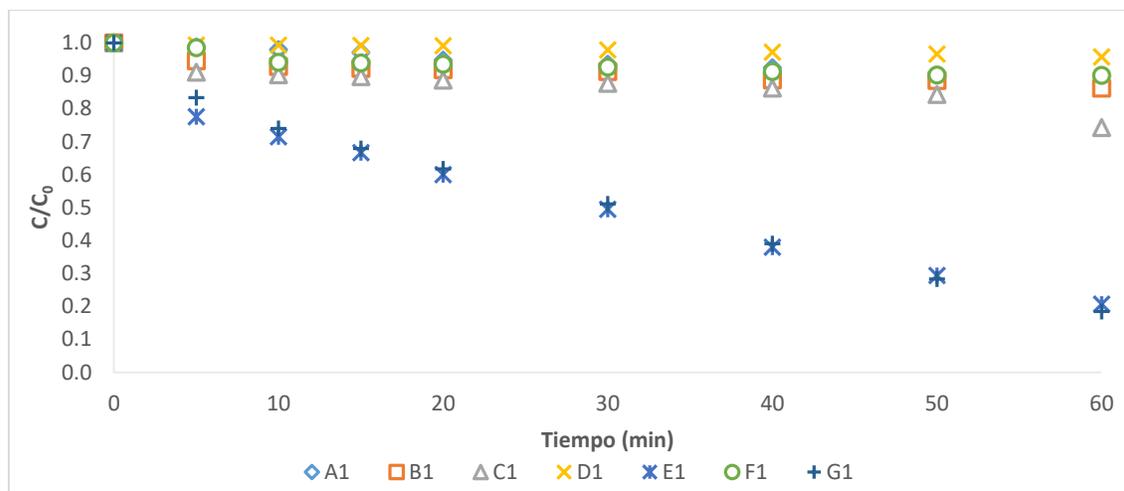


Figura 3.3 Pruebas exploratorias de las cinéticas de degradación de TBZ empleando el sistema H2O2-MT-LSS

Adicionalmente se determinaron las constantes aparentes de velocidad de remoción para una reacción de pseudo primer orden y los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) para cada sistema considerando las concentraciones residuales de TBZ, utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2 respectivamente:

Ecuación para una reacción de pseudo primer orden:

$$\ln [TBZ]_t = -kt + \ln [TBZ]_0 \quad \text{ó} \quad -\ln \frac{[TBZ]_t}{[TBZ]_0} = kt \quad \text{Linealizada} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde:

$[TBZ]_t$ = Concentración de TBZ al tiempo t (mg/L),

$[TBZ]_0$ = Concentración de TBZ al tiempo t=0 (mg/L),

k= Constante de velocidad (min^{-1}), pendiente.

t= Tiempo de reacción (min)

Tiempo de vida media $t_{1/2}$ (min):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Los resultados obtenidos para estos dos parámetros calculados se indican en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Valores de las constantes de reacción aparentes y el tiempo de vida media calculadas para las pruebas exploratorias de degradación del TBZ empleando el sistema H₂O₂-MT-LSS

Sistema	Condiciones	K_{aparente} (min⁻¹)	T_{1/2} (min)
AI	[TBZ] = 8 mg/L LSS = 400 W/m ² Degradación TBZ = 14.9%	0.0022	322.11
BI	[TBZ] = 8 mg/L MT = 2000 mg/L Degradación TBZ = 16.2%	0.0019	366.97
CI	[TBZ] = 8 mg/L LSS = 400 W/m ² MT = 200 mg/L Degradación TBZ = 22.9%	0.0034	203.41
DI	[TBZ] = 8 mg/L [H ₂ O ₂] = 46 mg/L Degradación TBZ = 4.2%	0.0007	993.35
EI	[TBZ] = 8 mg/L LSS = 400 W/m ² [H ₂ O ₂] = 46 mg/L Degradación TBZ = 74.5%	0.0241	28.75
FI	[TBZ] = 8 mg/L MT = 2000 mg/L [H ₂ O ₂] = 46 mg/L Degradación TBZ = 9.9%	0.0016	439.55
GI	[TBZ] = 8 mg/L LSS = 400 W/m ² MT = 2000 mg/L [H ₂ O ₂] = 46 mg/L Degradación TBZ = 81.5%	0.0260	26.64

Los cálculos de las constantes aparentes de reacción (k_{aparente}) se presentan en el Anexo C, inciso A.

En los sistemas que fueron foto-asistidos (A, C, E, G), se observa que los valores de la k_{aparente} , son significativamente mayores comparados a aquellos de los sistemas no iluminados, debido a que la luz solar simulada permite descomponer más rápidamente al peróxido de hidrógeno en radicales $\bullet\text{OH}$ (Den, 2006; Vilar, 2012).

3.3. Pruebas cinéticas de degradación de TBZ utilizando el DCC empleando el sistema MT-H₂O₂-LSS

Con base en los resultados de la sección anterior, para la realización del DCC se modificaron los valores de las variables de dosis de peróxido de hidrógeno, dosis de la fracción magnética de la mena de titanio, así como la concentración inicial de TBZ, y se fijó un tiempo máximo de 75 minutos para la realización de los experimentos. Las dosis de peróxido de hidrógeno fueron calculadas estequiométricamente, de acuerdo a las concentraciones iniciales de TBZ propuestas, las cuales fueron seleccionadas de acuerdo a la literatura que reporta esas concentraciones en efluentes de plantas empacadoras de frutas.

En la Tabla 3.6 se muestra la matriz codificada del DCC con sus variables de respuesta y constantes aparentes de velocidad de degradación de TBZ y de H₂O₂.

En la Figura 3.4 se pueden observar el comportamiento de los experimentos más representativos para la degradación de TBZ, dos de ellos con la mejor degradación de TBZ, otros dos que muestran los resultados más bajos, así como dos que indican los puntos medios del diseño (0,0,0), de esta gráfica se puede decir que, si se mantiene la relación estequiométrica entre TBZ y el H₂O₂ se logra una degradación de TBZ por encima del 98% (Exp 9 y 17), y caso contrario cuando utilizan dosis menor a la que se requiere para degradar TBZ (Exp 7 y 13). Por otro lado, en la Figura 3.5 se muestra el comportamiento de los experimentos más representativos para el consumo H₂O₂, dos de ellos con mayor consumo de peróxido, otros dos que muestran los resultados más bajos, y dos que indican los puntos medios (0,0,0), se observa que cuando se utilizan mayores dosis de H₂O₂ que las requeridas estequiométricamente (entre TBZ y el H₂O₂), el consumo de H₂O₂ es bajo (Exp 4 y 17), y

cuando se utilizan dosis menores a la que se requiere para degradar TBZ, así como una cantidad suficiente de la MT, se logra consumir la mayor cantidad del peróxido presente en el medio (Exp 7 y 10).

Tabla 3.6 Resultados experimentales del DCC para la degradación de TBZ empleando el sistema H_2O_2 -MT-LSS

No. Exp	Valores Reales			Variables de respuesta		TBZ	H_2O_2
	Dosis de H_2O_2 (mg/L)	Dosis de MT (mg/L)	Concentración de TBZ (mg/L)	TBZ _r (mg/L)	H_2O_{2r} (mg/L)	k aparente (min^{-1})	k aparente (min^{-1})
1	27.6	4000	4	0.431	17.68	0.0287	0.0050
2	27.6	4000	4	0.346	17.16	0.0314	0.0062
3	27.6	4000	4	0.479	16.63	0.0277	0.0073
4	50.7	4000	4	0.144	36.63	0.0399	0.0039
5	27.6	653.36	4	0.491	19.79	0.0277	0.0048
6	27.6	7346.64	4	0.311	18.21	0.0320	0.0060
7	4.5	4000	4	2.888	0.37	0.0044	0.0374
8	27.6	4000	7.35	2.594	22.42	0.0132	0.0030
9	27.6	4000	0.65	0.000	14.53	0.0754	0.0073
10	13.8	6000	6	2.474	1.37	0.0114	0.0248
11	41.4	2000	6	0.675	35.05	0.0295	0.0025
12	41.4	6000	6	0.496	28.21	0.0314	0.0053
13	13.8	2000	6	3.748	8.74	0.0062	0.0067
14	13.8	2000	2	0.215	7.68	0.0300	0.0072
15	41.4	2000	2	0.031	31.37	0.0572	0.0044
16	13.8	6000	2	0.147	5.58	0.0372	0.0110
17	41.4	6000	2	0.022	30.32	0.0591	0.0045

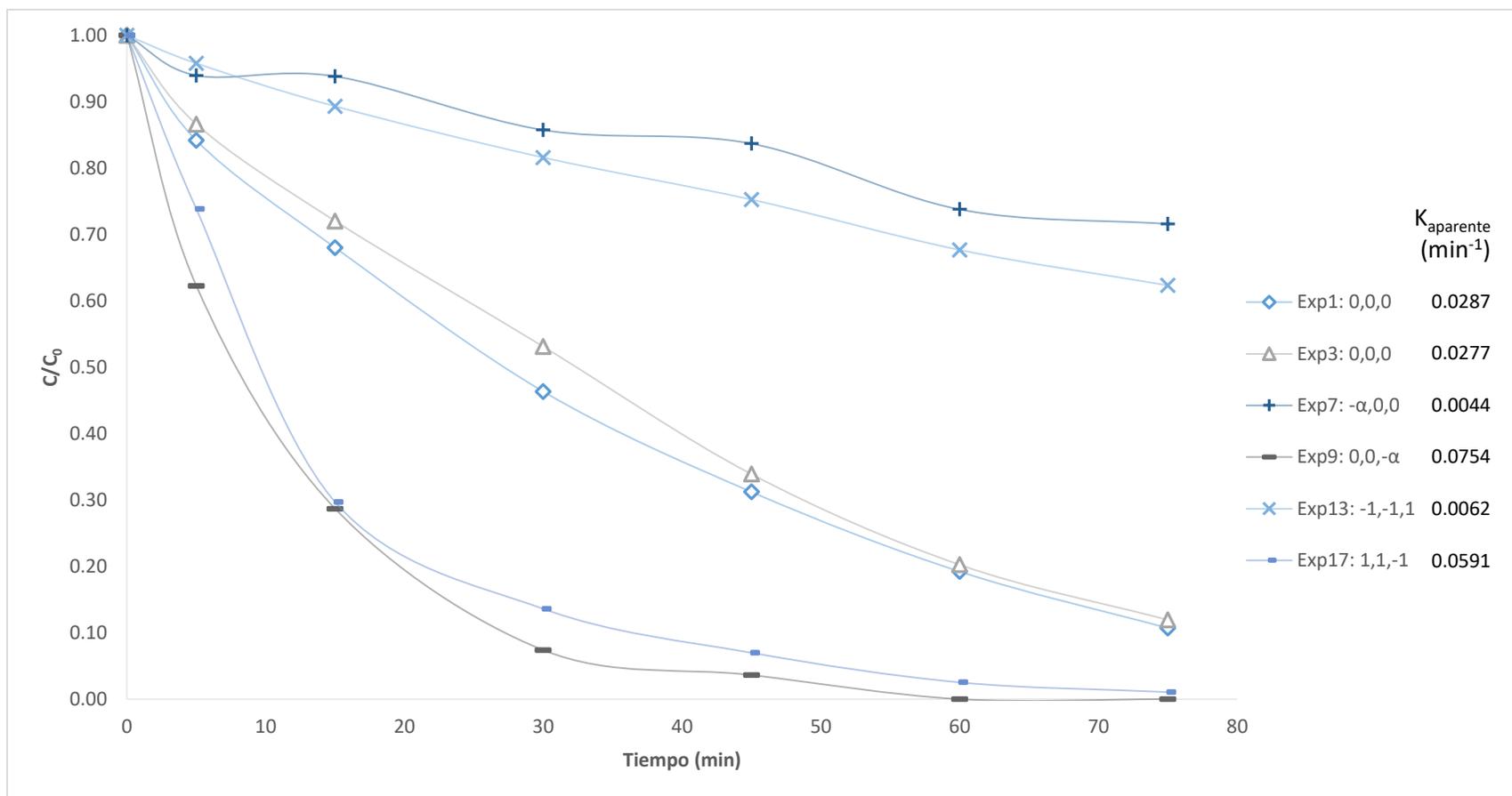


Figura 3.4 Cinéticas de degradación de TBZ de las pruebas del DCC utilizando el sistema H_2O_2 -MT-LSS

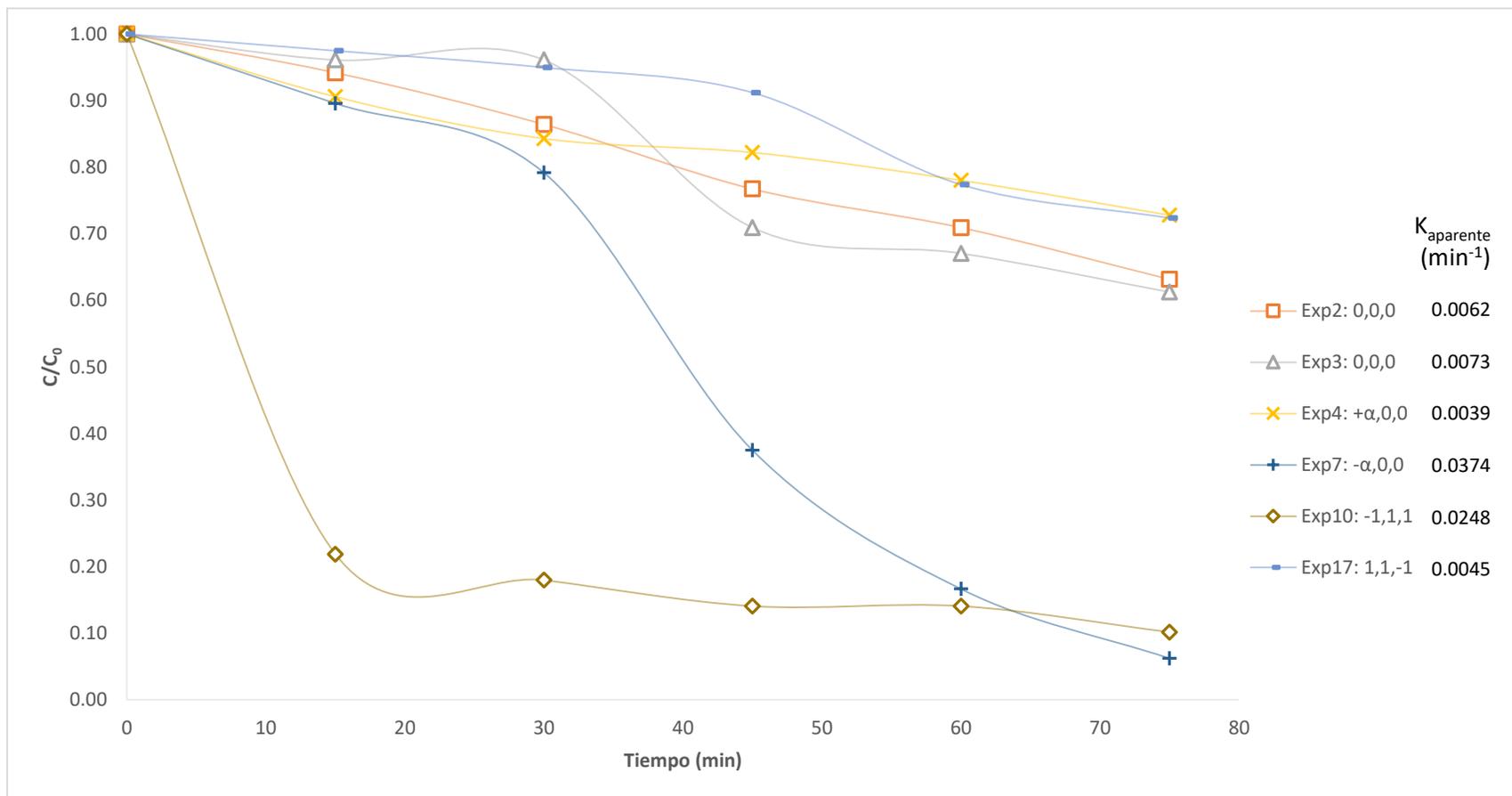


Figura 3.5 Cinéticas de degradación de peróxido residual de las pruebas del DCC utilizando el sistema H_2O_2 -MT-LSS

Los mejores rendimientos de degradación de TBZ se presentaron en los experimentos 9 (100 %), 15 (98.5 %) y 17 (98.9 %). En la mayoría de las pruebas se muestra una tendencia tal que en los puntos 0, +1 y + α de peróxido fue en los que se obtuvo una mayor degradación del contaminante; sin embargo, fue también en los que se presentó el menor consumo de peróxido, y la presencia de la mena influyó muy poco en la oxidación de TBZ. Los cálculos de las constantes aparentes de reacción (k_{aparente}), que se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden, se presentan en el Anexo C, inciso C.

3.4. Pruebas exploratorias con el sistema NaClO-MT-LSS Para degradar TBZ

Se realizaron las pruebas exploratorias de oxidación de TBZ, para determinar de manera más precisa los intervalos de las variables a evaluar que se emplearían en el DDE. Las variables evaluadas fueron: tiempo de contacto (máximo de 60 minutos), dosis de la fracción magnética de la mena de titanio (2000 mg/L) con y sin luz UV, dosis de hipoclorito de sodio (30.2 mg/L determinada estequiométricamente) con y sin luz solar simulada, y un pH inicial de aproximadamente 6.5, que no se ajustó a lo largo del experimento.

A estas pruebas se les asignó claves para su identificación, en la Tabla 3.7 se muestran las condiciones experimentales de cada una.

Tabla 3.7 Codificación y condiciones experimentales de las pruebas exploratorias de degradación de TBZ en solución acuosa empleando el sistema NaOCl-MT-LSS

CLAVE	CONDICIONES EXPERIMENTALES			
	<i>Dosis de NaClO</i> (mg/L)	<i>Dosis de la MT</i> (mg/L)	<i>Luz solar simulada</i> (W/m ²)	<i>TBZ</i> (mg/L)
A2	30.2	2000	400	2
B2	30.2	2000	-	2
C2	30.2	-	400	2
D2	30.2	-	-	2
E2	-	2000	400	2
F2	-	2000	-	2

La Figura 3.6 muestra las cinéticas de degradación de TBZ, en términos de la relación de la concentración residual entre la concentración inicial (C/C_0) siendo estos datos adimensionales, en función con el tiempo de reacción, de las pruebas exploratorias realizadas. Como se puede observar en la Figura 3.6, el efecto de la luz aumenta significativamente la eficiencia del proceso de degradación de TBZ con la fracción magnética de la mena de titanio y el hipoclorito de sodio (A y C), ya que a los 5 minutos ya se había removido más del 50% y a los 60 minutos se alcanzaba el equilibrio de la reacción obteniendo degradaciones finales mayores al 90%; mientras que sin luz la máxima degradación fue del 10%. Por otra parte, el proceso que involucraba utilizar sólo la FM de la mena con luz solar simulada, obtuvo una degradación del 55%, se decidió aumentar la dosis de este material en el diseño de experimentos para aumentar eficiencia de degradación de TBZ.

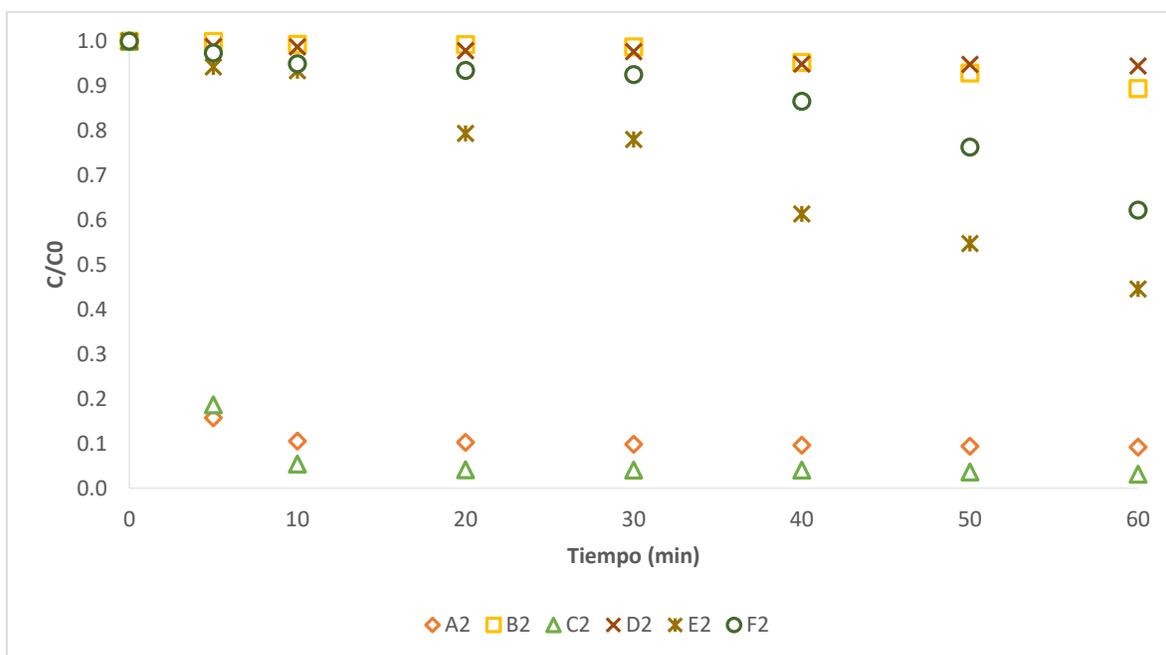


Figura 3.6 Pruebas exploratorias de las cinéticas de oxidación de TBZ empleando el sistema NaClO-MT-LSS

Estos resultados preliminares indican que la presencia simultánea de irradiación e hipoclorito de sodio aceleran la reacción de oxidación del tiabendazol a los pocos minutos de exposición. Al estar el TBZ únicamente en presencia de la FM de la mena con y sin luz solar simulada, se obtienen porcentajes de degradación de 35 y 50% respectivamente. El sistema completo NaClO-MT-LSS alcanzó remociones de TBZ de 90%.

Adicionalmente, se determinaron las constantes aparentes de velocidad de reacción para cada sistema considerando las concentraciones residuales de TBZ. Los resultados calculados se indican en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Constantes de reacción aparentes calculadas para las pruebas exploratorias de degradación del TBZ empleando el sistema NaClO-MT-LSS

Sistema	Condiciones	k aparente (min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)
A2	[TBZ] = 2 mg/L LSS = 400 W/m ² MT = 2000 mg/L [NaClO] = 30.2 mg/L Degradación TBZ = 90.8%	0.2253	3.07
B2	[TBZ] = 2 mg/L MT = 2000 mg/L [NaClO] = 30.2 mg/L Degradación TBZ = 10.6%	0.0018	391.99
C2	[TBZ] = 2 mg/L LSS = 400 W/m ² [NaClO] = 30.2 mg/L Degradación TBZ = 96.9%	0.2919	2.37
D2	[TBZ] = 2 mg/L MT = 2000 mg/L [NaClO] = 30.2 mg/L Degradación TBZ = 5.5%	0.0010	761.16
E2	[TBZ] = 2 mg/L LSS = 400 W/m ² MT = 2000 mg/L Degradación TBZ = 55.5%	0.0131	52.86
F2	[TBZ] = 2 mg/L MT = 2000 mg/L Degradación TBZ = 37.8%	0.0066	104.45

Los cálculos de las constantes aparentes de reacción (k_{aparente}), que se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden, se presentan en el Anexo C, inciso B.

En los sistemas que fueron foto-asistidos (B1, B3, B5), se observa que los valores de la k_{aparente} , son notoriamente mayores comparados a los de aquellos no iluminados, resultados debido a que la luz solar iluminada contribuye a la descomposición del NaClO en diferentes radicales, además de que se trata de un reactivo altamente sensible a la luz (Den, 2006; Vilar, 2012). Se sabe que la fotólisis UV del cloro libre ($\text{OHCl} / \text{OCl}^\cdot$) produce especies reactivas como los radicales hidroxilos (HO^\cdot) y los de cloro (Cl^\cdot) (Fang et al., 2014).

Las diversas especies reactivas que incluyen HO^\cdot y (especies reactivas de cloro) RCS en el proceso de UV/cloro pueden convertirlo en una solución complementaria para la degradación de una amplia gama de contaminantes. Además, el cloro sin reaccionar después del proceso de UV/cloro proporciona protección residual en los sistemas de distribución de agua (Zhao et al., 2011).

3.5. Pruebas cinéticas de degradación de TBZ utilizando el DCC empleando el sistema NaClO-MT-LSS

Con base en los resultados de la sección anterior, para la realización del DCC se modificaron los valores de las variables de dosis de hipoclorito, dosis de la fracción magnética de la mena de titanio, así como la concentración inicial de TBZ, y se fijó un tiempo máximo de 75 minutos para la realización de los experimentos.

En la Tabla 3.9 se muestra la matriz codificada del DCC con sus variables de respuesta y constantes aparentes de velocidad de degradación de TBZ y NaClO, y en las Figuras 3.7 y 3.8 se muestra el comportamiento de cada variable de respuesta en función del tiempo. Los cálculos de las constantes aparentes de reacción (k_{aparente}), que se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden, se presentan en el Anexo C, inciso D.

Tabla 3.9 Resultados experimentales del DCC para la degradación de TBZ empleando el sistema NaClO-MT-Luz solar simulada

No. Exp	Valores Reales			Variables de respuesta		TBZ	NaClO
	Dosis de NaClO (mg/L)	Dosis de MT (mg/L)	Concentración TBZ (mg/L)	TBZ _f (mg/L)	NaClO _r (mg/L)	k _{aparente} (min ⁻¹)	k _{aparente} (min ⁻¹)
1	90.5	2000	6	0.171	0.180	0.216	0.077
2	90.5	6000	2	0.106	0.180	0.332	0.078
3	60.4	4000	4	0.071	0.600	0.334	0.059
4	30.2	2000	2	0.043	0.360	0.367	0.056
5	30.2	6000	2	0.046	0.600	0.422	0.049
6	60.4	4000	4	0.031	0.960	0.331	0.051
7	30.2	2000	6	0.145	1.020	0.215	0.036
8	30.2	6000	6	0.196	0.420	0.183	0.048
9	90.5	6000	6	0.071	2.160	0.278	0.049
10	90.5	2000	2	0.022	1.800	0.364	0.057
11	110.8	4000	4	0.249	1.980	0.224	0.054
12	60.4	4000	4	0.034	0.960	0.370	0.054
13	60.4	653.36	4	0.051	1.080	0.365	0.050
14	60.4	7346.64	4	0.045	0.960	0.330	0.055
15	9.9	4000	4	0.789	0.090	0.130	0.049
16	60.4	4000	7.34664	0.040	1.440	0.221	0.048
17	60.4	4000	0.65	0.022	1.920	0.546	0.046

Para ambos factores de respuesta, en todos los experimentos evaluados, a los 30 minutos de reacción se alcanza la mayor degradación de TBZ y el mayor consumo de NaClO (> 90%); a partir de este tiempo de reacción y hasta el tiempo final del sistema experimental (75 minutos) la respuesta de TBZ residual se mantiene constante al descomponerse casi por completo el NaClO, esto se puede apreciar en las Figuras 3.7 y 3.8, donde se observa que a los 30 min se llega al mayor consumo del oxidante (30 min), y al mismo tiempo deja de haber disminución de la concentración residual de TBZ. Se puede observar que el proceso que utiliza el

hipoclorito de sodio, la FM de la mena de titanio y la luz solar simulada son los que alcanzaron mejores degradaciones de tiabendazol y mayor consumo del oxidante en menor tiempo a comparación con el sistema que involucra utilizar como oxidante al peróxido de hidrógeno. Este comportamiento se ha demostrado en trabajos anteriores donde el proceso cloro/UV es más eficiente que el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, para degradar sulfametoxazol, carbamazepina y diclofenaco (Sichel *et al.*, 2011).

Los radicales $\bullet\text{OH}$ no son selectivos y reaccionan con una variedad de contaminantes a velocidades casi controladas por difusión, mientras que el $\text{Cl}\bullet$ es un oxidante selectivo que puede ser más reactivo a los compuestos que contienen anillos aromáticos (Màrtire *et al.*, 2001; Fang *et al.*, 2014; NIST, 2016). Además, el $\text{Cl}\bullet$ reacciona con el cloruro para producir $\text{Cl}_2\bullet^-$, y tanto $\text{HO}\bullet$ como $\text{Cl}\bullet$ reaccionan con HOCl/OCl^- para producir $\text{Cl}_2\bullet^-$ y $\text{ClO}\bullet$ también reaccionan selectivamente con materia orgánica (NIST, 2016).

Sin embargo, cómo y si estas especies reactivas de cloro (RCS), incluyendo $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ y $\text{ClO}\bullet$, pueden contribuir a la degradación de diferentes microcontaminantes se espera que sea un compuesto específico y depende de las estructuras químicas de los microcontaminantes. La formación simultánea de RCS, es decir, $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ y $\text{ClO}\bullet$ y $\text{HO}\bullet$, hace que el proceso UV/cloro sea diferente de los POA basados en HO (es decir, UV/ H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). Sin embargo, las funciones de RCS en la cinética de transformación y las vías de los microcontaminantes no están claras actualmente.

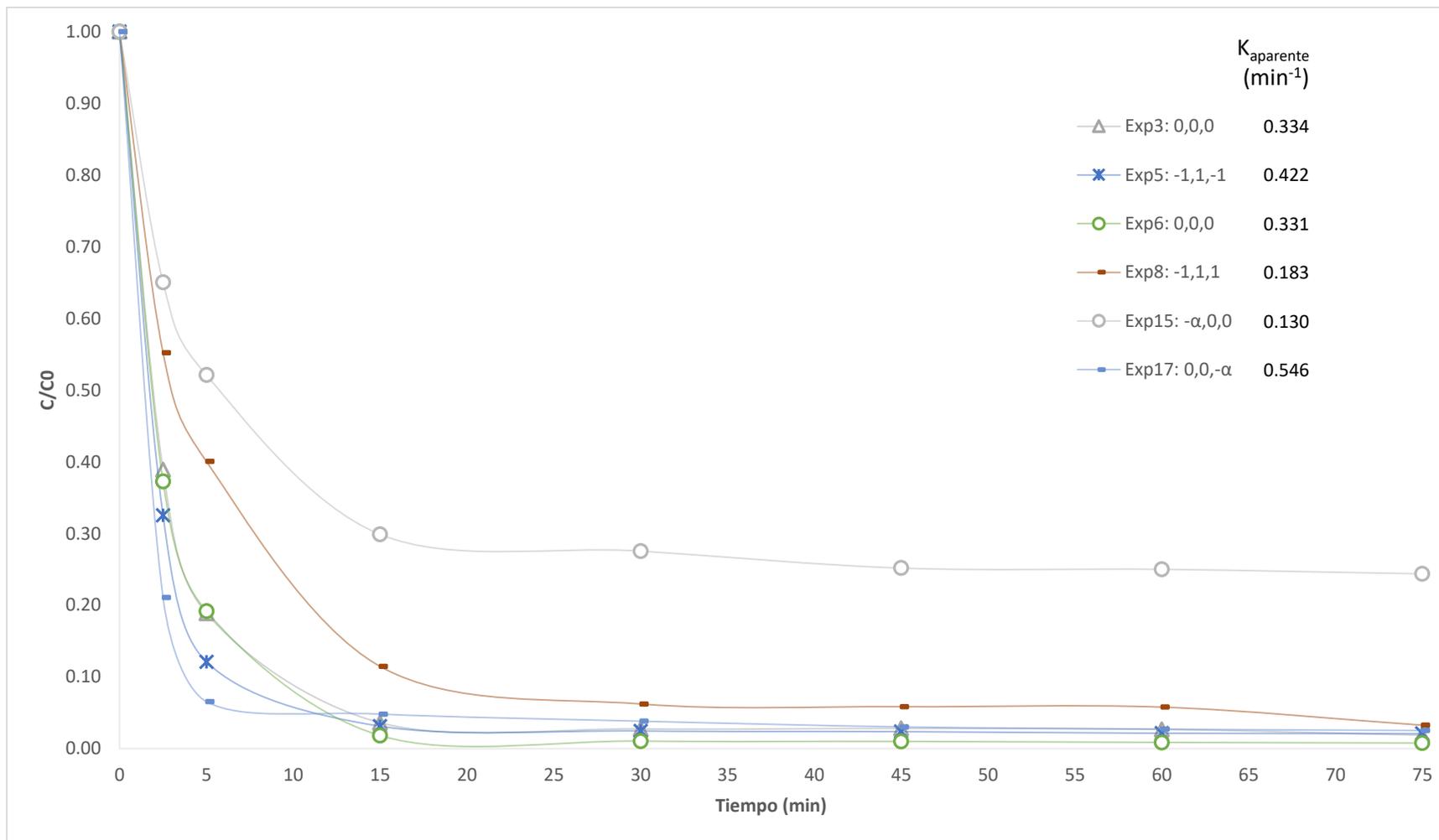


Figura 3.7 Cinéticas de degradación de TBZ de las pruebas del DCC utilizando el sistema NaClO-MT-LSS

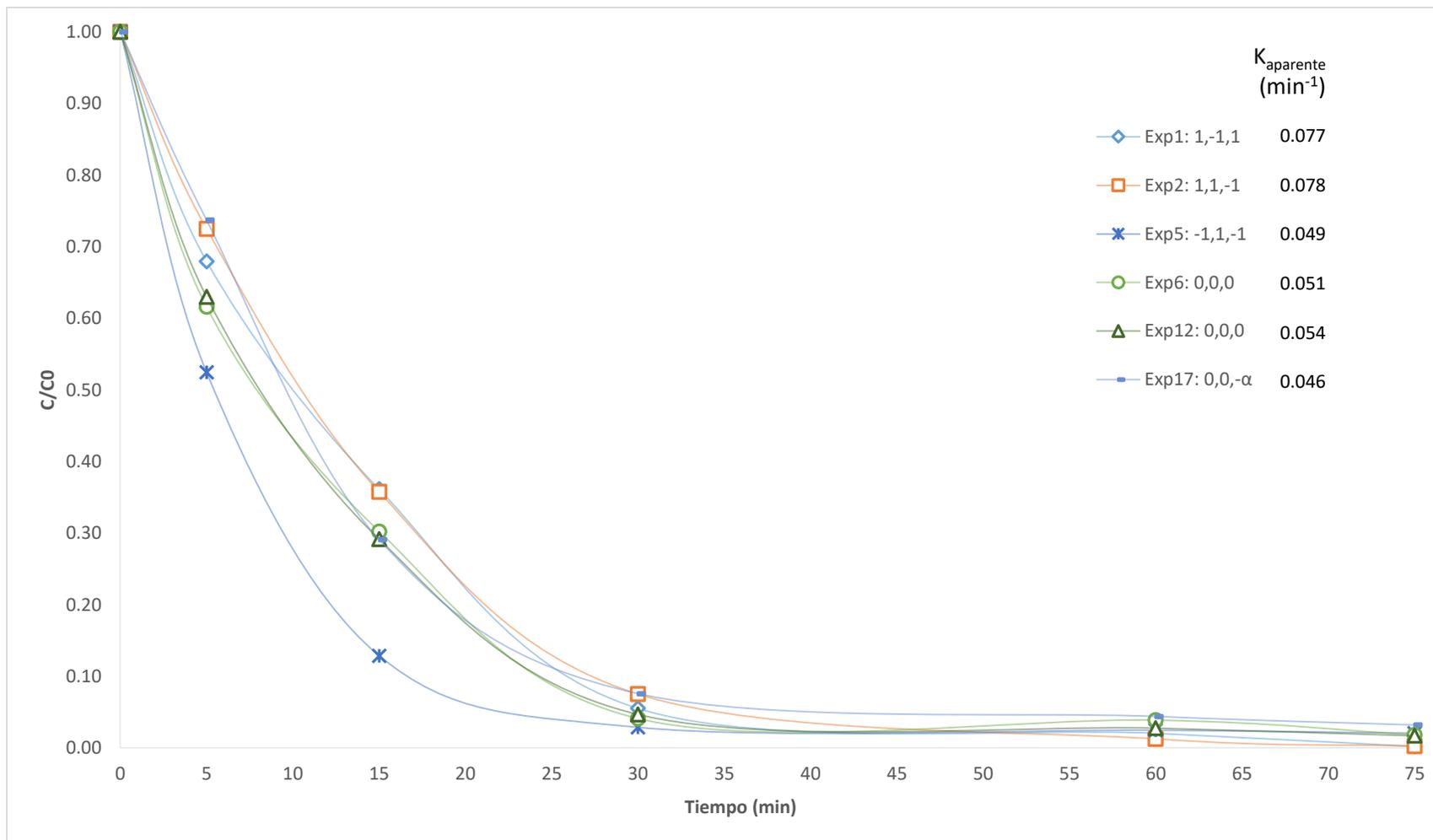


Figura 3.8 Cinéticas de consumo de hipoclorito de las pruebas del DCC utilizando el sistema NaClO-MT-LSS

3.6. Análisis estadísticos de resultados del DCC para los dos sistemas evaluados

El tratamiento estadístico de los resultados se llevó a cabo mediante el paquete computacional *Statgraphics Centurion* (Versión XV.I), con el que se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de los resultados de degradación de TBZ para determinar los factores que tuvieron una influencia significativa, desde el punto de vista estadístico sobre el proceso. Este paquete también se utilizó para obtener los modelos estadísticos que describen el comportamiento de las variables de respuesta. Finalmente, con dichos modelos se calcularon las dosis óptimas de ambos oxidantes aplicados de manera individual y de la dosis de la fracción magnética de la mena para obtener la máxima degradación en cada concentración de TBZ establecida. Las Tablas 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 muestran los resultados del ANOVA para la degradación de TBZ y los residuales de los oxidantes de los sistemas H₂O₂-MT-LSS y NaClO-MT-LSS.

Normalmente en el análisis estadístico se fija un nivel de significancia de $\alpha=0.05$, es decir, un nivel de confianza de 95%. El valor de P en la estadística, es ampliamente utilizado para la toma de decisiones, puede definirse como el nivel de significancia menor en el que el valor observado de la estadística de prueba es significativo. En las siguientes tablas se presenta el valor de P. Los modelos estadísticos obtenidos permitieron estimar las condiciones de dosis de oxidantes y de la MT con los cuales se obtiene la mayor degradación de TBZ y menor residual de oxidante.

Tabla 3.10 Análisis de Varianza para la Degradación de TBZ en el sistema H₂O₂-MT-LSS

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:H ₂ O ₂	3339.38	1	3339.38	65.46	0.0005
B:MT	94.1691	1	94.1691	1.85	0.2324
C:TBZ	1913.81	1	1913.81	37.51	0.0017
AA	831.192	1	831.192	16.29	0.0100
AB	58.6986	1	58.6986	1.15	0.3325
AC	593.918	1	593.918	11.64	0.0190
BB	16.5099	1	16.5099	0.32	0.5940
BC	49.7503	1	49.7503	0.98	0.3687
CC	25.2697	1	25.2697	0.50	0.5130
Error total	255.089	5	51.0179		
Total (corr.)	7391,32	16			

En la Tabla 3.10, se muestra el análisis de varianza para la variable “degradación de TBZ” para el sistema H₂O₂-MT-LSS, en donde se ve que 4 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, que son el factor A (H₂O₂), C (TBZ), la interacción AA, y AC, lo que indica que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%, es decir tienen efectos significativos en la degradación de TBZ. Por otro lado, aquellos valores que tienen un valor-P mayor a 0.05, no representan efectos significativos para esta variable de respuesta.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 96.54% de la variabilidad o resultados de Degradación de TBZ. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 88.95%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 7.14. El error medio absoluto (MAE) de 3.31 es el valor promedio de los residuos.

Tabla 3.11 *Análisis de Varianza para H₂O₂ residual en el sistema H₂O₂-MT-LSS*

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:H ₂ O ₂	1938.01	1	1938.01	226.16	0.0000
B:MT	29.4182	1	29.4182	3.43	0.1231
C:TBZ	9.93253	1	9.93253	1.16	0.3308
AA	1.97139	1	1.97139	0.23	0.6517
AB	0.31205	1	0.31205	0.04	0.8562
AC	2.7848	1	2.7848	0.32	0.5933
BB	4.12136	1	4.12136	0.48	0.5189
BC	15.2904	1	15.2904	1.78	0.2392
CC	1.97471	1	1.97471	0.23	0.6515
Error total	42.847	5	8.56939		
Total (corr.)	2044.02	16			

En este caso el ANOVA para la variable de “H₂O₂ residual” en el sistema H₂O₂-MT-LSS, sólo el efecto A (H₂O₂) tienen un valor-P menor que 0.05, sin embargo, el modelo estadístico calculado, muestra que la presencia de la MT contribuye a la disminución del residual del H₂O₂.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, ajustado, explica 97,90% de la variabilidad en H₂O₂ residual. El estadístico R-cuadrada ajustada, es 93.29%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 2.92. El error medio absoluto (MAE) de 1.35 es el valor promedio de los residuos.

Tabla 3.12 Análisis de Varianza para la Degradación de TBZ en el sistema NaClO-MT-LSS

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:NaClO	68.267	1	68.4267	3.07	0.1401
B:MT	0.586453	1	0.586453	0.03	0.8775
C:TBZ	0.76032	1	0.76032	0.03	0.8607
AA	186.945	1	186.945	8.39	0.0339
AB	0.3528	1	0.3528	0.02	0.9048
AC	1.20125	1	1.20125	0.05	0.8256
BB	7.17531	1	7.17531	0.32	0.5949
BC	2.8322	1	2.8322	0.13	0.7360
CC	6.58178	1	6.58178	0.30	0.6101
Error total	111.411	5	22.2822		
Total (corr.)	495.394	16			

En la Tabla 3.12, el ANOVA para la variable “degradación de TBZ” en el sistema NaClO-MT-LSS, sólo la interacción AA obtuvo un valor-P menor que 0.05. Siendo el efecto que más influye sobre la degradación de TBZ para este sistema.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 77.51% de la variabilidad en Degradación TBZ. El estadístico R-cuadrada ajustada, fue 28.03%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4.72. El error medio absoluto (MAE) de 2.09 es el valor promedio de los residuos.

Como se puede observar en las Tablas 3.10 y 3.12, los factores que más influyen en la degradación de TBZ para el sistema H₂O₂-MT-LSS fueron la dosis de H₂O₂, la concentración de TBZ y las interacciones entre estos, y para el caso del sistema NaClO-MT-LSS, solamente la interacción NaClO:NaClO se considera de influencia significativa, esto se ejemplifica mejor en los diagramas de Pareto (Figura 3.9 y 3.10), donde se muestran los factores de influencia en orden decreciente de significancia, con un nivel de confianza de 95%, para los dos sistemas de degradación del TBZ estudiados.

Tabla 3.13 Análisis de Varianza para NaClO residual en el sistema NaClO-MT-LSS

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:NaClO	1.89946	1	1.89946	11.72	0.0188
B:MT	0.00296471	1	0.00296471	0.02	0.8977
C:TBZ	0.0000996111	1	0.0000996111	0.00	0.9812
AA	0.00934333	1	0.00934333	0.06	0.8198
AB	0.0648	1	0.0648	0.40	0.5550
AC	0.0018	1	0.0018	0.01	0.9202
BB	0.0131175	1	0.0131175	0.08	0.7875
BC	0.9522	1	0.9522	5.87	0.0599
CC	0.451275	1	0.451275	2.78	0.1561
Error total	0.810577	5	0.162115		
Total (corr.)	7.23155	16			

En la tabla 3.13, para la variable “NaClO residual” en el sistema NaClO-MT-LSS, el efecto A (NaClO) fue el que obtuvo un valor-P menor que 0.05. Después de este efecto, le sigue la interacción BC (MT:TBZ), que aunque no es menor a 0.05, la presencia de estos componentes, influyen en la concentración residual de NaClO.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 88,79% de la variabilidad en NaClO residual. El estadístico R-cuadrada ajustada, fue de 64,13%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,40. El error medio absoluto (MAE) de 0,19 es el valor promedio de los residuos.

A continuación, se presentan los diagramas de Pareto, en donde la línea en el gráfico indica el límite de valor del efecto estandarizado, a partir del cual, el factor o interacción se considera estadísticamente significativa. El signo (+, -) indica si el efecto en el cambio del valor del factor es positivo o negativo. Un signo positivo es indicador de que, si se aumenta el valor del factor, el efecto sería benéfico para el sistema. El signo negativo significa que el incremento en el valor de este factor tiene un impacto desfavorable en la eficiencia para el sistema.

Diagrama de Pareto Estandarizada para Degradación de TBZ

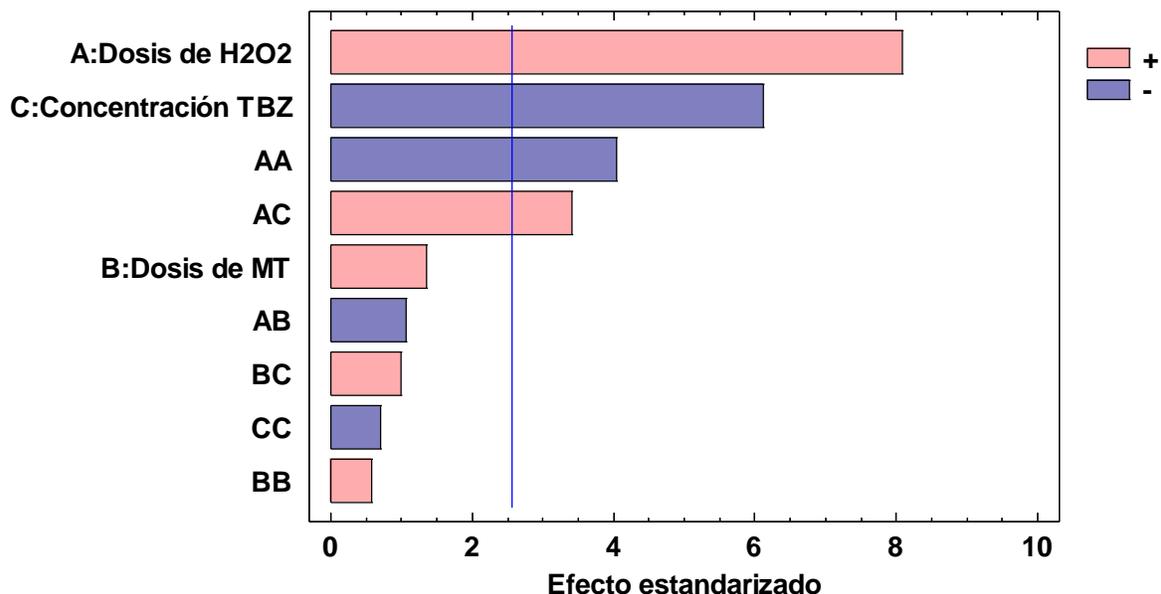


Figura 3.9 Gráfico de Pareto estandarizado para la degradación de TBZ empleando el sistema H₂O₂-MT-LSS

En general para el sistema H₂O₂-MT-LSS, el diagrama de Pareto nos muestra que (Figura 3.9), el factor A (dosis de H₂O₂) y la interacción AC (dosis de H₂O₂ + concentración de TBZ) son los que, al aumentar sus valores, tienen un efecto favorable en la degradación de TBZ. Por otra parte, el factor C (concentración de TBZ) de manera individual y la interacción AA (dosis de H₂O₂ + dosis de H₂O₂) nos indican que afectan negativamente al sistema de degradación, al aumentar sus valores. Aquellas interacciones que contienen el factor A (dosis de H₂O₂), indican que es el que tiene el mayor efecto significativo, comportamiento que se esperaba ya que este oxidante es la fuente principal de producción de radicales •OH para la degradación del TBZ.

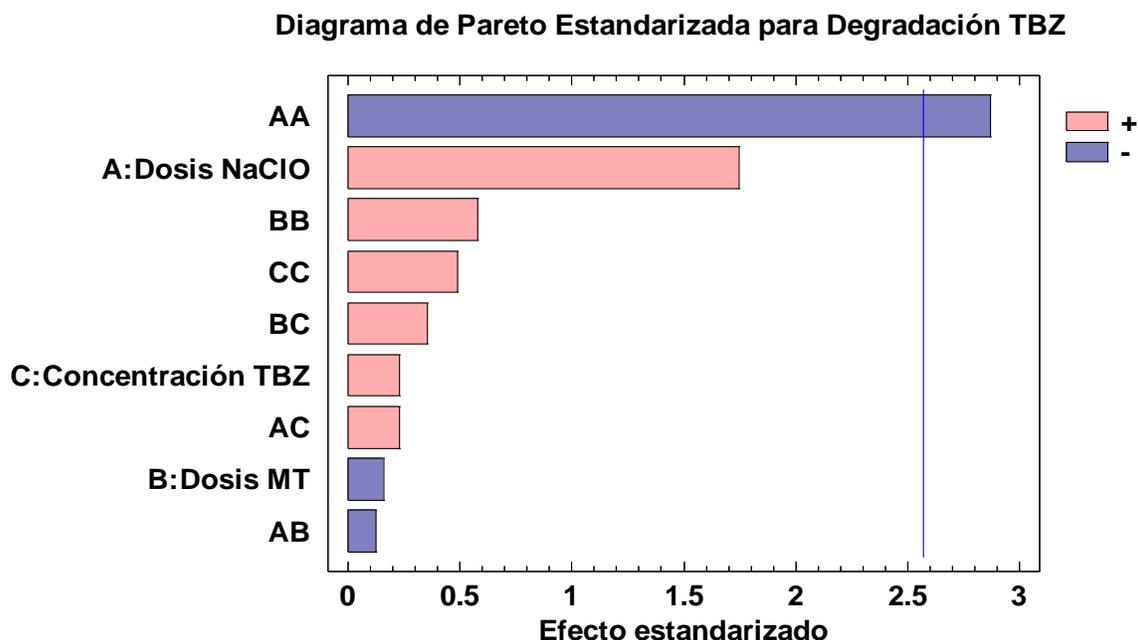


Figura 3.10 Gráfico de Pareto estandarizado para la degradación de TBZ empleando el sistema NaClO-MT-LSS

Con base en el gráfico de Pareto de la Figura 3.10 para el sistema NaClO-MT-LSS, se determinó que el factor que afecta negativamente al proceso es la interacción AA (dosis de NaClO), dado que al aumentar la cantidad de NaClO en el sistema la eficiencia del proceso de oxidación de TBZ es afectada negativamente debido a una sobre dosificación en la reacción.

En general los factores que afectan positivamente al proceso de degradación de TBZ fueron, en mayor medida, las dosis de los oxidantes y la luz solar simulada. La presencia de luz solar simulada favorece la velocidad de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ por descomposición de los oxidantes, acelerando la oxidación de TBZ.

En resumen, la eficiencia de degradación de TBZ en ambos sistemas dependen principalmente de dos de los tres factores evaluados en este estudio (dosis de oxidantes y concentración inicial de TBZ) y, de las interacciones de los mismos. El aumento de la concentración inicial de TBZ afecta significativamente al proceso provocando una disminución en la eficiencia de degradación. En otras palabras, la disminución de la concentración inicial de TBZ mejora sustancialmente la eficiencia de degradación del mismo.

Por lo tanto, estos sistemas presentan mejores resultados a bajas concentraciones de TBZ, no impidiendo utilizarlo a valores más altos.

Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran la superficie de respuesta del proceso de degradación de TBZ para los sistemas que utilizan peróxido e hipoclorito a una concentración de 4 mg/L (punto central del diseño de experimentos).

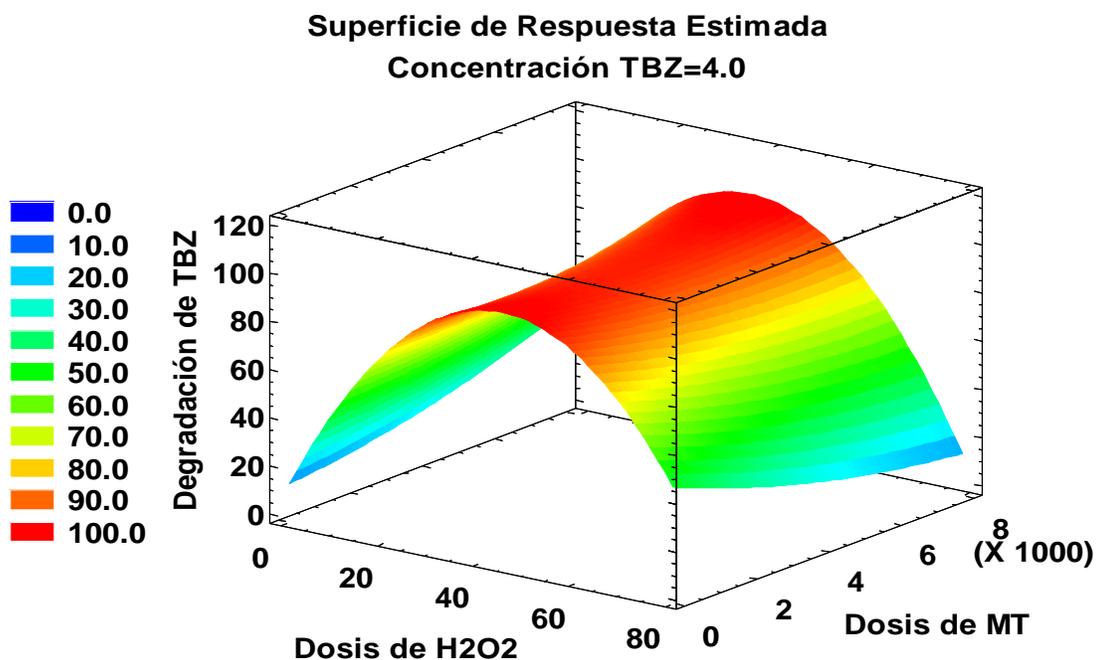


Figura 3.11 Gráfica de superficie de respuesta de la degradación de TBZ (%) en función de la dosis de peróxido de hidrógeno (mg/L) y de la MT (mg/L)

La Figura 3.11 indica que para degradar el 100% de TBZ a una concentración inicial de 4 mg/L, se necesitan aproximadamente 50 mg/L y 8000 mg/L de H₂O₂ y MT respectivamente.

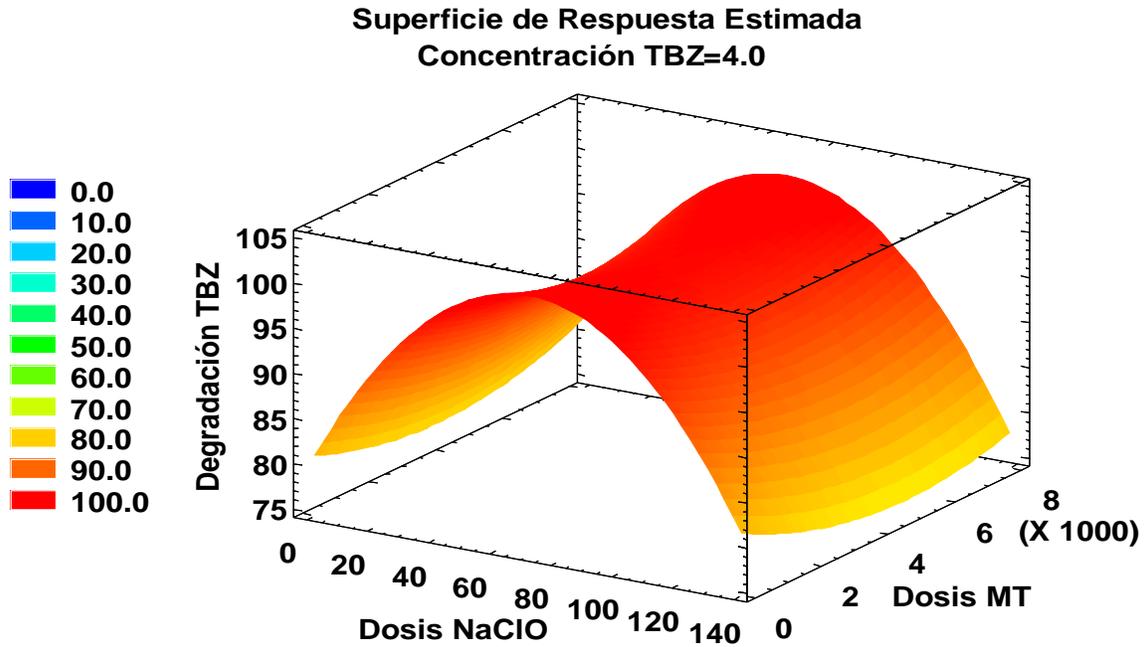


Figura 3.12 Gráfica de superficie de respuesta de la degradación de TBZ (%) en función de la dosis de hipoclorito de sodio (mg/L) y de la MT (mg/L)

La Figura 3.12 muestra que para degradar el 100% de TBZ con una concentración inicial de 4 mg/L, se pueden manejar dosis de 40 a 80 mg/L de NaClO; por otro lado, la gráfica muestra que se puede utilizar cualquier dosis de la MT, lo que indica que su presencia para la degradación de TBZ no es significativa, esto se debe a la rapidez de oxidación del hipoclorito de sodio, el cual al descomponerse fotolíticamente en cuestión de minutos, no logra una adecuada interacción con la MT.

Esta explicación se puede ilustrar mejor con la gráfica de efectos principales que se muestra en las Figuras 3.13 y 3.14 para los dos sistemas de tratamiento evaluados:

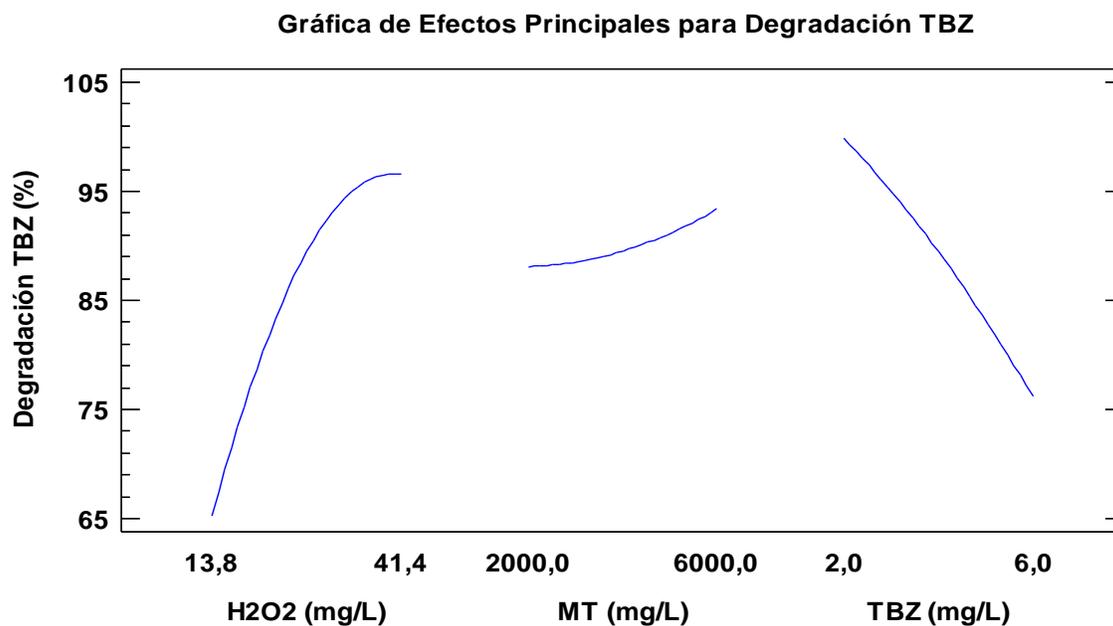


Figura 3.13 Gráfica de efectos principales para el TBZ residual utilizando el sistema H₂O₂-MT-LSS

La Figura 3.13, muestra que la degradación de TBZ para el sistema H₂O₂-MT-LSS, alcanza el 95% cuando la dosis de H₂O₂ incrementa, al aumentar la dosis de la MT la degradación de TBZ incrementa en un 8% aproximadamente. Por otro lado, cuando se incrementa la concentración inicial de TBZ, la eficiencia de degradación disminuye.

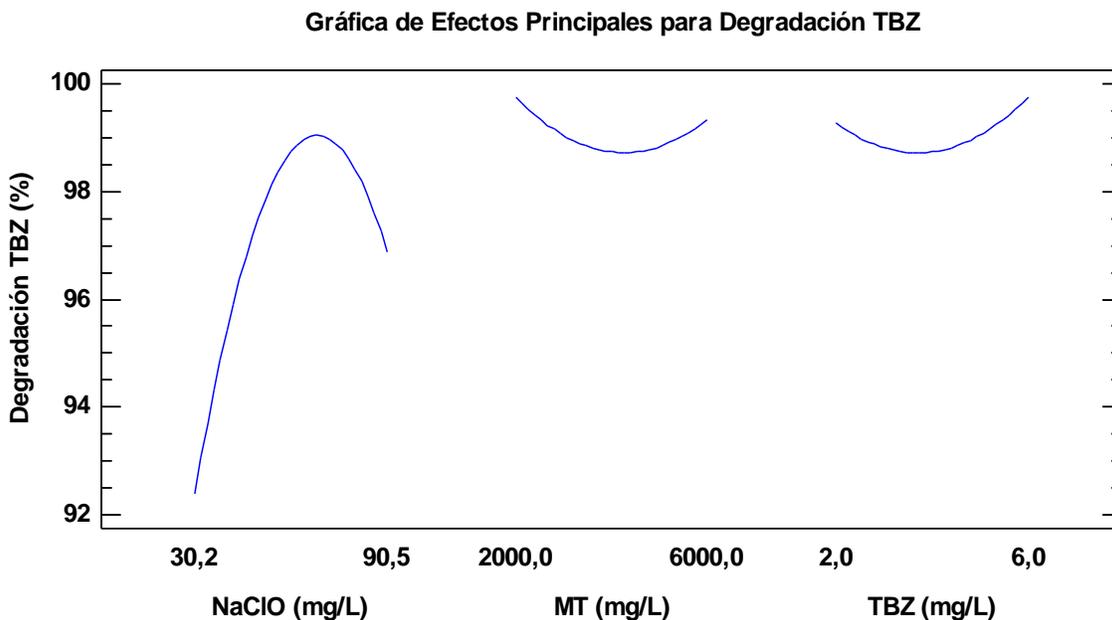


Figura 3.14 Gráfica de efectos principales para el TBZ residual utilizando el sistema NaClO-MT-LSS

La Figura 3.14 indica que en el sistema conformado por NaClO-MT-LSS, cuando se va aumentando la concentración de NaClO la degradación de TBZ puede llegar al 99%; sin embargo, la dosificación de este oxidante no debe ser excesiva con respecto a la cantidad calculada en el modelo estadístico, ya que, al presentarse una sobredosificación del oxidante, la degradación de TBZ se ve afectada. Las cantidades de MT y TBZ empleadas en este diseño no afectan significativamente la eficiencia de este sistema.

3.6.1. Modelos estadísticos para estimar la degradación de TBZ

Con ayuda del programa estadístico *Statgraphics Centurion* (Versión XV.I) se obtuvieron los modelos estadísticos para calcular el porcentaje de degradación de TBZ, utilizando de utilizando los sistemas H₂O₂-MT-LSS (Ec. 3.3) y NaClO-MT-LSS (Ec. 3.4).

$$\% \text{ Degradación de TBZ} = 74.5242 + 2.78445 \times A - 0.000905425 \times B - 14.0274 \times C - 0.0453826 \times (A)^2 - 0.0000981431 \times A \times B + 0.312183 \times A \times C + 3.04515E - 7 \times (B)^2 + 0.000623437 \times B \times C - 0.376735 \times C^2 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

A: Dosis de peróxido de hidrógeno (mg/L)

B: Dosis de la FM de la mena de titanio (mg/L)

C: Concentración inicial de TBZ (mg/L)

$$\% \text{ Degradación de TBZ} = 86.9014 + 0.604105 \times A - 0.00213606 \times B - 2.23063 \times C - 0.00448619 \times (A)^2 - 0.00000348259 \times A \times B + 0.0064262 \times A \times C + 2.05925E - 7 \times (B)^2 + 0.00014875 \times B \times C - 0.174675 \times C^2 \quad (\text{Ec. 3.4})$$

A: Dosis de hipoclorito de sodio (mg/L)

B: Dosis de la FM de la mena de titanio (mg/L)

C: Concentración inicial de TBZ (mg/L)

Estos modelos (Ec. 3.3 y Ec. 3.4), permitirán describir el proceso de degradación de TBZ en función de las tres variables evaluadas, y las correspondientes interacciones son expresadas de acuerdo a una ecuación de orden lineal, además de poder calcular valores óptimos de dosis de oxidantes y de la MT, para degradar diferentes concentraciones iniciales de TBZ, así como estimar el porcentaje de degradación de TBZ.

3.6.2. Cálculo de los valores teóricos óptimos de los factores para obtener la máxima degradación de TBZ

Empleando los modelos estadísticos de las ecuaciones 3.3 y 3.4 se optimizaron simultáneamente los valores de las dosis de los oxidantes y de la FM de la mena de titanio, para maximizar el porcentaje de degradación de TBZ, para cinco concentraciones iniciales del mismo.

Las condiciones mostradas en la Tabla 3.14 son resultado de la optimización múltiple de respuestas, integrada en el paquete estadístico *Statgraphics Centurion XVI.I*, y que se calcularon a partir de los resultados de las pruebas de los diseños de experimentos, utilizando los sistemas H₂O₂-FM de la Mena-Luz solar simulada y NaClO-FM de la Mena-Luz solar simulada para degradar TBZ.

Tabla 3.14 Optimización múltiple de variables y respuestas obtenido con el programa Statgraphics para los dos sistemas de degradación de TBZ

<i>Optimización de la deseabilidad</i>		<i>Optimización de la deseabilidad</i>	
<i>Sistema H₂O₂- MT-Luz solar simulada</i>		<i>Sistema NaClO- MT- Luz solar simulada</i>	
Factor	Óptimo	Factor	Óptimo
H₂O₂ (mg/L)	4.51	NaClO (mg/L)	46.87
Mena (mg/L)	6730.28	Mena (mg/L)	7319.96
TBZ (mg/L)	0.65	TBZ (mg/L)	1.79
Relación molar H₂O₂/TBZ (mmol^{-L})	40.84	Relación molar NaOCl/TBZ (mmol^{-L})	70.63
Tiempo (min)	90	Tiempo (min)	60
Irradiación (W/m²)	400	Irradiación (W/m²)	400
<i>Respuesta óptima</i>		<i>Respuesta óptima</i>	
TBZ_{residual} (mg/L)	0.12	TBZ_{residual} (mg/L)	0.022
H₂O₂_{residual} (mg/L)	0.67	NaClO_{residual} (mg/L)	0.44
Degradación TBZ (%)	82.12	Degradación TBZ (%)	98.76
Consumo H₂O₂ (%)	85.21	Consumo NaClO (%)	98.61

Con base en los valores óptimos de los factores de los sistemas presentados en la tabla anterior, se procedió a realizar pruebas experimentales de cinéticas de degradación, reproduciendo estas condiciones de teóricas, para comparar los resultados de las respuestas óptimas teóricas respecto a las obtenidas en el laboratorio.

En las pruebas de degradación, se aplicaron los factores o componentes de los sistemas de degradación, de manera individual o en combinaciones de 1, 2 o 3 de ellos, incluyendo la irradiación solar simulada, para determinar el porcentaje de contribución de cada uno o sus combinaciones en la eficiencia de degradación del TBZ y en la velocidad de degradación de este contaminante. Las Tablas 3.15 y 3.16 presentan las condiciones experimentales de estas pruebas, así como los resultados de eficiencia y los valores calculados de la velocidad de degradación y el tiempo de vida media del TBZ, para los sistemas H₂O₂-MT-LSS y NaClO-MT-LSS respectivamente.

Es importante mencionar que, de acuerdo a los resultados de los diseños de experimentos, para las siguientes pruebas, aquellas que fueron realizadas con el sistema H₂O₂-MT-LSS, el tiempo se extendió de 75 a 90 minutos, para asegurar alcanzar la mayor degradación del TBZ.

Para el sistema NaClO-MT-LSS. se acortó de 75 a 60 minutos, ya que ese tiempo fue suficiente para obtener la máxima eficiencia de degradación.

Tabla 3.15 Factores teóricos calculados y valores de las respuestas experimentales aplicando el sistema H₂O₂-MT-LSS para degradar TBZ

CLAVE	COMBINACIÓN DE FACTORES				RESPUESTA EXPERIMENTAL					
	H ₂ O ₂ (mg/L)	MT (mg/L)	TBZ (mg/L)	LSS (W/m ²)	TBZ r (mg/L)	H ₂ O ₂ r (mg/L)	Degradación TBZ (%)	Consumo H ₂ O ₂ (%)	k aparente (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
A1	4.51	6730.28	0.65	400	0.007	0.00	98.93	100	0.0441	15.7
A2	4.51	6730.28	0.65	-	0.588	1.69	10.01	62.5	0.0011	611.2
A3	4.51	-	0.65	400	0.009	0.05	98.47	98.8	0.0398	17.4
A4	4.51	-	0.65	-	0.485	3.30	25.77	26.7	0.0034	204.7
A5	-	6730.28	0.65	400	0.291	-	55.47	-	0.0087	79.9
A6	-	6730.28	0.65	-	0.406	-	37.79	-	0.0049	140.4
A7	-	-	0.65	400	0.573	-	12.30	-	0.0014	484.3
A8	-	-	0.65	-	0.625	-	4.23	-	0.0004	1858.5

Los resultados experimentales presentados en la tabla anterior muestran que el sistema A1 (H₂O₂-MT-LSS) presentó resultados aproximadamente 10% mejores que los calculados teóricamente, en cuanto a la degradación de TBZ y el consumo de oxidante. Los comportamientos de las pruebas experimentales de cada combinación de variables, se presentan en las Figuras 3.15 y 3.16.

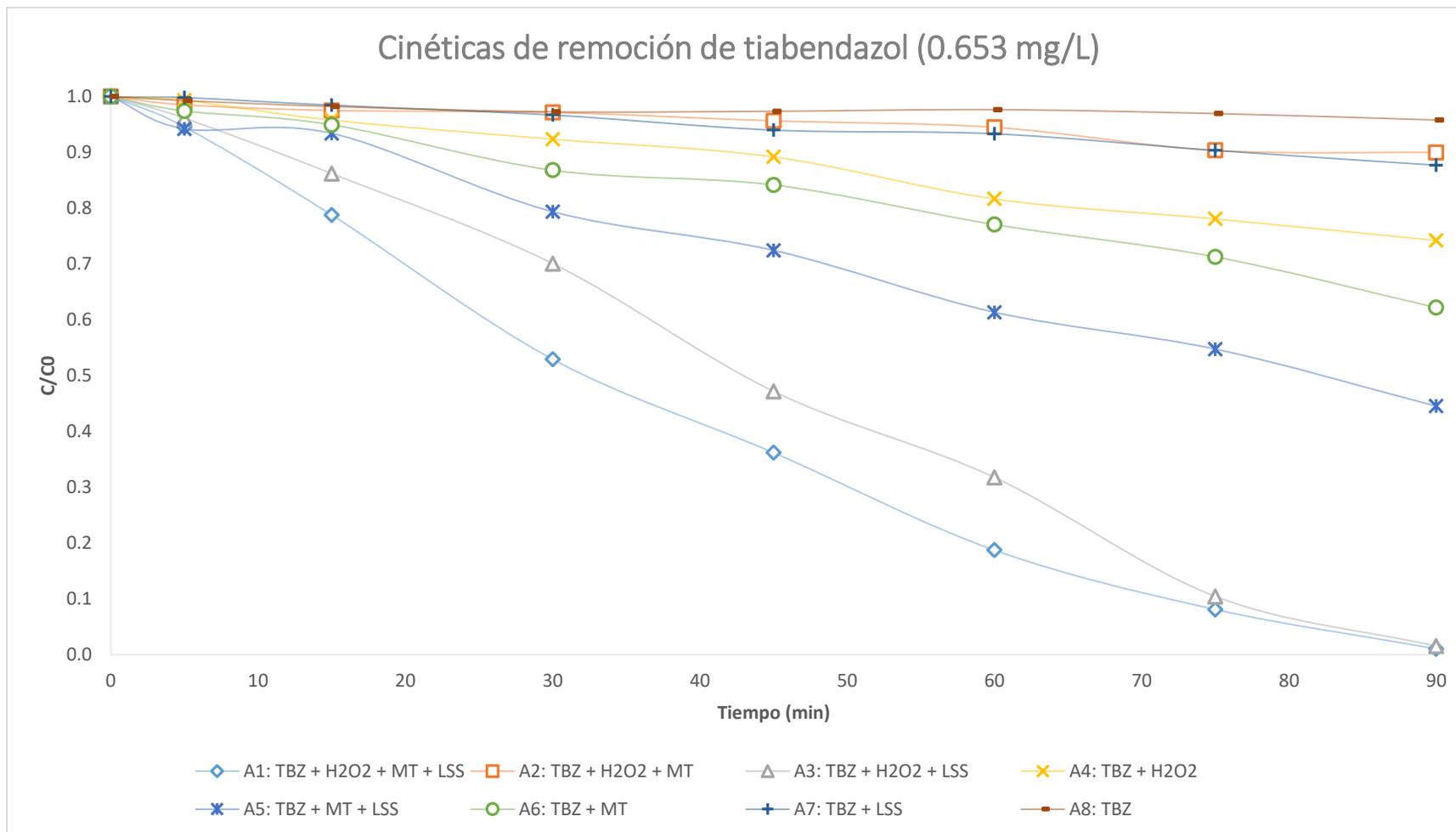


Figura 3.15 Pruebas cinéticas de degradación de aplicando las condiciones de reacción óptimas teóricas para diversas combinaciones individuales o múltiples de la FM de la mena de titanio (6730.28 mg/L), H₂O₂ (4.508 mg/L) y luz solar simulada (400 W/m²), pH final aproximado de 5.89

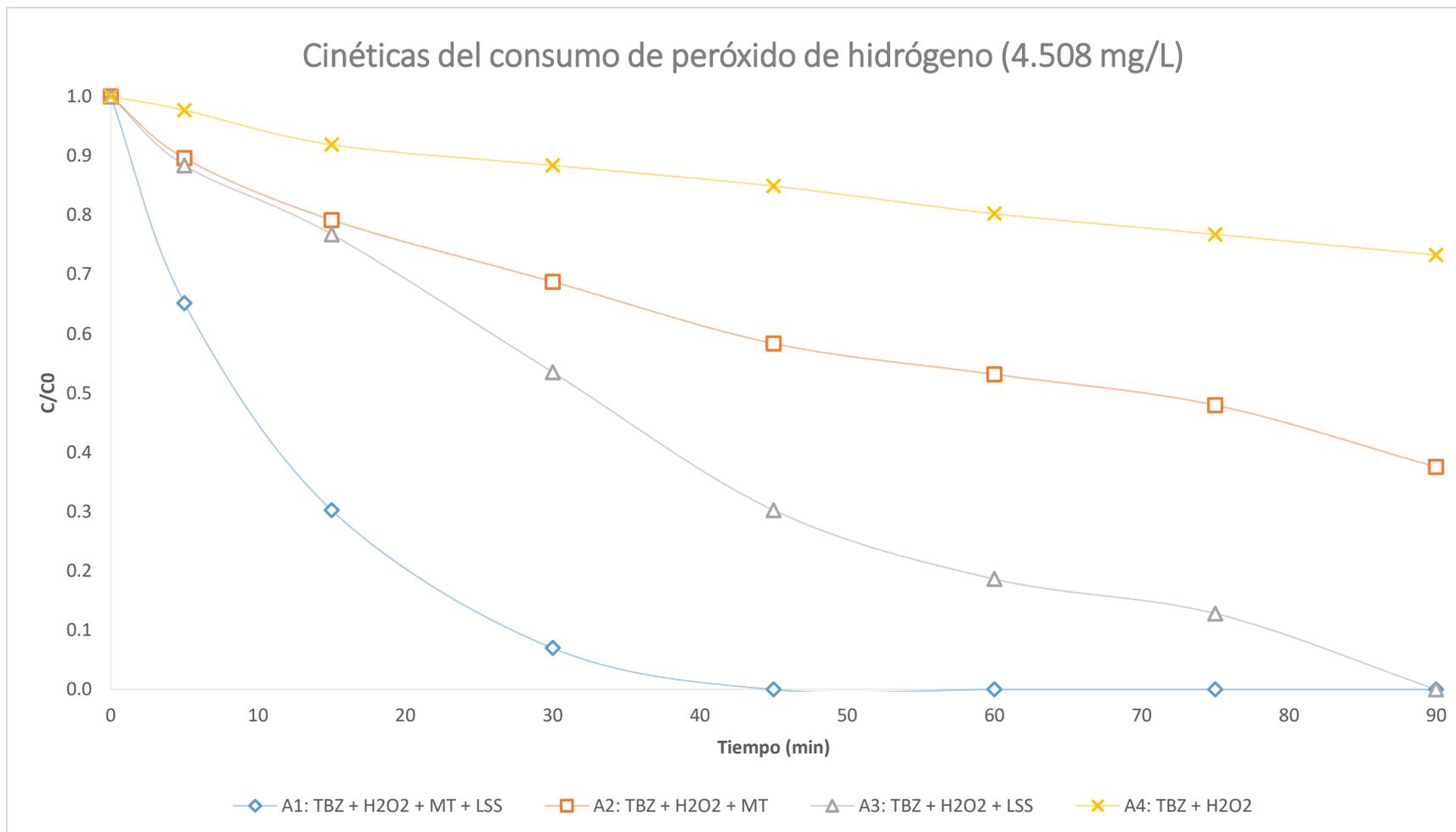


Figura 3.16 Pruebas cinéticas del consumo de H_2O_2 aplicando las condiciones de reacción óptimas calculadas para diversas combinaciones individuales o múltiples de la FM de la mena de titanio (6730.28 mg/L), H_2O_2 (4.508 mg/L) y luz solar simulada ($400 W/m^2$) para degradar TBZ (0.653 mg/L), pH final aproximado de 5.89

Tabla 3.16 Factores calculados y valores experimentales de las respuestas aplicando el sistema NaClO-Mena-Luz solar simulada para degradar TBZ

CLAVE	COMBINACIÓN DE FACTORES				RESPUESTA EXPERIMENTAL					
	NaClO (mg/L)	MT (mg/L)	TBZ (mg/L)	LSS (W/m ²)	TBZ _r (mg/L)	NaClO _r (mg/L)	Degradación TBZ (%)	Consumo NaClO (%)	k _{aparente} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
B1	46.87	7319.96	1.79	400	0.02	0.30	99.15	99.39	0.283	2.5
B2	46.87	7319.96	1.79	-	1.72	45.93	4.40	2.0	0.002	414.8
B3	46.87	-	1.79	400	0.03	1.31	98.43	97.2	0.255	2.7
B4	46.87	-	1.79	-	1.43	39.89	20.13	14.9	0.006	122.4
B5	-	7319.96	1.79	400	1.07	-	40.59	-	0.009	92.7
B6	-	7319.96	1.79	-	1.51	-	15.82	-	0.003	268.9
B7	-	-	1.79	400	1.53	-	14.83	-	0.002	295.7
B8	-	-	1.79	-	1.76	-	1.93	-	0.0003	2148.8

Los resultados experimentales presentados en la Tabla 3.16 muestran que el sistema B1 (NaClO-MT-LSS) presentó resultados ligeramente mejores que los calculados teóricamente, para la degradación de TBZ y del consumo del oxidante. Las cinéticas de cada combinación de variables realizada se presentan en las Figuras 3.17 y 3.18.

Al comparar los sistemas completos que se están evaluando en éste estudio (A1 y B1), se puede apreciar que el sistema conformado por NaClO-MT-LSS alcanza una degradación de TBZ ligeramente mayor y más rápida, llegando a la vida media de TBZ transcurridos los 3 minutos de reacción y obteniendo una constante de velocidad de degradación 6.4 veces mayor que utilizando el sistema H₂O₂-MT-LSS.

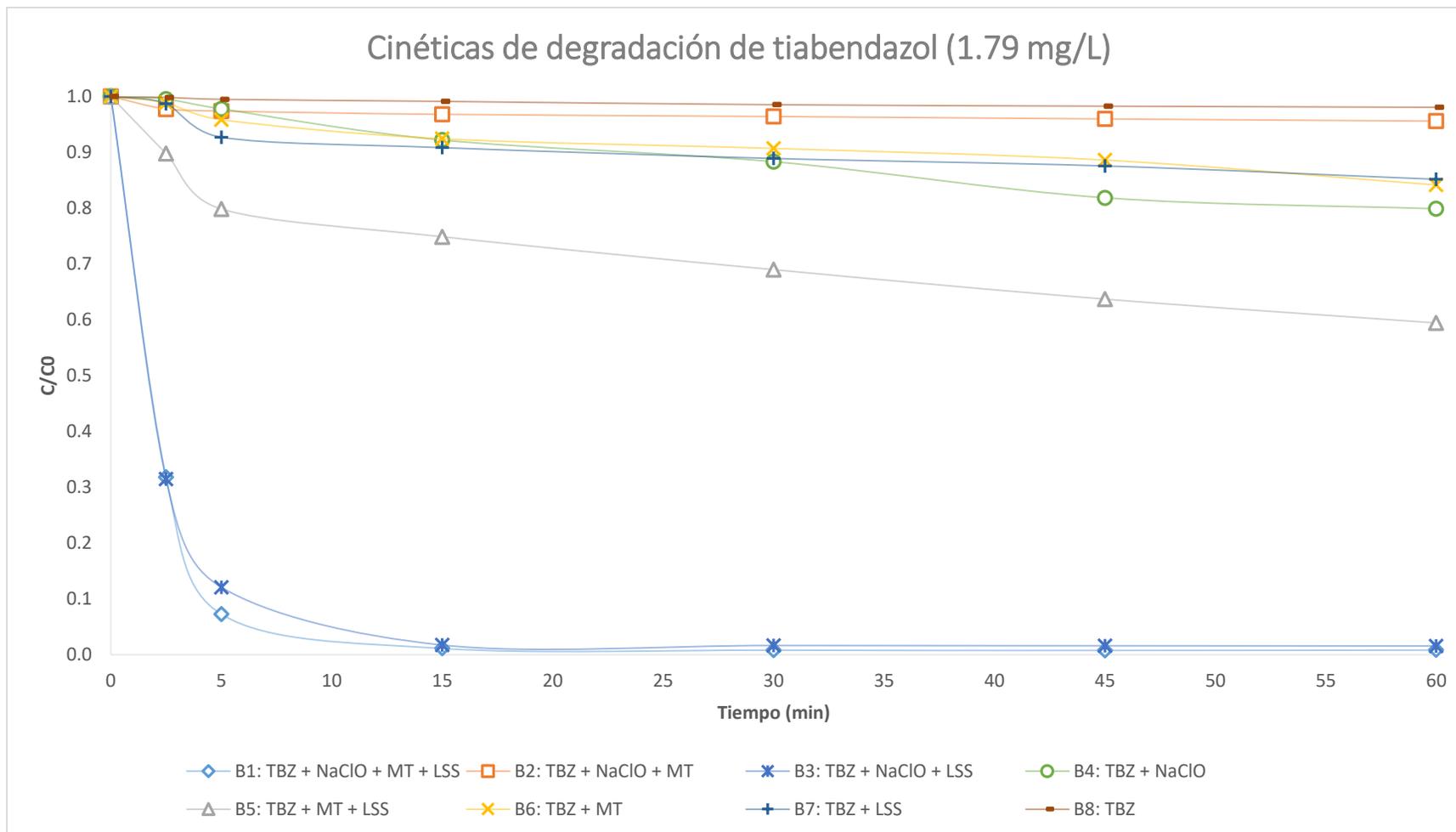


Figura 3.17 Pruebas cinéticas de degradación de TBZ aplicando las condiciones de reacción óptimas teóricas con diversas combinaciones individuales o múltiples de la MT (7319.96 mg/L), NaClO (46.87mg/L) y luz solar simulada (400 W/m²), pH aproximado de 7.0

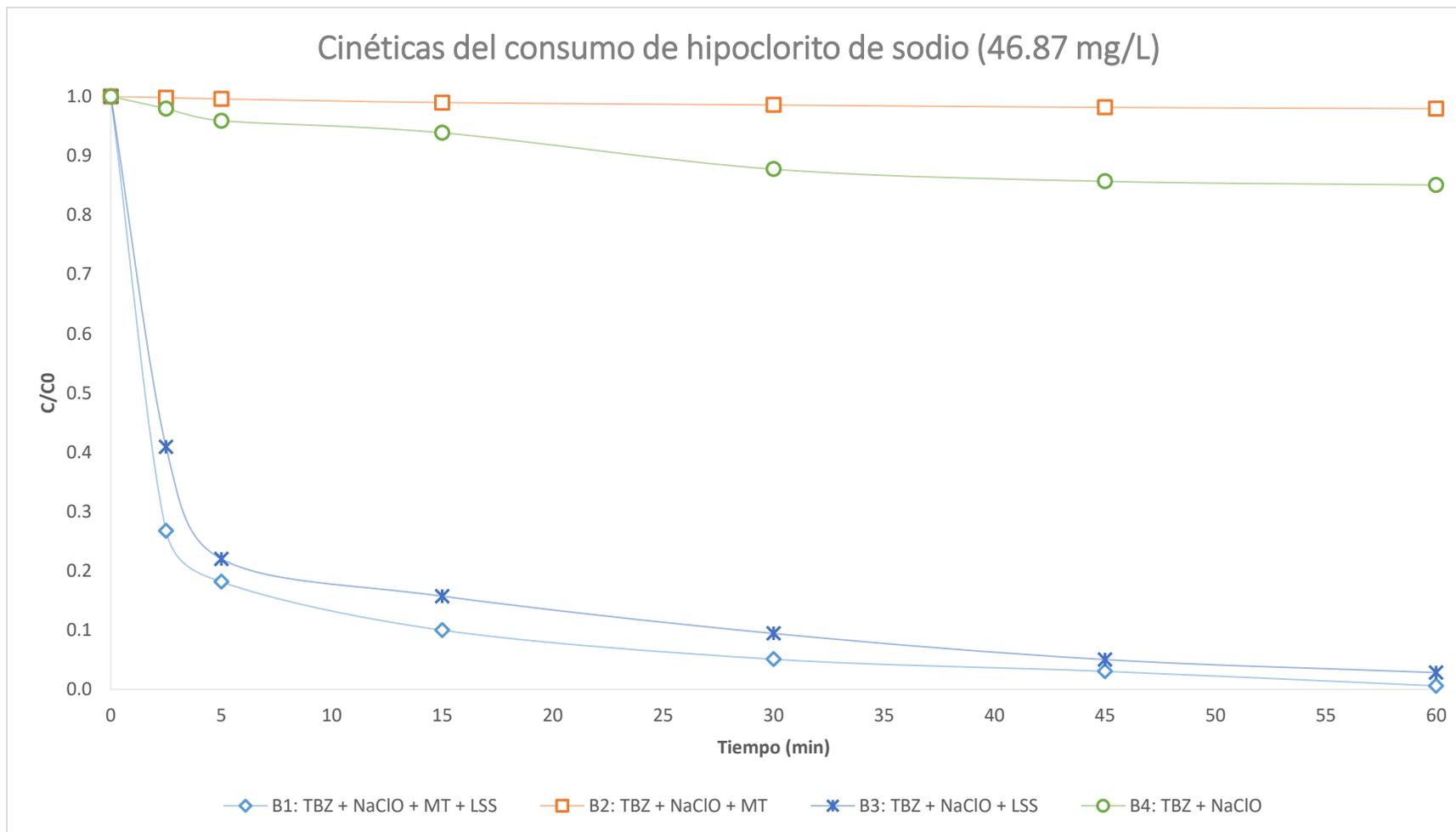


Figura 3.18 Pruebas cinéticas de consumo de NaClO aplicando las condiciones de reacción óptimas teóricas con diversas combinaciones individuales o múltiples de la MT (7319.96 mg/L), NaClO (46.87 mg/L) y luz solar simulada (400 W/m²) para degradar TBZ (1.79 mg/L), pH final aproximado de 7.0

3.7. Optimización de las dosis de los oxidantes y de la MT para degradar diferentes concentraciones iniciales de tiabendazol

Resulta difícil apreciar en forma simultánea el efecto de cada uno de los parámetros en el dominio experimental tridimensional descrito en la sección 3.6.2, ya que los modelos estadísticos proponen manejar cantidades bajas de tiabendazol. Además, es importante determinar si para cualquier concentración inicial de TBZ se podría aplicar una relación molar constante de Oxidante:TBZ. Por estas razones, se calcularon las dosis de la FM de la MT y de los oxidantes, fijando constante la concentración inicial de TBZ a los cinco valores del diseño experimental.

Estas dosis se calcularon con ayuda de la herramienta *Solver* de Excel, para obtener la máxima degradación de TBZ. Los resultados de los valores calculados de dosis, eficiencias y consumos de oxidantes se muestran en las Tablas 3.17 y 3.18, para cada sistema.

Tabla 3.17 Valores óptimos calculados utilizando Solver de las dosis H_2O_2 y de la MT para la degradación de cinco concentraciones iniciales de tiabendazol

OPTIMIZACIÓN DE VALORES					RESPUESTA TEÓRICA			
TBZ (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Mena (mg/L)	H_2O_2 /TBZ (mmol/mmol)	TBZr (mg/L)	H_2O_{2r} (mg/L)	Degradación TBZ (%)	Consumo H_2O_2 (%)	
- α	0.653	12	5360	108.73	0.04	5.78	94.29	59.97
-1	2	21	7130.4	62.12	0.126	12.61	99.75	45.63
0	4	30.5	7346.6	45.11	0.0001	19.01	100	37.21
1	6	43	7346.6	42.40	0.151	30.25	99.42	26.02
+ α	7.347	49	7346.6	39.46	0.352	36.72	99.09	21.99

Tabla 3.18 Valores óptimos calculados utilizando Solver de las dosis de NaClO y de la MT para la degradación de cinco concentraciones iniciales de tiabendazol

OPTIMIZACIÓN DE VALORES					RESPUESTA TEÓRICA			
TBZ (mg/L)	NaClO (mg/L)	Mena (mg/L)	NaClO/TBZ (mmol/mmol)	TBZr (mg/L)	NaClOr (mg/L)	Degradación TBZ (%)	Consumo NaClO (%)	
- α	0.653	35	1000	144.91	0.006	1.97	99.36	96.88
-1	2	43	1000	58.13	0.004	1.39	100	97.48
0	4	52	1000	35.15	0.004	0.71	100	97.88
1	6	70	1000	31.541	0.004	0.47	100	97.95
+ α	7.347	75	1000	27.598	0.002	0.48	100	97.40

Se observa que, aunque se disminuya la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBZ}$ (Tabla 3.17) y NaClO/TBZ (Tabla 3.18) hay poca diferencia en la degradación de TBZ, habiendo una diferencia del 5% para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBZ}$ y del 1% para la relación NaClO/TBZ , esto se puede atribuir a que mientras la concentración de TBZ a degradar sea más pequeña, habrá menos interacción entre el oxidante y la molécula a degradar, por lo que se necesitará más dosificación del oxidante, pero la eficiencia de degradación será similar aunque se trabajen concentraciones iniciales de TBZ más altas. Además, se puede mencionar que mientras las concentraciones de TBZ sean mayores a 4 mg/L, se podría manejar la misma relación molar oxidante/TBZ siendo aproximadamente de 40, para ambos sistemas.

Por otro lado, se espera que por el aumento de la dosis de la MT aumente el consumo del peróxido de hidrógeno, logrando que éste se descomponga más rápidamente, debido a la presencia del Fe, el cual ayuda a catalizar la reacción, interactuando con el oxidante para la formación de radicales (Herney-Ramírez *et al.*, 2010), sin embargo, el modelo estadístico indica lo contrario.

Posteriormente, se realizaron pruebas de fotólisis (400 W/m^2) del tiabendazol para cada una de las cinco concentraciones iniciales evaluadas, con la finalidad de corroborar si la velocidad de degradación de este plaguicida se podría afectar de manera significativa en función de la concentración inicial.

La Figura 3.19 presenta las cinéticas de degradación del TBZ por fotólisis con luz solar simulada (en ausencia de la MT y de oxidantes):



Figura 3.19 Fotólisis para cinco concentraciones iniciales de TBZ

La degradación de TBZ por medio de fotólisis depende de la concentración inicial de éste, en la concentración más baja ($[\text{TBZ}]_0 = 0.65 \text{ mg/L}$) se alcanzó una degradación menor al 30% transcurridos los 60 minutos, porcentaje que fue disminuyendo al aumentar la concentración del contaminante (degradación < 3% de TBZ, $[\text{TBZ}]_0 = 7.35 \text{ mg/L}$ en 60 minutos). Estas eficiencias de degradación del TBZ por fotólisis permiten corroborar que los sistemas propuestos en este trabajo son eficientes en la degradación de nuestro contaminante modelo.

Los modelos cinéticos que siguen cada una de las concentraciones de TBZ por fotólisis se ajustan a un pseudo primer orden (Anexo C, inciso E), y las constantes cinéticas disminuyen al aumentar la concentración del fungicida; estos resultados son similares a los que reportan Ibarz y colaboradores (2016), quienes estudiaron la cinética de fotodegradación con luz UV del tiabendazol. Ese estudio presenta una propuesta de un mecanismo de degradación, que consiste en la formación de una molécula de TBZ intermediaria excitada (TBZ^*) que puede decaer a su estado fundamental anterior o puede reaccionar hacia fotoproductos. Se menciona que a concentraciones bajas de TBZ, inferiores a 1 mg/L los resultados se ajustan a un modelo cinético de primer orden, por el bajo coeficiente de absorción, cuando la radiación que ingresa a la solución no se absorbe totalmente debido a la baja presencia de moléculas

absorbentes, y en concentraciones que van de 3 a 10 mg/L también se puede ajustar una relación lineal pero se obtiene una ordenada al origen distinta de cero, por lo tanto se ajustan a un modelo cinético de pseudo primer orden,. Además, para cualquiera de estas concentraciones (1 a 10 mg/L), los resultados se pueden ajustar a un orden cero, cuando la radiación que llega a la superficie del reactor es totalmente absorbida y no depende de la concentración de TBZ.

A continuación, se realizaron las pruebas experimentales aplicando las condiciones óptimas calculadas para las cinco concentraciones iniciales de TBZ, para el sistema H₂O₂-MT-LSS con un tiempo de reacción de 90 minutos y NaClO-MT-LSS con un tiempo de reacción de 60 minutos. En estas pruebas, además de las concentraciones de TBZ y de oxidantes, también se midió el hierro total lixiviado; los resultados se muestran en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19 Resultados experimentales de las pruebas de degradación de TBZ a cinco concentraciones iniciales diferentes, a condiciones óptimas utilizando el sistema H₂O₂-MT-LSS

<i>Optimización De Valores</i>		<i>Respuesta Experimental</i>				<i>Hierro Total</i>		
H₂O₂/TBZ (MMOL)	Mena (mg/L)	TBZ _r (mg/L)	H ₂ O _{2r} (mg/L)	Degradación TBZ (%)	Consumo H ₂ O ₂ (%)	Fe _{in} (mg/L)	Fe _r (mg/L)	
P₁	108.73	5360	0.00	6.11	100	50.80	0.000	0.11
P₂	62.12	7130.4	0.00	14.00	100	31.09	0.000	0.12
P₃	45.11	7346.6	0.09	22.95	97.60	21.58	0.000	0.14
P₄	42.40	7346.6	0.17	27.95	99.69	34.12	0.000	0.15
P₅	39.46	7346.6	0.058	37.16	99.17	27.76	0.000	0.17

Los cálculos de las constantes aparentes de reacción ($k_{aparente}$), que se ajustaron adecuadamente a una cinética de pseudo primer orden, se presentan en el Anexo C, inciso F.

Tabla 3.20 Constantes de degradación de TBZ a condiciones óptimas con el sistema H₂O₂-MT-LSS

CLAVE	$K_{APARENTE}$ (MIN⁻¹)	$T_{1/2}$ (MIN)	R^2
P₁	0.0482	14.36	0.991
P₂	0.0665	10.43	0.940
P₃	0.0456	15.21	0.981
P₄	0.0757	9.15	0.971
P₅	0.0646	10.73	0.908

En las siguientes gráficas (Figura 3.20 y 3.21) se puede observar mejor el comportamiento de las cinéticas de los valores optimizados para la degradación de TBZ y el consumo de peróxido de hidrógeno aplicando las condiciones óptimas del sistema H₂O₂-MT-LSS.

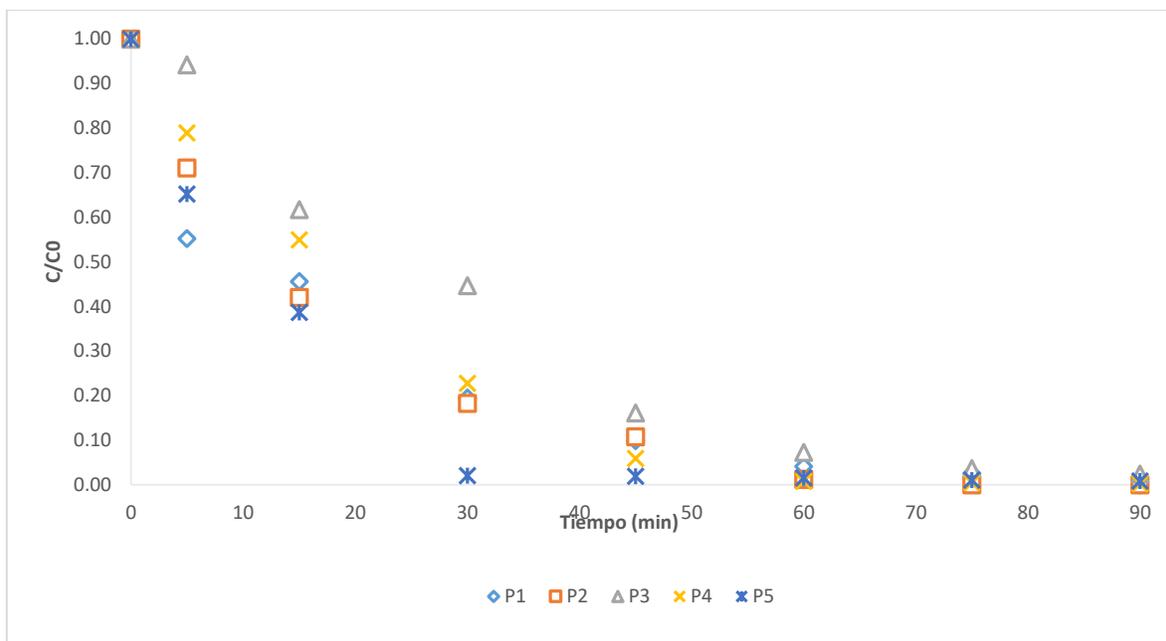


Figura 3.20 Degradación de TBZ aplicando las condiciones óptimas del sistema H₂O₂-MT-LSS

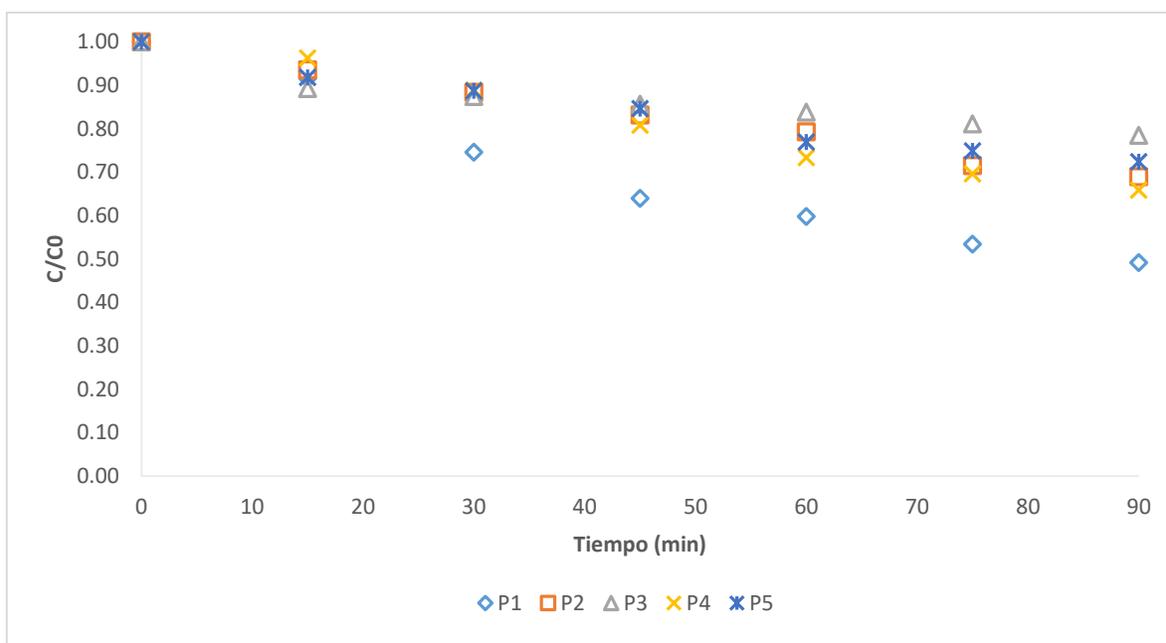


Figura 3.21 Consumo de H₂O₂ aplicando las condiciones óptimas del sistema H₂O₂-MT-LSS

Los resultados de las pruebas experimentales utilizando el sistema H_2O_2 -MT-LSS, son similares a los valores teóricos estimadas (Tabla 3.17), lo que nos indica que el modelo estadístico permite estimar de manera aceptable la eficiencia de degradación de este plaguicida.

Como se mencionó anteriormente, cuando se tienen concentraciones iniciales de TBZ menores a 1 mg/L, la relación molar H_2O_2 /TBZ (Tabla 3.17) y $NaClO$ /TBZ (Tabla 3.18) es mayor que al emplearse concentraciones mayores de TBZ, esto se puede deber a que el sistema al no presentar una mezcla totalmente homogénea (reactor de flujo laminar) hay poca difusión entre la molécula y el oxidante, por lo que el modelo estadístico requiere utilizar dosis mayores de oxidante que las necesarias de manera estequiométrica. Sin embargo, en ambos sistemas se aprecia que cuando la concentración de TBZ va aumentando, la relación Oxidante/TBZ requerida para la degradación de éste fungicida es menor, esto gracias a que existe mayor contacto entre los agentes involucrados (MT y oxidante) y la molécula a degradar.

Por otro lado, a pesar de que el consumo del peróxido de hidrógeno es bajo, los valores se asemejan a los consumos de este oxidante obtenidos por Carra y colaboradores en el 2015. En ese estudio, el peróxido residual que obtuvieron fue del 30%, utilizando 50 mg/L del oxidante y una degradación de TBZ del 99%, resultados que son comparables en este trabajo.

A continuación, se muestran los resultados experimentales utilizando el sistema $NaClO$ -MT-LSS, los cuales, a pesar de que no alcanzaron las degradaciones del 100% que fueron las estimadas por el modelo estadístico, alcanzan su mayor remoción al tiempo de reacción de 15 minutos como se puede observar en la Figura 3.22, lo cual indica que en éste sistema se puede trabajar a menor tiempo de exposición, lo que significaría un ahorro en el consumo energético y al mismo tiempo se podrían operar mayores volúmenes de agua en el menor tiempo posible.

Tabla 3.21 Resultados experimentales de las pruebas de degradación de TBZ a cinco concentraciones iniciales diferentes, a condiciones óptimas utilizando el sistema NaClO-MT-LSS

Optimización De Valores		Respuesta Experimental				Hierro Total		
NACLO/TBZ (MMOL)	Mena (mg/L)	TBZr (mg/L)	NaClO (mg/L)	Degradación TBZ (%)	Consumo NaClO (%)	Fe _{in} (mg/L)	Fe _r (mg/L)	
H ₁	114.91	1000	0.02	0.56	98.57	98.22	0.00	0.13
H ₂	58.13	1000	0.02	0.63	98.81	98.60	0.00	0.18
H ₃	35.15	1000	0.03	0.10	99.32	99.80	0.00	0.20
H ₄	31.54	1000	0.05	1.40	99.13	98.00	0.00	0.24
H ₅	27.59	1000	0.08	1.80	98.71	97.6	0.00	0.24

Las constantes cinéticas de degradación de tiabendazol calculadas siguieron un modelo de pseudo primer orden (Anexo C, inciso G).

Tabla 3.22 Constantes de degradación de TBZ a condiciones óptimas con el sistema NaClO-MT-LSS

Clave	$K_{aparente} (min^{-1})$	$T_{1/2} (min)$	R^2
H ₁	0.235	2.95	0.890
H ₂	0.266	2.60	0.978
H ₃	0.255	2.71	0.976
H ₄	0.215	3.22	0.984
H ₅	0.226	3.11	0.980

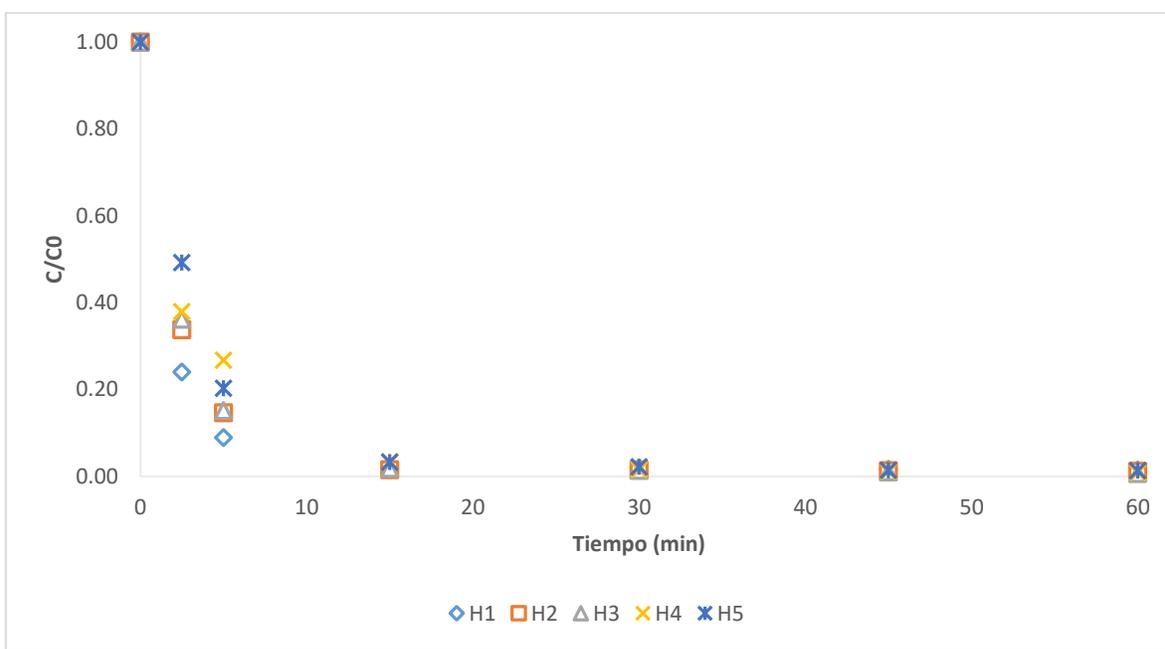


Figura 3.22 Degradación de TBZ aplicando las condiciones óptimas del sistema NaClO-MT-LSS

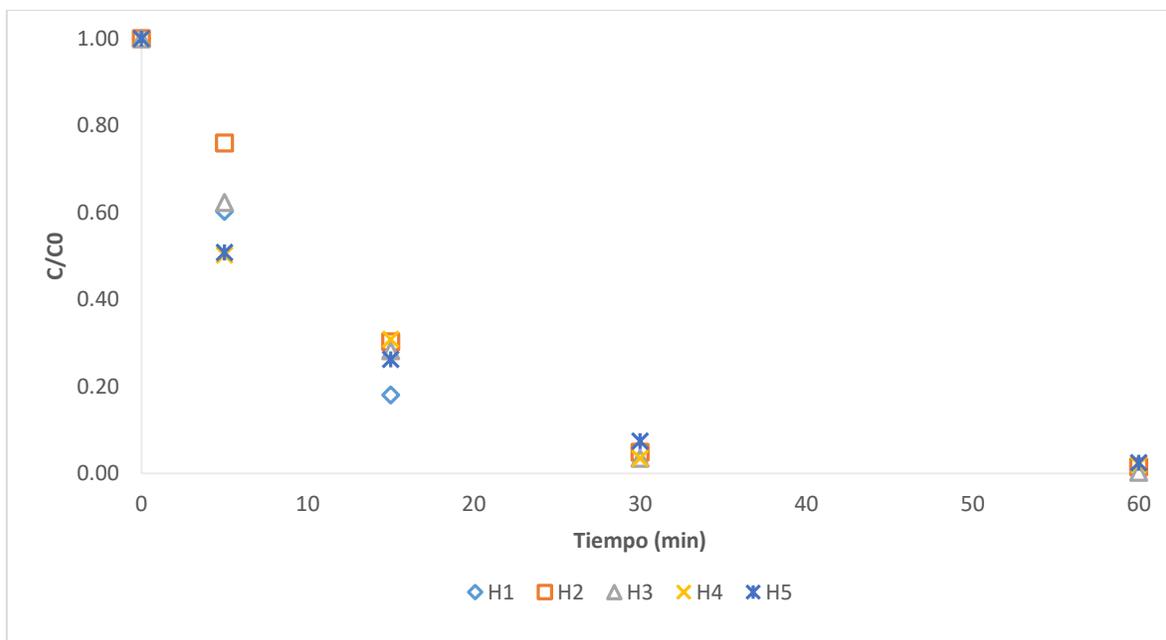


Figura 3.23 Consumo de NaClO aplicando las condiciones óptimas del sistema NaClO-MT-LSS

El consumo de hipoclorito de sodio fue mayor en un 2% aproximadamente en todos los experimentos, y del mismo modo se alcanza el máximo consumo a sus 15 minutos de reacción (Figura 3.23).

Es importante mencionar que a partir de este apartado todos los resultados que se presentan, son de pruebas en las que se utilizaron las condiciones óptimas estimadas en apartado (3.8) (Tabla 3.18) con cinco concentraciones iniciales de TBZ.

3.8.Evaluación de la calidad del agua de los sistemas H₂O₂-MT-LSS y NaClO-MT-LSS

3.8.1. Cuantificación de parámetros fisicoquímicos de calidad del agua

Normalmente el diseño y manejo de las plantas de tratamiento de aguas residuales requieren de evaluaciones de calidad de agua de sus aguas residuales. Los principales parámetros que se evalúan son: TSS, DQO, DBO y TOC. El equipo utilizado (descrito en la sección 2.5.5.1) cuantifica simultáneamente los parámetros mencionados anteriormente y además también mide, nitratos (NNO₃) y sulfato de benceno dioctal (DBS), sin embargo, al presentarse

concentraciones muy bajas, por el tipo de matriz utilizada en este trabajo (agua destilada y tiabendazol), las mediciones de TSS, NNO_3 y DBS, serán despreciables para este estudio.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos al inicio y al final de cada sistema evaluado en este trabajo (H_2O_2 -MT-LSS y NaClO -MT-LSS) aplicando las condiciones óptimas del apartado anterior.

Tabla 3.23 Resultados de los análisis fisicoquímicos (inicio y final) de los sistemas H_2O_2 -MT-LSS y NaClO -MT-LSS aplicando las condiciones óptimas

Parámetros ^a	[TBZ] ₀ = 0.65 mg/L			[TBZ] ₀ = 2 mg/L			[TBZ] ₀ = 4 mg/L			[TBZ] ₀ = 6 mg/L			[TBZ] ₀ = 7.35 mg/L		
	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d
TSS	6.04	0.01	0.00	25.9	0.00	0.00	40.6	0.73	0.37	66.3	2.93	2.63	87.3	3.21	3.42
DQO	7.46	6.29	5.19	37.4	16.9	16.1	50.2	20.9	18.5	82.0	29.9	22.9	108	36.0	25.6
DBO ₅	1.16	1.01	1.11	7.10	3.12	3.51	11.1	5.85	6.73	18.2	11.9	11.5	24.0	14.9	13.5
TOC	1.18	1.01	0.99	5.24	1.87	1.84	7.96	4.99	4.73	13.0	7.38	6.97	17.1	9.15	8.06
NNO_3	0.02	0.11	0.16	0.05	0.21	0.29	0.19	0.32	0.38	0.24	0.41	0.47	0.27	0.48	0.53
DBS	0.00	0.12	0.13	0.00	0.15	0.18	0.00	0.45	0.54	0.00	0.56	0.59	0.00	1.02	1.06

^a: Valores de los parámetros mostrados en mg/L

Ini^b: Valores al inicio de cada tratamiento mostrados en mg/L

FP^c: Valores al final del tratamiento aplicando el sistema H_2O_2 -MT-LSS en mg/L

FH^d: Valores al final del tratamiento aplicando el sistema NaClO -MT-LSS en mg/L

Los resultados señalan una disminución de DQO inicial para ambos sistemas aplicados, siendo el sistema NaClO -MT-LSS el que obtuvo las mayores remociones de DQO que fueron del 30% para el agua que contenía una concentración inicial de 0.65 mg/L de TBZ, hasta el 76% de remoción de DQO para el agua con una concentración inicial de 7.35 mg/L de TBZ. En el caso del sistema H_2O_2 -MT-LSS, logró remociones de DQO que fueron del 16% (para el agua con 0.65 mg/L de TBZ) hasta el 67% (para la concentración más alta de TBZ de 7.35

mg/L). En cuando a la remoción de DBO_5 , el sistema H_2O_2 -MT-LSS alcanza remociones de DBO_5 que van desde el 13 al 56%, en cambio el sistema $NaClO$ -MT-LSS llegó a remociones de 4 hasta 47%. Sin embargo, las diferencias entre las remociones de DQO y DBO entre ambos sistemas son mínimas para compararlos por separado, por lo que se compararon con el índice de biodegradabilidad (IB), a partir de la relación DBO_5/DQO (apartado 3.9.1.1).

Los resultados de TOC para el sistema de $NaClO$ -MT-LSS, muestran una mineralización de tiabendazol que va desde el 16 hasta el 50%, mientras que en el sistema H_2O_2 -MT-LSS el grado de mineralización de TBZ fue de 14 hasta el 40%, en el apartado 3.9.2, se muestran los resultados de COT más a detalle.

3.8.1.1. Índice de biodegradabilidad

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO), consisten en la cuantificación de la cantidad de oxígeno necesaria para estabilizar el contenido orgánico de un efluente (Fernández-Tito, 2003). La DBO por su lado es el oxígeno disuelto consumible bajo condiciones específicas por oxidación biológica de la materia orgánica en el agua, y la DQO es usada como una medida del oxígeno equivalente al contenido de materia de una muestra que es susceptible a oxidación por un fuerte oxidante químico. Cuando se trata de muestras de una fuente específica, la DQO se puede relacionar empíricamente con la DBO, esta relación es conocida como DBO_5/DQO y es el índice de biodegradabilidad (IB) y permite determinar el grado de tratabilidad de las aguas (Pizarro *et al.*, 2012):

- Relación $DBO_5/DQO < 0.2$ – No biodegradables.
- Relación DBO_5/DQO de 0.2 a 0.4 – Poco biodegradables.
- Relación $DBO_5/DQO > 0.4$ – Muy biodegradables.

Metcalf y Eddy (2003) manejan la relación DQO/DBO_5 de la siguiente manera:

- Relación $DQO/DBO_5 < 2.0$ - Fácilmente biodegradable.
- Relación DQO/DBO_5 de 2 a 5 - Lenta biodegradación.
- Relación $DQO/DBO_5 > 5$ - No biodegradable.

En la siguiente tabla se muestran los IB iniciales y sus efluentes de cada sistema evaluado:

Tabla 3.24 Resultados del índice de biodegradabilidad de cada tratamiento aplicado

Parámetros	[TBZ] ₀ = 0.653 mg/L			[TBZ] ₀ = 2 mg/L			[TBZ] ₀ = 4 mg/L			[TBZ] ₀ = 6 mg/L			[TBZ] ₀ = 7.347 mg/L		
	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d	Ini ^b	FP ^c	FH ^d
DBO ₅ /DQO	0.15	0.16	0.21	0.19	0.18	0.22	0.22	0.28	0.36	0.22	0.40	0.50	0.22	0.41	0.53
DQO/DBO ₅	6.46	6.23	4.68	5.58	5.14	4.18	4.50	3.58	2.75	4.50	2.51	1.99	4.50	2.42	1.90

Ini^b: Valores al inicio de cada tratamiento

FP^c: Valores al final del tratamiento aplicando el sistema H₂O₂-MT-LSS

FH^d: Valores al final del tratamiento aplicando el sistema NaClO-MT-LSS

Al disminuir las relaciones molares Oxidante/TBZ en ambos sistemas, la biodegradabilidad del efluente también aumenta, siendo el sistema NaClO-MT-LSS el que tuvo mejores respuestas ya que pasó de un IB de *lenta biodegradación* 0.2 a 0.4 a un IB de *muy biodegradable* > 0.4 en sus dosis altas, a comparación del sistema H₂O₂-MT-LSS que obtuvo índices de *no biodegradable* < 0.2 y sólo alcanzó llegar a *lenta biodegradación* 0.2 a 0.4.

Lo que nos indica en primera instancia que el sistema NaClO-MT-LSS, sería una atractiva alternativa para objeto de estudio para ser aplicado como pretratamiento de un sistema biológico en una planta de tratamiento de aguas residuales.

3.8.2. Mineralización de tiabendazol

Se realizaron medidas de Carbono Orgánico Total para estudiar el grado de mineralización de las condiciones óptimas para cada sistema evaluado en la degradación de tiabendazol en cinco concentraciones diferentes.

En la siguiente figura se muestran los resultados de COT de cada concentración inicial de TBZ y el COT residual después de aplicarles los tratamientos con los valores óptimos de H₂O₂, NaClO, y MT determinados en la sección 3.7.

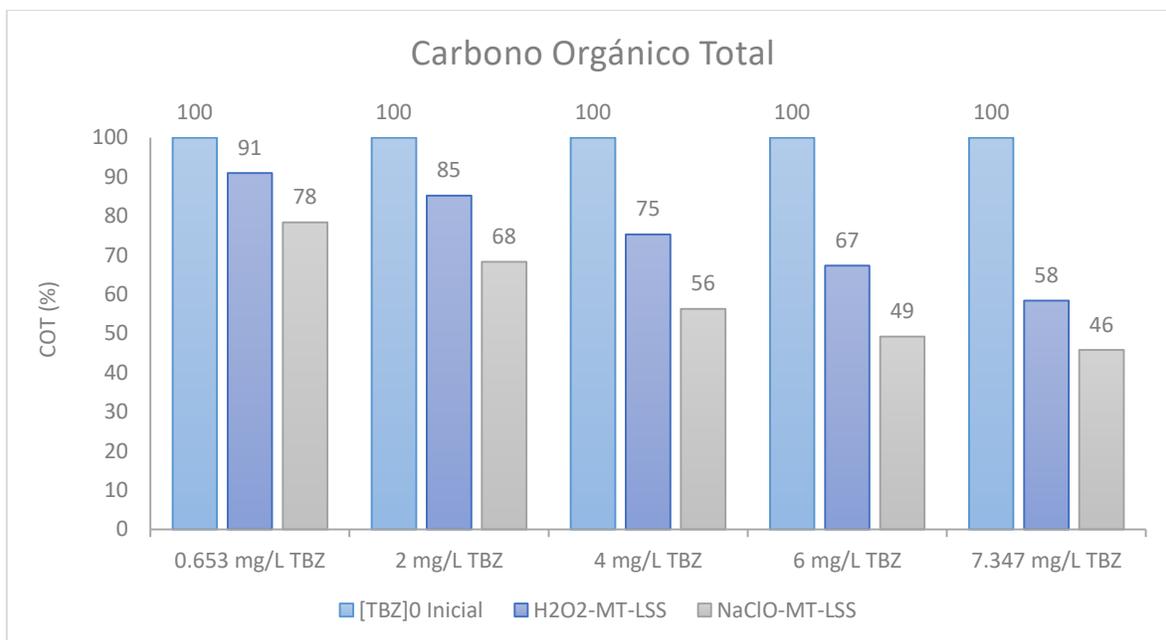


Figura 3.24 Cuantificación de Carbono Orgánico Total (%) para cinco concentraciones de TBZ aplicando las condiciones óptimas de los sistemas H₂O₂-MT-LSS y NaClO-MT-LSS

Los resultados muestran una disminución del COT inicial en ambos sistemas aplicados, siendo en este caso el sistema NaClO-MT-LSS el que obtuvo eficiencias de hasta 50% de conversión de TBZ en CO₂ en aquellas condiciones donde se manejaron las relaciones molares NaClO/TBZ de 27.598 mM. Por otra parte, el sistema H₂O₂-MT-LSS apenas alcanzó conversiones de TBZ a CO₂ del 30 y 40%, para las relaciones H₂O₂/TBZ de 42.4 y 39.5 respectivamente.

Como se puede observar a pesar de que la degradación de tiabendazol logró porcentajes superiores al 97% en ambos sistemas, la disminución de COT no superó el 50%, esto es debido posiblemente a los intermediarios generados durante el curso de la reacción. La disminución del COT se ve más disminuida cuando las relaciones molares oxidante/TBZ van decreciendo.

Sin embargo, a pesar de que en las pruebas en donde se utilizó el sistema NaClO-MT-LSS aún queda un residual de COT, se descarta la posibilidad de que sea debido a algún subproducto por cloración, ya que la degradación del NaClO fue demasiado rápida en este estudio, así como el residual de TBZ que también disminuyó en casi un 99%.

3.8.3. Evaluación de la toxicidad

La prueba de bioluminiscencia utilizado en este trabajo consiste en la medida de la luz emitida por la bacteria *Vibrio fischeri* antes de entrar en contacto con la muestra y después de estar en contacto con ella pasado un tiempo de incubación. Es asumible que la diferencia de la luminosidad observada se debe al efecto de la muestra. El grado de pérdida de la luz indica el grado de toxicidad de la muestra.

El análisis de la toxicidad es de gran importancia ya que, durante los procesos de degradación de contaminantes se suelen producir intermedios que pueden resultar más tóxicos que el contaminante original.

Se seleccionaron para ambos sistemas (H_2O_2 -MT-LSS y NaClO-MT-LSS) los valores que presentaban las menores relaciones molares (oxidante/TBX), ya que fueron las que obtuvieron los mejores resultados en la disminución de COT y en sus IB. En la Figura 3.25 se presentan los resultados de toxicidad o porcentaje de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* para una concentración inicial de TBZ de 7.35 mg/L y para sus efluentes producidos por los sistemas H_2O_2 -MT-LSS, NaClO-MT-LSS.

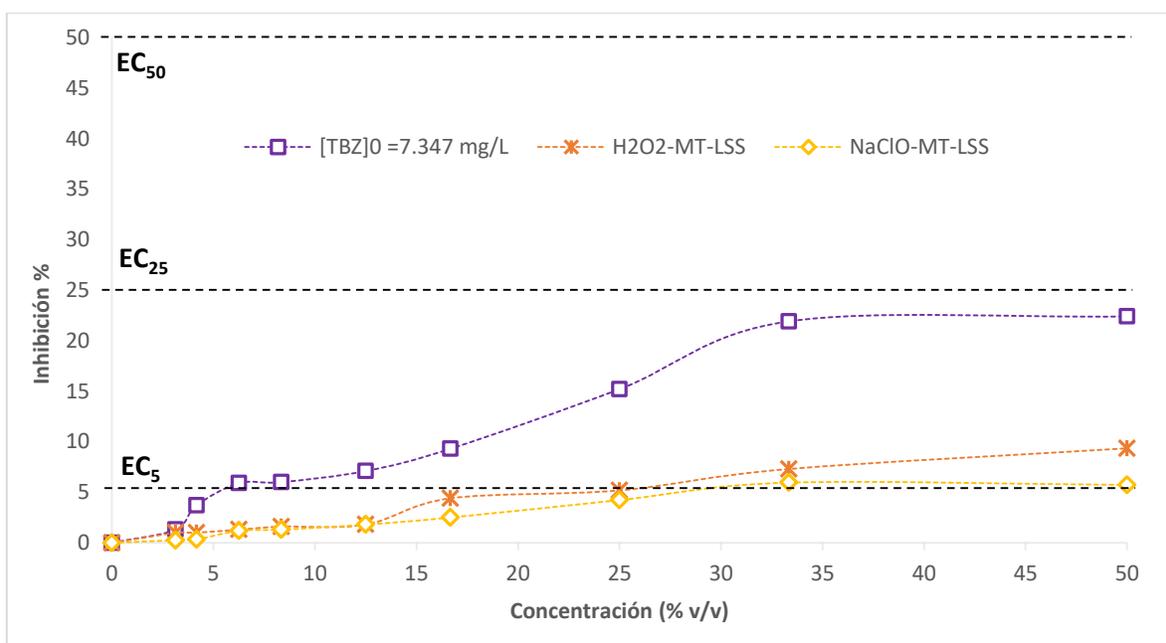


Figura 3.25 Porcentajes de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*

Se puede observar que la toxicidad inicial del tiabendazol es baja, alcanzando un 20% de inhibición de la bacteria a una concentración de 30 % v/v. Cuando es tratada con H₂O₂ y luz solar simulada, en ausencia de la mena de titanio, la toxicidad de éste aumenta significativamente, alcanzando un EC₅₀ de 16.67, este resultado no es mostrado en la gráfica ya que se estima que haya sido un error experimental. Sin embargo, este comportamiento se asemeja al reportado por Arzate (2015), donde evalúa la toxicidad inicial de diclofenaco (DNa), tratándolo con H₂O₂ y luz solar simulada, se observó que al ser expuesto a esas condiciones la toxicidad aumenta alcanzando un EC₅₀ de 18.3. Por otro lado, si el TBZ es tratado con NaClO y luz solar simulada en ausencia de la mena de titanio, la inhibición de la bacteria disminuye del 20% al 9.7%.

Además, la toxicidad inicial del tiabendazol (20% de inhibición) bajó aún más cuando es expuesta a los sistemas H₂O₂-MT-LSS (9.35 % de inhibición a una concentración 50 % v/v), y NaClO-MT-LSS (5.73 % de inhibición a una concentración 50 % v/v) siendo este último tratamiento el que presentó una menor toxicidad. En general aquellos tratamientos que manejaron hipoclorito de sodio presentaron una menor toxicidad que la muestra con tiabendazol sin tratar, esto se puede deber a que al ser el hipoclorito un agente muy reactivo a la luz, éste se descompone en cuestión de minutos, disminuyendo por consiguiente en gran medida su concentración residual. Aunque para los tratamientos que implicaron el uso de H₂O₂, la concentración final de los contaminantes problema disminuyó, los subproductos de transformación generados en este tipo de sistemas (H₂O₂-LSS) pueden presentar características más tóxicas que al componente inicial.

Los sistemas que involucraron la presencia de NaClO junto con LSS dieron una toxicidad menor a la del tiabendazol inicial. Este resultado es contrario de lo que reportan Wu y colaboradores (2016), quienes realizaron pruebas de toxicidad para la degradación de timidina monofosfato (TMP), y midieron la inhibición (%) para *Vibrio fischeri* en tratamientos por cloro/UV y cloración. En ese estudio se determinó que la inhibición de la bacteria por las muestras tratadas (por cloro/UV y por cloración) aumentó significativamente en comparación con la muestra no tratada (blanco). Sin embargo, la inhibición de la bacteria para el efluente producido en el tratamiento de cloro/UV fue menor que la cloración a la misma tasa de eliminación de TMP, esto es debido a la disminución de los productos clorados

con el tiempo al estar expuestos a luz UV. Por lo tanto, el efecto del proceso de oxidación de compuestos orgánicos con cloro/luz solar o UV, sobre el aumento o disminución de la toxicidad asociada a la formación de subproductos clorados es todavía incierto y necesita una evaluación adicional.

Oller *et al.* (2011) indican que en algunos casos la toxicidad de los efluentes tratados por POAs aumenta durante la formación de intermediarios tóxicos, y se modificará conforme se vaya degradando el contaminante a tratar.

3.9. Estimación de la prefactibilidad técnico-económica de los sistemas evaluados: Matriz de Decisión Multicriterio

Para concluir de una manera más concisa sobre qué tipo de proceso resultaría más eficiente para degradar TBZ (H_2O_2 -MT-LSS o $NaClO$ -MT-LSS), se hizo una estimación de la prefactibilidad técnica y económica aplicando una matriz de decisión multicriterio (MDM).

La toma de decisiones de criterios múltiples es una rama bien conocida de una clase general de modelos de investigación de operaciones que se ocupan de problemas de decisión bajo la presencia de una serie de criterios (Triantaphyllou, 2000; Pohekar y Ramachandran, 2004).

Una vez que se estimaron los modelos estadísticos con Statgraphics y los valores de dosis óptimas de oxidantes y MT con Solver, que cumplieran con las mayores remociones de tiabendazol, y comparando los efluentes que resultaron ser menos tóxicos, con el fin de seleccionar el mejor sistema estudiado, se empleó la metodología de matriz de decisión multicriterio (MDM).

Esta metodología se basa en un conocimiento general de datos, principalmente de tipo técnico y económico, que puede permitir la selección del mejor sistema evaluado. Una vez que estos se identificaron, se procedió a asignarles un “peso o ponderación”, de acuerdo a los criterios recomendados, los cuales varían para cada situación específica. Donde la suma total de todas las ponderaciones de los aspectos considerados deberá ser igual al 100%.

En la Tabla 3.25 se presentan los aspectos y ponderaciones que fueron asignados.

Tabla 3.25 Ponderaciones asignadas a los aspectos evaluados en la MDM para seleccionar la opción más factible (Oxidante-MT-LSS)

Aspecto Evaluado	Ponderación (%)
Factibilidad técnica	60
Factibilidad económica	40
Total	100

Cada aspecto considera diferentes conceptos (por ejemplo: la prefactibilidad técnica puede tener considerada la calidad del agua, el hierro residual, entre otros). Para calcular el porcentaje que tendrá cada aspecto, se elabora una matriz compuesta de n_i columnas (i = aspecto a evaluar, por ejemplo: pH final, en la prefactibilidad técnica o costo de reactivo en la prefactibilidad económica).

En la MDM se asignó a cada concepto a evaluar una calificación comprendida dentro del intervalo de 0 a 5 (A), donde cinco corresponde a la mejor calificación. La calificación correspondiente se asigna en función de una equivalencia establecida a partir de los valores residuales de parámetros fisicoquímicos, o costos de reactivos. Posteriormente se suman para cada renglón las calificaciones de cada columna (concepto) A_i . La suma total de los conceptos se multiplica por el máximo valor del intervalo de A, la suma de las calificaciones asignadas a cada concepto (columnas) se divide entre B . Esta calificación se multiplica por el porcentaje asignado a cada aspecto (C_n) y se suma cada evaluación porcentual para obtener la calificación final (D) para cada aspecto Oxidante-MT-LSS (Meneses-Elizalde, 2011).

A continuación, se presentan las ecuaciones utilizadas para estos cálculos:

$$A \in [0.5] \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$B = A_{max} * \sum n_i \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$C_n = \frac{A}{B} * \%Concepto \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$D_{total} = \sum C_n (\%peso \text{ técnico}) \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde:

A : Calificación asignada para el concepto n_i .

A_{max} : Calificación máxima, para este caso es igual a 5.

n : Número de parámetros con calificación $\neq 0$.

C_n : Calificación para el concepto n_i .

D : Es la suma de estas calificaciones para todos los conceptos.

Los conceptos técnicos seleccionados en este estudio para la realización de la MDM fueron los valores medidos en el diseño de experimentos, así como los resultados de DBO_5/DQO , COT y toxicidad que fueron medidos a los valores óptimos. Los conceptos económicos seleccionados fueron los costos de los oxidantes y de la MT. A continuación, se enlistan los conceptos seleccionados para el aspecto técnico y económico:

A) Aspectos seleccionados para determinar la prefactibilidad técnica:

1. Tiabendazol residual
2. Oxidante residual
3. Hierro residual
4. pH final
5. Índice de Biodegradabilidad (DBO_5/DQO)
6. Porcentaje de mineralización (COT)
7. Toxicidad
8. Tiempo de reacción para alcanzar la máxima degradación

B) Aspectos seleccionados para determinar la prefactibilidad económica:

1. Costo de dosis mínima de oxidante
2. Costo de dosis máxima de oxidante
3. Costo de dosis mínima de MT
4. Costo de dosis máxima de MT

3.9.1. Aspectos seleccionados para determinar la prefactibilidad técnica

Para cumplir con un efluente que sea menos tóxico se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

- Tiabendazol residual ($\leq 1 \mu\text{g/L} = 0.001 \text{ mg/L}$)
- Oxidante residual (0.2 a 1.5 mg/L)
- Hierro residual ($\leq 10 \text{ mg/L}$) (BOCM N°269 (1993))
- pH final (6.5 a 8.5) (Metcalf y Eddy, 2005)
- DBO₅/DQO (≤ 0.2 a 0.5) (Metcalf y Eddy, 2005)
- COT (50 a 75% remoción) (CONAGUA, 2016)
- Toxicidad ($\leq \text{EC}_{10}$) (50% de toxicidad [TBZ₀]=7.347 mg/L)
- Tiempo de operación ($\leq 30 \text{ min}$)

Los valores que se obtienen para cada sistema en sus dosis mínimas y máximas son las siguientes:

Tabla 3.26 Valores obtenidos de cada sistema evaluado utilizando sus dosis mínimas y máximas

Aspectos seleccionados			Dosis mínima		Dosis máxima	
			H ₂ O ₂ -MT-LSS	NaClO-MT-LSS	H ₂ O ₂ -MT-LSS	NaClO-MT-LSS
1	Tiabendazol residual	0.001 mg/L	0.000	0.02	0.06	0.08
2	Oxidante residual	0.2–1.5 mg/L	6.11	0.56	37.16	1.8
3	Hierro residual	$\leq 10 \text{ mg/L}$	0.11	0.13	0.17	0.24
4	pH final	6.5 – 8.5	5.89	7.0	5.89	7.1
5	DBO ₅ /DQO	≥ 5	0.16	0.21	0.41	0.53
6	COT residual	< 50 %	90.76	78.31	58.44	45.84
7	Toxicidad	$\leq \text{EC}_{10}$	9.35	5.73	9.35	5.73
8	Tiempo de operación	$\leq 30 \text{ min}$	90	20	90	20

3.9.2. Aspectos seleccionados para determinar la prefactibilidad económica

Para este aspecto se considera un flujo de agua (con tiabendazol) de 1m³/h a tratar. Los precios fueron proporcionados por los proveedores. Los costos varían de acuerdo a las dosis calculadas para cada sistema, de esta forma, se tomó en cuenta el costo para la mínima dosis y la máxima dosis de oxidantes y MT.

De esta forma se desarrollaron una serie de pasos, ecuaciones y conversiones necesarias para el cálculo del costo en pesos mexicanos (MXN) por m³ (MXN/m³) y para una mayor facilidad en el manejo de los costos se declinó por presentar los datos en MXN/año, para la dosis mínima y máxima optimizada de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y MT.

Conversiones utilizadas para transformar las unidades de dosificación en unidades más convenientes:

$$1 \frac{mg}{L} \times \frac{1000 L}{1 m^3} \times \frac{1g}{1000 mg} = 1 \frac{g}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

$$1 \frac{g}{m^3} \times \frac{1 kg}{1000 g} = 0.001 \frac{kg}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

$$1 \frac{mg}{L} = 0.001 \frac{kg}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Los intervalos de calificaciones se establecieron para cada aspecto tomando el costo más económico y el más costoso de los reactivos de acuerdo a la dosis mínima y máxima de reactivo. Este intervalo se dividió entre cinco para obtener 5 intervalos de costos cada uno correspondiente a una calificación de 1-5, donde al menor valor del intervalo se le asigna la calificación más alta del rango de evaluación. En el anexo E se muestran los costos de los reactivos que se utilizan para este estudio.

- ❖ Para el caso de la dosis mínima (12 mg/L) y máxima (49 mg/L) del peróxido de hidrógeno:

$$12 \frac{mg}{L} \times \frac{0.001 \frac{kg}{m^3}}{1 \frac{mg}{L}} = 0.012 \frac{kg}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

$$49 \frac{mg}{L} \times \frac{0.001 \frac{kg}{m^3}}{1 \frac{mg}{L}} = 0.049 \frac{kg}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

Considerando que el costo aproximado del peróxido es de 95.733 MXN/kg se tiene un costo por m³ (MXN/m³) por consumo de reactivo de:

$$0.012 \frac{kg}{m^3} \times 95.733 \frac{MXN}{kg} = 1.149 \frac{MXN}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

$$0.049 \frac{kg}{m^3} \times 95.733 \frac{MXN}{kg} = 4.691 \frac{MXN}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

Tomando en cuenta que el flujo a tratar sería de **1 m³/h** operando los **365 días del año**, se obtiene un costo de peróxido por año de:

$$1.149 \frac{MXN}{m^3} \times 1 \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 día} \times \frac{365 días}{1 año} = \mathbf{\$10,063.44} \frac{MXN}{año} \text{ dosis } \mathbf{mínima} \text{ de } H_2O_2 \text{ (Ec. 3.16)}$$

$$4.691 \frac{MXN}{m^3} \times 1 \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 día} \times \frac{365 días}{1 año} = \mathbf{\$41,092.39} \frac{MXN}{año} \text{ dosis } \mathbf{máxima} \text{ de } H_2O_2 \text{ (Ec. 3.17)}$$

❖ Para el caso del hipoclorito de sodio utilizando su dosis mínima (35 mg/L) y máxima (75 mg/L):

$$\mathbf{35} \frac{mg}{L} \times \frac{0.001 \frac{kg}{m^3}}{1 \frac{mg}{L}} = 0.035 \frac{kg}{m^3} \quad \text{(Ec. 3.18)}$$

$$\mathbf{75} \frac{mg}{L} \times \frac{0.001 \frac{kg}{m^3}}{1 \frac{mg}{L}} = 0.075 \frac{kg}{m^3} \quad \text{(Ec. 3.19)}$$

Considerando que el costo aproximado del hipoclorito es de 13.693 MXN/kg se tiene un costo por m³ (MXN/m³) por consumo de reactivo de:

$$0.035 \frac{kg}{m^3} \times 13.693 \frac{MXN}{kg} = \mathbf{0.479} \frac{MXN}{m^3} \quad \text{(Ec. 3.20)}$$

$$0.075 \frac{kg}{m^3} \times 13.693 \frac{MXN}{kg} = \mathbf{1.027} \frac{MXN}{m^3} \quad \text{(Ec. 3.21)}$$

Tomando en cuenta que el flujo a tratar sería de **1 m³/h** operando los **365 días del año**, se obtiene un costo de peróxido por año de:

$$0.479 \frac{MXN}{m^3} \times 1 \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 día} \times \frac{365 días}{1 año} = \mathbf{\$4,198.21} \frac{MXN}{año} \text{ dosis } \mathbf{mínima} \text{ de } NaClO \text{ (Ec. 3.22)}$$

$$1.027 \frac{MXN}{m^3} \times 1 \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 día} \times \frac{365 días}{1 año} = \mathbf{\$8,996.17} \frac{MXN}{año} \text{ dosis } \mathbf{máxima} \text{ de } NaClO \text{ (Ec. 3.23)}$$

❖ Para el caso de la mena de titanio utilizando la dosis mínima (5360 mg/L) y máxima (7346.6 mg/L) en el sistema H₂O₂-MT-LSS y la dosis mínima y máxima (1000 mg/L) con el sistema NaClO-MT-LSS:

$$\mathbf{5360} \frac{mg}{L} \times \frac{0.001 \frac{kg}{m^3}}{1 \frac{mg}{L}} = 5.36 \frac{kg}{m^3} \quad \text{(Ec. 3.24)}$$

$$7346.6 \frac{mg}{L} \times \frac{0.001 \frac{kg}{m^3}}{1 \frac{mg}{L}} = 7.347 \frac{kg}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.25})$$

$$1000 \frac{mg}{L} \times \frac{0.001 \frac{kg}{m^3}}{1 \frac{mg}{L}} = 1 \frac{kg}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.26})$$

Considerando que el costo aproximado de la MT es de 6.363 MXN/kg se tiene un costo por m³ (MXN/m³) por consumo de MT de:

$$5.36 \frac{kg}{m^3} \times 6.363 \frac{MXN}{kg} = 34.104 \frac{MXN}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

$$7.347 \frac{kg}{m^3} \times 6.363 \frac{MXN}{kg} = 46.744 \frac{MXN}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.28})$$

$$1 \frac{kg}{m^3} \times 6.363 \frac{MXN}{kg} = 6.363 \frac{MXN}{m^3} \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Tomando en cuenta que el flujo a tratar sería de **1 m³/h** operando los **365 días del año**, se obtiene un costo de peróxido por año de:

$$(\text{Ec. 3.30})$$

$$34.104 \frac{MXN}{m^3} \times 1 \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 \text{ día}} \times \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} = \$298,748.72 \frac{MXN}{\text{año}} \text{ dosis mínima de MT - H}_2\text{O}_2$$

$$(\text{Ec. 3.31})$$

$$46.744 \frac{MXN}{m^3} \times 1 \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 \text{ día}} \times \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} = \$409,475.25 \frac{MXN}{\text{año}} \text{ dosis máxima de MT - H}_2\text{O}_2$$

$$(\text{Ec. 3.32})$$

$$6.363 \frac{MXN}{m^3} \times 1 \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 \text{ día}} \times \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} = \$55,736.70 \frac{MXN}{\text{año}} \text{ dosis mín y máx de MT - NaClO}$$

En la Tabla 3.27 se presenta el cálculo de la prefactibilidad técnica y en la Tabla 3.28 de la prefactibilidad económica de este tipo de MDM, utilizando peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y la MT bajo condiciones óptimas (apartado 3.7).

En la Tabla 3.29 se presenta el resumen de las calificaciones obtenidas para cada sistema de la evaluación técnico-económica resultantes para la aplicación en sus dosis mínimas y máximas.

Tabla 3.27 Cálculo de la prefactibilidad técnica, utilizando la metodología de la MDM, para el sistema (oxidante-MT-LSS)

Prefactibilidad Técnica										60		
Oxidante - MT - LSS												
n →		1	2	3	4	5	6	7	8	Subtotal		
Respuestas →		Tiabendazol residual (mg/L)	Oxidante residual (mg/L)	Hierro residual (mg/L)	pH final	DBO ₅ /DQO	COT residual (%)	Toxicidad	Tiempo de operación (min)			
Símbolos de respuesta residual →		Tr	Or	rFe	pH	IB	COTr	EC	TO			
Oxidante ←	B ↓	Criterios de calificación →	0 Tr > 7	0 Or > 70	0 rFe > 10			0 COTr ≥ 90	0 EC ≥ 80		0 TO ≥ 60	
			1 7 ≤ Tr ≤ 4	1 70 ≤ Or ≤ 50	1 10 ≤ rFe > 8	1 pH ≤ 5	1 IB ≤ 0.2	1 90 < COTr ≥ 75	1 EC ≥ 70		1 50 < TO ≥ 45	
			2 4 < Tr ≥ 2	2 50 < Or ≥ 30	2 8 ≤ rFe > 6			2 75 < COTr ≥ 60	2 EC ≥ 60		2 45 < TO ≥ 30	
			3 2 < Tr ≥ 1	3 30 < Or ≥ 20	3 6 ≤ rFe > 4	3 5 > pH < 6.5	3 0.2 > IB ≤ 0.4	3 60 < COTr ≥ 50	3 EC = 50		3 30 < TO ≥ 20	
			4 1 < Tr ≥ 0.1	4 20 < Or ≥ 5	4 4 ≤ rFe > 2			4 50 < COTr ≥ 25	4 50 < EC ≥ 25		4 20 < TO ≥ 10	
			5 0.1 < Tr ≤ 0.001	5 5 < Or ≥ 0	5 rFe ≤ 2	5 6.5 ≥ pH ≤ 8.5	5 IB > 5	5 25 < COTr ≥ 0	5 25 < EC ≤ 10		5 10 < TO ≥ 5	
Dosis mínima	Peróxido de Hidrógeno	40	A	5	4	5	3	1	0		5	1
		A/B	0,125	0,1	0,125	0,075	0,025	0	0,125	0,025	0,60	
		C	7,5	6	7,5	4,5	1,5	0	7,5	1,5	36	
	Hipoclorito de sodio	40	A	5	5	5	5	3	1	5	4	33
		A/B	0,125	0,125	0,125	0,125	0,075	0,025	0,125	0,125	0,1	0,83
		C	7,5	7,5	7,5	7,5	4,5	1,5	7,5	7,5	6	50
Dosis máxima	Peróxido de Hidrógeno	40	A	5	2	5	3	5	3	5	1	29
		A/B	0,125	0,05	0,125	0,075	0,125	0,075	0,125	0,125	0,025	0,73
		C	7,5	3	7,5	4,5	7,5	4,5	7,5	7,5	1,5	44
	Hipoclorito de sodio	40	A	5	5	5	5	5	4	5	4	38
		A/B	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,1	0,125	0,1	0,95
		C	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	6	7,5	6	57

Tabla 3.28 Cálculo de la prefactibilidad económica, utilizando la metodología de la MDM, para el sistema (oxidante-MT-LSS)

Prefactibilidad Económica						40	
Oxidante - MT - LSS						Subtotal	
n →	1	2	3	4			
Respuestas →	Dosis mínima de Oxidante	Dosis máxima de Oxidante	Dosis mínima de MT	Dosis máxima de MT			
Símbolos de respuesta residual →	MXN/año	MXN/año	MXN/año	MXN/año			
Sistema ←	B ←	Criterios de calificación ↓	1 → MXN/año ≥ 50,000	1 → MXN/año ≥ 50,000	1 → MXN/año ≥ 400,000		1 → MXN/año ≥ 400,000
			2 → 50,000 ≤ MXN/año ≥ 25,000	2 → 50,000 ≤ MXN/año ≥ 25,000	2 → 400,000 ≤ MXN/año ≥ 300,000	2 → 400,000 ≤ MXN/año ≥ 300,000	
			3 → 25,000 ≤ MXN/año ≥ 15,000	3 → 25,000 ≤ MXN/año ≥ 15,000	3 → 300,000 ≤ MXN/año ≥ 180,000	3 → 300,000 ≤ MXN/año ≥ 180,000	
			4 → 15,000 ≤ MXN/año ≥ 5,000	4 → 15,000 ≤ MXN/año ≥ 5,000	4 → 180,000 ≤ MXN/año ≥ 60,000	4 → 180,000 ≤ MXN/año ≥ 60,000	
			5 → MXN/año ≤ 5,000	5 → MXN/año ≤ 5,000	5 → MXN/año ≤ 60,000	5 → MXN/año ≤ 60,000	
H ₂ O ₂ + MT	20	A	4	2	3	1	10
		A/B	0,2	0,1	0,15	0,05	0,50
		C	8	4	6	2	20
NaClO + MT	20	A	5	4	5	5	19
		A/B	0,25	0,2	0,25	0,25	0,95
		C	10	8	10	10	38

Tabla 3.29 Calificación de la prefactibilidad técnico-económica de los sistemas H₂O₂-MT-LSS y NaClO-MT-LSS para la degradación de TBZ en agua

Ponderación →		60	40	100
Aspectos evaluados →		Subtotal	Subtotal	Total
Sistemas ↓		Prefactibilidad Técnica	Prefactibilidad Económica	
Dosis mínima	H ₂ O ₂ – MT - LSS	36	20	56
	NaClO – MT - LSS	50	38	88
Dosis máxima	H ₂ O ₂ – MT - LSS	44	20	64
	NaClO – MT - LSS	57	38	95

Con base en los resultados de la prefactibilidad técnico-económica para los reactivos estudiados (Tabla 3.29), se puede concluir que el mejor sistema para la remoción de tiabendazol, es el conformado por NaClO-MT-LSS con una calificación de 88/100 para las dosis mínimas y de 95/100 para las dosis máximas de reactivos. Por otra parte, el sistema de H₂O₂-MT-LSS obtuvo una calificación de 56/100 en sus dosis mínimas y de 64/100 para sus dosis máximas. La diferencia en las calificaciones de ambos sistemas es de aproximadamente del 30%, y se debe a que tanto en la eficiencia de remoción, calidad del efluente y costos de los insumos, presentaron una mejor respuesta y calificación para el sistema NaClO-MT-LSS en comparación con el sistema H₂O₂-MT-LSS el cuál no cumple con todos los criterios técnicos, además el costo del peróxido de hidrógeno y las dosis que se requieren de la MT para el sistema de H₂O₂-MT-LSS son entre 5 y 7 veces mayores a las que se necesitan con el sistema NaClO-MT-LSS, como se puede apreciar en la Tabla 3.30. Los cálculos para la obtención de estos costos se resumen en el anexo E.

Tabla 3.30 Costos totales de los sistemas evaluados

Costos totales			
Dosis mínima	H ₂ O ₂ – MT - LSS	\$35.25 MNX/m ³	\$308,812.16 MNX/AÑO
	NaClO – MT - LSS	\$6.84 MNX/m ³	\$59,934.91 MNX/AÑO
Dosis Máxima	H ₂ O ₂ – MT - LSS	\$51.43 MNX/m ³	\$450,567.64 MNX/AÑO
	NaClO – MT - LSS	\$7.39 MNX/m ³	\$64,732.87 MNX/AÑO

3.10. Identificación de los productos de transformación de TBZ de los sistemas H₂O₂-MT-LSN y NaClO-MT-LSN

En éste apartado se muestra la identificación de los principales productos de transformación (TPs) de tiabendazol (TBZ) durante los procesos de tipo foto-Fenton heterogéneo. La degradación de la molécula original y la identificación de los principales TP se llevaron a cabo en agua desmineralizada.

Se identificaron provisionalmente hasta 19 TPs, de los cuales 12 fueron del sistema H₂O₂-MT-LSN, LSS, cuatro TPs para el sistema NaClO-MT-LSN, y los TP restantes son los que resultaron de sus respectivos blancos (Tabla 3.31 a la Tabla 3.36).

Como punto de partida, un conjunto de TPs informados previamente de TBZ, fueron obtenidos mediante tratamientos con Fenton, foto-Fenton (Sirtori *et al.*, 2014). Dado que la formación de radicales hidroxilo es la fuerza impulsora detrás de la degradación de los plaguicidas en los procesos Fenton y foto-Fenton, se podría esperar la formación de TP similares en agua residuales industriales reales, así como en agua desionizada contaminada con éste plaguicida.

De los TPs identificados en el sistema H₂O₂-MT-LSN, cuatro de ellos aparecieron pocos minutos después de que el peróxido de hidrógeno fue añadido, los ocho TPs restantes fueron apareciendo a partir de los 30 minutos de reacción, a pesar de que la degradación de TBZ fue del 90% a los 300 minutos de reacción, todos los TPs fueron aumentando su concentración mientras transcurría el tiempo del experimento. Trovó y colaboradores (2009) mencionan que en algunos casos los TP que se producen después de la aplicación de POAs pueden conducir a un aumento de la toxicidad del agua tratada, siendo estos más resistentes a la degradación, a pesar de que el compuesto original sea eliminado.

En el caso del sistema NaClO-MT-LSN, dos de los TPs identificados aparecieron a los pocos minutos de que el hipoclorito de sodio fue añadido, sin embargo, fueron eliminados a los 45 minutos de reacción junto con la molécula original de TBZ (100% de degradación), en cambio los otros dos TPs identificados, aparecieron después y aumentaron su concentración conforme iba avanzando el tiempo de reacción (180 minutos).

Tabla 3.31 Identificación de los Productos de Transformación de tiabendazol durante su degradación por los sistemas H₂O₂-MT-LSN, NaClO-MT-LSS y sus blancos

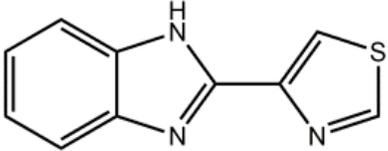
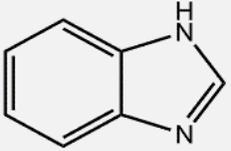
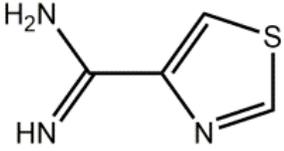
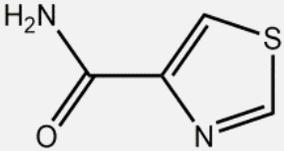
Compuesto	Estructura propuesta	Tiempo Retención (min)	Formula molecular	[M+H] ⁺	Error masa (ppm)	En este trabajo	Referencia
Tiabendazol (TBZ)		10.34	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	202.0433	-0.7	TBZ-LSN	Calza <i>et al.</i> , 2003 Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Carra <i>et al.</i> , 2015 Campos-Mañas <i>et al.</i> , 2019
			C ₉ H ₆ N ₂ S	175.0324	-2.6	TBZ-MT-LSN	
			C ₉ H ₇ N ₃	158.0713	2.7	TBZ-MT-OSC	
			C ₉ H ₆ N ₂	143.0604	3.0	H ₂ O ₂ -MT-LSN	
			C ₇ H ₃ NS	134.0059	3.0	H ₂ O ₂ -LSN	
			C ₈ H ₆ N ₂	131.0604	3.2	H ₂ O ₂ -OSC	
			C ₇ H ₅ N	104.0495	11.8	NaClO-MT-LSN	
			C ₆ H ₅ N	92.0495	18.7	NaClO-LSN NaClO-OSC	
TP 118 Bencimidazol		4.35	C ₇ H ₆ N ₂	119.0603	-0.3	H ₂ O ₂ -MT-LSN	Calza <i>et al.</i> , 2003 Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Carra <i>et al.</i> , 2015
			C ₆ H ₅ N	92.0495	4.9		
TP 127 Imidazol		3.01	C ₄ H ₅ N ₃ S	128.0277	-0.7	TBZ-LSN	Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Carra <i>et al.</i> , 2015
			C ₄ H ₂ N ₂ S	111.0011	4.1	TBZ-MT-LSN	
			C ₃ HNS	83.9902	16.1	H ₂ O ₂ -MT-LSN	
						H ₂ O ₂ -LSN	
TP 128 Imidazol		5.35	C ₄ H ₄ N ₂ OS	129.0117	-1	TBZ-MT-LSN	Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Carra <i>et al.</i> , 2015
			C ₄ HNOS	111.9852	5.0	H ₂ O ₂ -LSN	
			C ₃ HNS	83.9902	20.9	NaClO-MT-LSN	
						NaClO-LSN	

Tabla 3.32 Identificación de los Productos de Transformación de tiabendazol durante su degradación por los sistemas H₂O₂-MT-LSN, NaClO-MT-LSS y sus blancos (Continuación A)

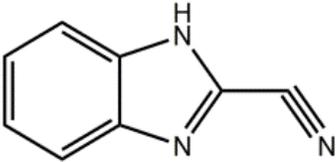
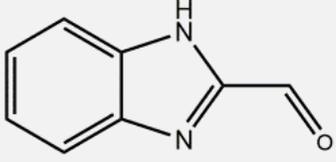
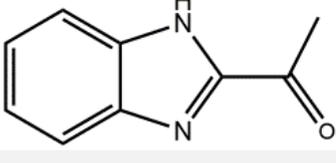
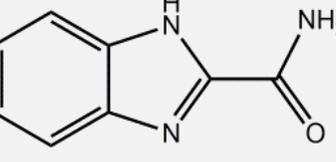
Compuesto	Estructura propuesta	Tiempo Retención (min)	Formula molecular	[M+H] ⁺	Error masa (ppm)	En este trabajo	Referencia
TP 143		17.6	C ₈ H ₅ N ₃ C ₇ H ₄ N ₂ C ₆ H ₅ N	144.0556 117.0447 92.0495	-3.5 -0.2 11.1	TBZ-LSN TBZ-MT-LSN H ₂ O ₂ -MT-LSN H ₂ O ₂ -LSN NaClO-MT-LSN	Murthy, N.B.K., 1996
TP 146		4.3	C ₈ H ₆ N ₂ O C ₇ H ₆ N ₂ C ₆ H ₅ N	147.0552 119.0604 92.0495	-1.9 3.6 9.0	TBZ-LSN TBZ-MT-LSN H ₂ O ₂ -LSN	Murthy, N.B.K., 1996 Campos-Mañas et al., 2019
TP 160		15.25	C ₉ H ₈ N ₂ O C ₇ H ₆ N ₂ C ₆ H ₅ N	161.0709 119.0604 92.0495	-2.4 1.9 5.7	H ₂ O ₂ -LSN	Murthy, N.B.K., 1996
TP 161 Tiazol		13.0	C ₈ H ₇ N ₃ O C ₈ H ₄ N ₂ O C ₇ H ₆ N ₂ C ₇ H ₄ N ₂ C ₆ H ₃ N	162.0661 145.0396 119.0604 117.0447 90.0338	-0.9 1.8 3.6 4.9 15.3	TBZ-LSN TBZ-MT-LSN H ₂ O ₂ -MT-LSN H ₂ O ₂ -LSN H ₂ O ₂ -OSC	Sirtori et al., 2014 Carra et al., 2015

Tabla 3.33 Identificación de los Productos de Transformación de tiabendazol durante su degradación por los sistemas H₂O₂-MT-LSN, NaClO-MT-LSS y sus blancos (Continuación B)

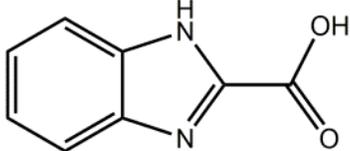
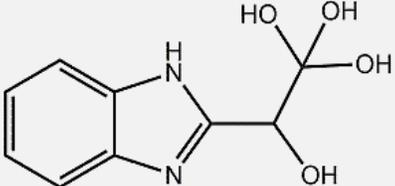
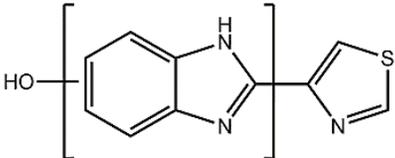
Compuesto	Estructura propuesta	Tiempo Retención (min)	Formula molecular	[M+H] ⁺	Error masa (ppm)	En este trabajo	Referencia
TP 162 Tiazol		6.30	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ C ₈ H ₄ N ₂ O C ₇ H ₄ N ₂ C ₆ H ₃ N	163.0502 145.0396 117.0447 90.0338	-2.4 -1.6 4.1 14.2	TBZ-LSN TBZ-MT-LSN H ₂ O ₂ -MT-LSN H ₂ O ₂ -LSN H ₂ O ₂ -OSC NaClO-MT-LSN NaClO-LSN NaClO-OSC	Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015 Sirtori <i>et al.</i> , 2014
TP 210		3.83	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ C ₉ H ₈ N ₂ O ₃ C ₉ H ₆ N ₂ O ₂ C ₉ H ₄ N ₂ O C ₈ H ₆ N ₂ O C ₇ H ₆ N ₂	211.0713 193.0608 175.0502 157.0396 147.0553 119.0604	-1.6 -0.9 1.1 -2.8 0.8 3.6	TBZ-LSN TBZ-MT-LSN	Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015 Sirtori <i>et al.</i> , 2014
TP 217 A		8.93	C ₁₀ H ₇ N ₃ OS C ₉ H ₆ N ₂ OS C ₉ H ₆ N ₂ O C ₈ H ₆ N ₂ O	218.0382 191.0274 159.0553 147.0553	-2.1 -5 -10.6 -4	TBZ-LSN H ₂ O ₂ -LSN	
TP 217 B		9.40	C ₁₀ H ₇ N ₃ OS C ₁₀ H ₅ N ₃ S C ₉ H ₆ N ₂ OS C ₉ H ₄ N ₂ S C ₈ H ₆ N ₂ S C ₈ H ₆ N ₂ O C ₇ H ₆ N ₂	218.0382 200.0277 191.0274 173.0168 163.0324 147.0553 119.0604	-2.3 -2.5 -2.4 -1.1 0.3 -4.0 -5.7	H ₂ O ₂ -LSN	Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015 Campos-Mañas <i>et al.</i> , 2019

Tabla 3.34 Identificación de los Productos de Transformación de tiabendazol durante su degradación por los sistemas H₂O₂-MT-LSN, NaClO-MT-LSS y sus blancos (Continuación C)

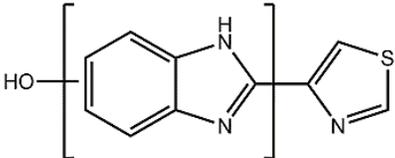
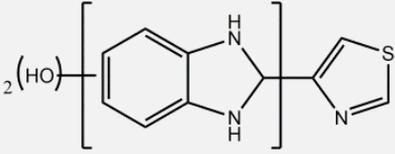
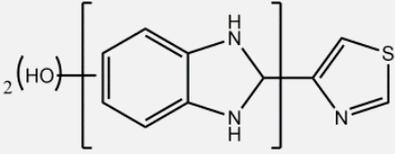
Compuesto	Estructura propuesta	Tiempo Retención (min)	Formula molecular	[M+H] ⁺	Error masa (ppm)	En este trabajo	Referencia
TP 217 C		11.44	C₁₀H₇N₃OS	218.0382	-1.8	H ₂ O ₂ -LSN H ₂ O ₂ -OSC	Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015 Campos-Mañas <i>et al.</i> , 2019
			C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201.0355	-2.1		
			C ₁₀ H ₅ N ₃ S	200.0277	9.5		
			C ₉ H ₆ N ₂ S	174.0246	0.5		
			C ₉ H ₄ N ₂ S	173.0168	2.3		
			C ₈ H ₆ N ₂ S	163.0324	-10.7		
			C ₉ H ₆ N ₂	143.0604	-1.2		
			C ₈ H ₆ N ₂	131.0604	-7.4		
C ₄ HNOS	111.9852	0.3					
TP 235 A		3.23	C₁₀H₉N₃O₂S	236.0488	-1.4	H ₂ O ₂ -LSN	Elucidación
			C ₁₀ H ₇ N ₃ OS	218.0383	-0.7		
			C ₉ H ₆ N ₂ OS	191.0274	-3.5		
			C ₉ H ₇ N ₃ S	190.0433	4.0		
			C ₉ H ₆ N ₂ S	175.0324	6.0		
			C ₉ H ₄ N ₂ S	173.0168	1.2		
			C ₈ H ₆ N ₂ S	163.0324	4.6		
			C ₈ H ₆ N ₂ O	147.0553	-2.6		
			C ₄ H ₂ N ₂ S	111.0011	0.5		
			C ₆ H ₅ NO	108.0444	0.1		
			C ₅ H ₅ N	80.0495	5.3		
TP 235 B		3.91	C₁₀H₉N₃O₂S	236.0488	-1.3	H ₂ O ₂ -MT-LSN	Elucidación
			C ₁₀ H ₇ N ₃ OS	218.0383	-1.7		
			C ₉ H ₆ N ₂ OS	191.0274	-0.8		
			C ₉ H ₇ N ₃ S	190.0433	0.3		
			C ₉ H ₄ N ₂ S	173.0168	-1.1		
			C ₈ H ₆ N ₂ S	163.0324	-0.9		
			C ₈ H ₆ N ₂ O	147.0553	-7.4		
			C ₄ H ₂ N ₂ S	111.0011	0.5		
			C ₂ H ₉ NS	80.0528	-18.1		

Tabla 3.35 Identificación de los Productos de Transformación de tiabendazol durante su degradación por los sistemas H₂O₂-MT-LSN, NaClO-MT-LSS y sus blancos (Continuación D)

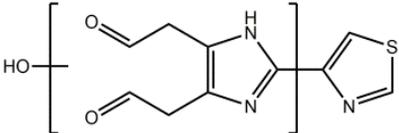
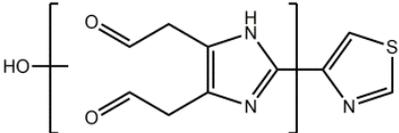
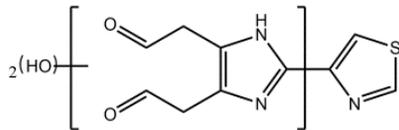
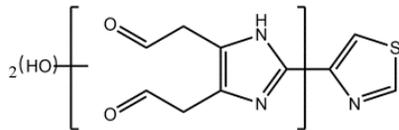
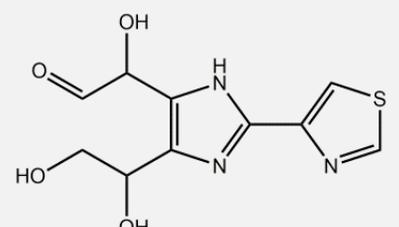
Compuesto	Estructura propuesta	Tiempo Retención (min)	Formula molecular	[M+H] ⁺	Error masa (ppm)	En este trabajo	Referencia
TP 251 A		3.92	C₁₀H₉N₃O₃S	252.0437	-1	H ₂ O ₂ -MT-LSN	Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015 Sirtori <i>et al.</i> , 2014
			C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ S	234.0332	-0.7		
			C ₁₀ H ₅ N ₃ OS	216.0226	4.1		
			C ₉ H ₇ N ₃ OS	206.0383	-0.8		
			C ₉ H ₇ N ₃ S	190.0433	-5.5		
			C ₉ H ₅ N ₃ S	188.0277	-3.2		
			C ₇ H ₃ N ₃ OS	178.0070	-0.9		
			C ₈ H ₅ N ₃ S	176.0277	-5.7		
			C ₇ H ₅ N ₃ S	164.0277	3.7		
			C ₇ H ₆ N ₂ S	151.0324	0.4		
			C ₈ H ₅ N ₃	144.0556	0.5		
			C ₇ H ₃ NS	134.0059	14.2		
			C ₄ H ₂ N ₂ S	111.0011	7.7		
			C ₂ H ₉ NOS	96.0478	-5.9		
TP 251 B		9.99	C₁₀H₉N₃O₃S	252.0437	-1.1	H ₂ O ₂ -MT-LSN	Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015 Sirtori <i>et al.</i> , 2014
			C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ S	234.0332	0.5		
			C ₁₀ H ₅ N ₃ OS	216.0226	3.7		
			C ₈ H ₅ N ₃ OS	192.0226	0.5		
			C ₉ H ₅ N ₃ S	188.0277	-5.3		
			C ₇ H ₅ N ₃ S	164.0277	0.6		
			C ₈ H ₄ N ₂ S	161.0168	0.0		
			C ₈ H ₅ N ₃	144.0556	2.6		
			C ₆ H ₄ N ₂ S	137.0168	7.3		
			C ₄ H ₂ N ₂ S	111.0011	8.6		
			C ₆ H ₃ NO	106.0287	-10.8		

Tabla 3.36 Identificación de los Productos de Transformación de tiabendazol durante su degradación por los sistemas H₂O₂-MT-LSN, NaClO-MT-LSS y sus blancos (Continuación E)

Compuesto	Estructura propuesta	Tiempo Retención (min)	Formula molecular	[M+H] ⁺	Error masa (ppm)	En este trabajo	Referencia
TP 267 A Benceno		5.17	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₄ S	268.0386	-2.2	H ₂ O ₂ -MT-LSN	Calza <i>et al.</i> , 2003 Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015
			C ₉ H ₇ N ₃ O ₂ S	222.0332	-11.1		
			C ₁₀ H ₉ N ₃ O	188.0818	-6.1		
			C ₉ H ₇ N ₃ O	174.0662	-12		
			C ₉ H ₉ N ₃	160.0869	-0.8		
			C ₉ H ₇ N ₃	158.0713	10.9		
			C ₈ H ₆ N ₂	131.0604	-0.6		
			C ₇ H ₆ N ₂	119.0604	2.7		
TP 267 B Benceno		7.4	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₄ S	268.0386	-3.2	H ₂ O ₂ -MT-LSN	Calza <i>et al.</i> , 2003 Sirtori <i>et al.</i> , 2014 Rivas-Íbañez <i>et al.</i> , 2015
			C ₉ H ₉ N ₃ O ₃ S	240.0437	2.8		
			C ₉ H ₇ N ₃ O ₂ S	222.0332	2.4		
			C ₁₀ H ₇ N ₃ O	186.0662	4.4		
			C ₉ H ₇ N ₃ O	174.0662	-8.6		
			C ₉ H ₉ N ₃	160.0869	7.3		
			C ₉ H ₆ N ₂	143.0604	1.6		
			C ₈ H ₆ N ₂	131.0604	-9.7		
			C ₇ H ₆ N ₂	119.0604	3.6		
			TP 269		2.86		
C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₃ S	252.0437	0.2					
C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ S	234.0332	0.5					
C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S	224.0488	1.7					
C ₉ H ₇ N ₃ OS	206.0383	-0.3					
C ₈ H ₇ N ₃ S	178.0433	0.3					
C ₇ H ₅ N ₃ S	164.0277	3.1					
C ₄ H ₂ N ₂ S	111.0011	-4.9					

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En este estudio se determinó que es factible la degradación de tiabendazol a partir de dos procesos de tipo foto-Fenton heterogéneo, utilizando una mena de titanio como catalizador o proveedora de hierro, a un pH cercano a la neutralidad, bajo condiciones experimentales óptimas determinadas, en un reactor abierto con agitación mecánica, se comprueba la hipótesis, determinando que el sistema compuesto por NaClO-MT-LSS fue el que presentó las velocidades de degradación más altas, una menor toxicidad, y los costos más bajos, en comparación con el sistema H₂O₂-MT-LSS.

- Se encontró mediante el diseño de experimentos que si se incrementaban las dosis de los oxidantes y se disminuía la concentración del tiabendazol se favorecía la degradación de este, y si se incrementaba la dosis de la mena de titanio se incrementaba el consumo de los oxidantes.
- Mediante los modelos estadísticos se determinaron las mejores condiciones de los procesos de tipo foto-Fenton heterogéneo que fueron para el sistema H₂O₂-MT-LSS: H₂O₂/TBZ = 39.46 (mmol/L), MT = 7346.6 (mg/L) y a un tiempo de reacción = 90 minutos, y para el sistema NaClO-MT-LSS: NaClO/TBZ = 27.60 (mmol/L), MT = 1000 (mg/L) y a un tiempo de reacción = 60 minutos, obteniendo una degradación de TBZ del 99 % en ambos casos. Los modelos estadísticos de este estudio también sirven para encontrar las mejores dosis para degradar eficientemente diferentes concentraciones de TBZ.
- Al evaluar la calidad del efluente, en el sistema NaClO-MT-LSS se alcanzó una mineralización del 50% en términos de COT, una disminución de la toxicidad del 71 %, un IB de 0.5 (logrando que el efluente sea biodegradable), y una remoción de DQO del 76%. En el caso del sistema H₂O₂-MT-LSS se obtuvo una mineralización del 40% en términos de COT, una disminución de la toxicidad del 53%, un IB de 0.41 (logrando un efluente ligeramente biodegradable), y una remoción de DQO del 67%. Siendo el sistema NaClO-MT-LSS el que presentó la mejor calidad del efluente.

- Mediante la evaluación de la prefactibilidad técnico-económica de ambos procesos, el estudio comparativo demostró que el sistema que consiste en NaClO-MT-LSS obtuvo una calificación de 88/100 para las dosis mínimas con un costo estimado del proceso de \$6.84 MNX/m³ y 95/100 para las dosis máximas a un costo aproximado de \$7.39 MNX/m³, mientras que el sistema H₂O₂-MT-LSS que obtuvo calificaciones de 56/100 (\$35.25 MNX/m³) y 64/100 (\$51.43 MNX/m³) para sus dosis mínimas y máximas respectivamente. Además, se pueden trabajar con ambos sistemas utilizando un pH cercano a la neutralidad, lo que genera un ahorro de reactivos. De acuerdo a los resultados de degradación de TBZ, consumo de oxidante, y calidad del efluente, se determinó que el sistema propuesto que consiste en NaClO-MT-LSS empleando un reactor abierto con agitación mecánica, proporciona una mejor respuesta para su aplicación como auxiliar de un tratamiento secundario, ya que genera un efluente menos tóxico y más biodegradable, lo que facilitaría el tratamiento de aguas por procesos biológicos.

4.1. RECOMENDACIONES

A continuación, se proponen algunas recomendaciones para mejorar los resultados obtenidos:

- ❖ Evaluar estos sistemas bajo condiciones de efluentes reales que presenten diferentes compuestos orgánicos en su matriz, para evaluar la interferencia de dichos compuestos en la eficiencia de los sistemas de este estudio.
- ❖ Someter estos procesos bajo luz solar natural, para corroborar la velocidad de reacción
- ❖ Monitorear y detectar los subproductos intermediarios generados con el fin de establecer un mecanismo de reacción y las rutas de degradación que éstos siguen, para corroborar que el agente resultante es menos tóxico que el contaminante originalmente.
- ❖ Evaluar los ciclos de la mena de titanio, para determinar el número de veces que se puede reutilizar.
- ❖ Realizar la experimentación en un reactor a nivel planta piloto considerando el número de ciclos que puede soportar la mena de titanio.

CAPÍTULO 5. REFERENCIAS

- Abdalla, K. Z., y Hammam, G. (2014). Correlation between biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand for various wastewater treatment plants in Egypt to obtain the biodegradability indices. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, 13(1), 42-48.
- Albert, I. A. (1998). “Los Plaguicidas Persistentes y sus Efectos a Largo Plazo”. *II Simposio Internacional Sobre Agricultura Sostenible*. México. D.F.
- Almanza, R., y López, S. (1978). Total solar radiation in Mexico using sunshine hours and meteorological data. *Sol. Energy;(United States)*, 21(5).
- Amat, A. M., Arques, A., García-Ripoll, A., Santos-Juanes, L., Vicente, R., Oller, I., y Malato, S. (2009). A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses. *Water research*, 43(3), 784-792.
- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., y Punjabi, P. B. (2018). Fenton and photo-fenton processes. In 7.49(pp. 49-87). Academic Press.
- Amiri, H., Nabizadeh, R., Martinez, S. S., Shahtaheri, S. J., Yaghmaeian, K., Badiei, A., y Naddafi, K. (2017). Response surface methodology modeling to improve degradation of Chlorpyrifos in agriculture runoff using TiO₂ solar photocatalytic in a raceway pond reactor. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 147(2018), 919-925.
- Andreozzi, R., D’apuzzo, A., y Marotta, R. (1999). Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*. 53 (1), 51-59.
- Armienta, M. A., & Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*. 30(4), 345-353.
- Avetta, P., Pensato, A., Minella, M., Malandrino, M., Maurino, V., Minero, C., y Vione, D. (2014). Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions. *Environmental science & technology*, 49(2), 1043-1050.
- Arzate-Salgado, S.Y. (2015). *Degradación de diclofenaco por el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con el Sistema escoria-H₂O₂-Luz Solar*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de México. Instituto de Ingeniería, 46.
- Azargohar, R., y Dalai, A. K. (2005). Production of activated carbon from Luscar char: experimental and modeling studies. *Microporous and mesoporous materials*, 85(3), 219-225.

- Babuponnusami, A., y Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Ballesteros, M., Pérez, J. S., Fernández, F. A., López, J. C., García-Ripoll, A. M., Arques, A y Rodríguez, S. M. (2008). Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, 70(8), 1476-1483.
- Bandala, E. R., Octaviano, J. A., Albiter, V., y Torres, I.G. (1998). Designing and applying treatment technologies. Wickramanayake, G. B. y Hinchee, R. E. (Eds). *Battelle Press*. 177-182.
- Baran, W., Adamek, E., y Makowski, A. (2008). The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension. *Chemical Engineering Journal*, 145(2), 242-248.
- Bernabeu, A., Vercher, R. F., Santos-Juanes, L., Simón, P. J., Lardín, C., Martínez, M. A., y Amat, A. M. (2011). Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161(1), 235-240.
- Blanco-Gálvez, J. (2003). *Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*. Madrid: Editorial CIEMAT.
- Blanco, J., y Malato, S., (2003). *Solar Detoxificación. Plataforma Solar de Almería*. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization.
- Boletín Oficial de Canarias (BOC). (2015). Decreto 33/2015. Pub. L. No. 63, 6870-6920. España.
- Boletín Oficial de la Comunidad de Madrid (BOCM) (1993). Ley 10/1993 – Sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento. Decreto 40/1994.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., y Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewaters and options for their removal. *Desalination*. 239(3), 229-246.
- Buitrón, G., Martínez, K. M., y Vargas, A. (2006). Degradation of acid orange 7 by a controlled anaerobic–aerobic sequencing batch reactor. *Water science and technology*, 54(2), 187-192.
- Burden, O. J., y Wills, R. B. H. (1989). Prevention of post-harvest food losses: fruits, vegetables and root crops. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, Rome, Training Series, 17(2), 157.

- Butler, T. W., y Seitz, J. C. (2006). Apparent seasonal variations in iron photoreduction in acidic discharge from a former pyrite mine, Oakland, California. *Applied geochemistry*, 21(7), 1109-1122.
- Calderón, M. A. K., Ramírez, G., Montes, L. P. B., y Galván, J. M. (2004). Plaguicidas y salud de la población. *CIENCIA ergo-sum*, 11(3), 246-254.
- Calza, P., Baudino, S., Aigotti, R., Baiocchi, C., y Pelizzetti, E. (2003). Ion trap tandem mass spectrometric identification of thiabendazole phototransformation products on titanium dioxide. *Journal of Chromatography A*, 984(1), 59-66.
- Campos-Mañas, M. C., Plaza-Bolaños, P., Martínez-Piernas, A. B., Sánchez-Pérez, J. A., y Agüera, A. (2019). Determination of pesticide levels in wastewater from an agro-food industry: Target, suspect and transformation product analysis. *Chemosphere*, 232, 152-163.
- Candela, R.V. (2007). *Evolución de la toxicidad y la biodegradabilidad de contaminantes persistentes en medio acuosos durante un proceso de fotocátalisis solar empleando diferentes técnicas analíticas*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 2019.
- Carra, I., Santos-Juanes, L., Fernández, F. G. A., Malato, S., y Pérez, J. A. S. (2014). New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology. *Journal of hazardous materials*, 279, 322-329.
- Carra, I., Sirtori, C., Ponce-Robles, L., Pérez, J. A. S., Malato, S., y Agüera, A. (2015). Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. *Chemosphere*, 130, 73-81.
- Casbeer, E., Sharma, V. K., y Li, X. Z. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.
- Castillo, L. E., de la Cruz, E., y Ruepert, C. (1997). Ecotoxicology and pesticides in tropical aquatic ecosystems of Central America. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(1), 41-51.
- Castillo, L. E., Ruepert, C., y Solis, E. (2000). Pesticide residues in the aquatic environment of banana plantation areas in the north Atlantic zone of Costa Rica. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 19(8), 1942-1950.
- Castillo, L. E., Martínez, E., Ruepert, C., Savage, C., Gilek, M., Pinnock, M., y Solis, E. (2006). Water quality and macroinvertebrate community response following pesticide applications in a banana plantation, Limon, Costa Rica. *Science of the Total Environment*, 367(1), 418-432.
- Chirón, S., Rodríguez, A., y Fernández-Alba, A.R. (2000). Pesticide chemical oxidation: State-of-the-Art. *Water Research*. 34(2), 366-377.

- Chitescu, C. L., Kaklamanos, G., Nicolau, A. I., y Stolker, A. A. M. L. (2015). High sensitive multiresidue analysis of pharmaceuticals and antifungals in surface water using U-HPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS. Application to the Danube river basin on the Romanian territory. *Science of the total environment*, 532, 501-511.
- Chou, S., Liao, C. C., Perng, S. H., y Chang, S. H. (2004). Factors influencing the preparation of supported iron oxide in fluidized-bed crystallization. *Chemosphere*, 54(7), 859-866.
- CICOPLAFEST, C. O. D. P. (2004). Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas. *Fertilizantes y Sustancias Toxicas*, México.
- CICOPLAFEST. (2016). Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas. *Fertilizantes y Sustancias Toxicas*, México. 664 pp.
- Cisneros, B. E. J. (2001). La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología apropiada. Limusa, SA DE CV México.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (2016). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento; Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Procesos Avanzados con Fines de Reúso. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. Coyoacán, Ciudad de México, México, 277 pp.
- Cook, G. C. (1990). Use of benzimidazole chemotherapy in human helminthiases: indications and efficacy. *Parasitology Today*, 6(4), 133-136.
- Cortes, H., Martínez, P., y Albeiro, V., (2006). *Difracción de Rayos X*, En fundamentos de Cristalografía. Colombia: Armenia, Quindio. (pp 79-91).
- Crini, G., (2006). Non-conventional low cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. 97(9), 1061-1085.
- Daly, D., y Williams, M. (1990). Anaerobic Soil Metabolism of ¹⁴C-Thiabendazole. *Report No. 37640*, ABC Laboratories, USA. Unpublished
- Daly, D., y Williams, M. (1991). Aerobic Soil Metabolism of ¹⁴C-Thiabendazole. *Report No. 37639*, ABC Laboratories, USA. Unpublished.
- De La Obra, I., Ponce-Robles, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Malato, S., y Pérez, J. S. (2017). Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors. *Catalysis Today*, 287, 10-14.
- De Liñán Vicente, C., y De Liñán Carral, C. (1999). *Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales*. Ediciones agrotécnicas.
- Diabb Zavala, J. M. (2012). *Recubrimientos de Ti-AI-OC por una nueva técnica: deposición por fricción y oxidación térmica (DFOT) aplicado en la aleación Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León.

- Diario Oficial De La Federación (DOF). (2000). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Modificación a la NOM-127-SSA1-1994. 1-8.
- Dobbins, M., Domenico, J., y Dunn, P. (2007). *A discussion of magnetic separation techniques for concentrating ilmenite and chromite ores*. In International Heavy Minerals Conference, Southern African Mining and Metallurgy (pp. 197-204).
- Dom, R., Subasri, R., Radha, K., y Borse, P. H. (2011). Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. *Solid State Communications*, 151(6), 470-473.
- Doménech, X., Jardim, W. F., y Litter, M. I. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, *Red Cydted VIII*, Buenos Aires, 3-26.
- Doménech, X., Jardim, W. F., y Litter, M. I. (2002). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 3-25.
- Dumancas, G. G., Koralege, R. H., Mojica, E. R., Murdianti, B. S., y Pham, P. J. (2014). Thiabendazole. In *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* (pp. 533-536). Elsevier.
- Dykes, J. and Kabler, K., 1990. Determination of the Photolysis Rate of ^{14}C -Thiabendazole on the Surface of Soil. *Report No. 37638*, ABC Laboratories, USA. Unpublished.
- Dutta, P. K., Pehkonen, S. O., Sharma, V. K., y Ray, A. K. (2005). Photocatalytic oxidation of arsenic (III): evidence of hydroxyl radicals. *Environmental science & technology*. 39(6), 1827-1834.
- EC European Commission. (2001). Review report for the active substance thiabendazole. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 12 December 2000 in view of the inclusion of thiabendazole in Annex I of Directive 91/414/EEC, 7603/VI/97-final
- EC European Commission. (2008). Commission regulation (EC) no 149/2008 of 29 January 2008 amending regulation (EC) no 396/2005 of the European parliament and of the council by establishing annexes II, III and IV setting maximum residue levels for products covered by annex I thereto. *Off J*, 58, 1-398.
- Echeverría-López, C.A. (2011). *Diseño de un reactor cilindro parabólico compuesto con aplicación para el calentamiento de agua*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Piura. Perú.
- El Khorassani, H., Trebuchon, P., Bitar, H., y Thomas, O. (1999). A simple UV spectrophotometry procedure for the survey of industrial sewage system. *Water Science and Technology*, 39(10-11), 77-82.

- Elzea, J., Trivedi, N., Barker, J., y Krukowski, S. T. (2006). *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses. Society for mining, Metallurgy and Exploration*, Littleton, pp 455.
- European Parliament and Council. (1998). Directive 98/83/CE. On the quality of water intended for human consumption. OJ L., 330, 32-54.
- European Parliament and Council. (2000). Directive 2000/60/CE. Establishing a framework for community action in the field of water policy. OJ L., 327, 275-346.
- European Parliament Council. (2006). Directiva 2006/118/CE. On the protection of groundwater against pollution and deterioration. OJ L., 372, 19-31.
- European Parliament Council. (2008). Directiva 2008/105/CE. On environmental quality standards in the field of water policy. OJ L., 348, 84-97.
- Ekman, E., Faniband, M. H., Littorin, M., Maxe, M., Jönsson, B. A., y Lindh, C. H. (2014). Determination of 5-hydroxythiabendazole in human urine as a biomarker of exposure to thiabendazole using LC/MS/MS. *Journal of Chromatography B*, 973, 61-67.
- Fang, J., Fu, Y., y Shang, C. (2014). The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environmental science & technology*, 48(3), 1859-1868.
- FAO. (1996). *Eliminación de grandes cantidades de plaguicidas en desuso en los países en desarrollo*. Directrices Provisoriales, Organización de las Naciones Unidas Para la Agricultura, Roma, 1996.
- Fenton, H. J. H. (1893). Fenton reaction. *Proceedings of the Chemical Society*, London, 9, 113-115.
- Fernández-Tito, C. E. (2003). Relación entre la demanda bioquímica de oxígeno (DBQ) y la demanda química de oxígeno (DQO) para sanguaza de pescado. Instituto Tecnológico Pesquero del Perú.
- Fernández Ibáñez, P. (2004). *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Madrid. Editorial: CIEMAT.
- Flynn, J. 1994. Determination of the Aqueous Photolysis Rate of ¹⁴C-Thiabendazole. *Report No. 41285*, ABC Laboratories, USA. Unpublished.
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., y Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1).
- García-Estrada, R., Esteban García, B., Ramírez-Zamora, R. M., Schouwenaars, R., Sánchez Pérez J. A. (2019) micropollutant degradation by the heterogeneous solar photo-fenton process at neutral ph using copper slag, *Chemosphere* (enviado en noviembre de 2019).

- Garcés-Giraldo, L. F., Mejía-Franco, E. A., y Santamaría-Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1).
- García-Munoz, P., Pliego, G., Zazo, J. A., Bahamonde, A., y Casas, J. A. (2017). Sulfonamides photoassisted oxidation treatments catalyzed by ilmenite. *Chemosphere*, 180, 523-530.
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., y Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 182-192.
- Gutiérrez, H., y De La Vara, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos, 2ª Edición Edit. Mc Graw Gill México, 545 pp.
- González-Bahamón, L. F., Hoyos, D. F., Benítez, N., y Pulgarín, C. (2011). New Fe-immobilized natural bentonite plate used as photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation. *Chemosphere*, 82(8), 1185-1189.
- Hadjltaief, H. B., Da Costa, P., Beaunier, P., Gálvez, M. E., & Zina, M. B. (2014). Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. *Applied Clay Science*, 91, 46-54.
- Hai, F. I., Yamamoto, K., y Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 315-377.
- Hanna, K., Kone, T., y Medjahdi, G. (2008). Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis Communications*, 9(5), 955-959.
- Haro, S., y Perales, J. A. (2015). Cinética de consumo de nutrientes y crecimiento de un bloom de microalgas en un fotobiorreactor High Rate Algae Pond (HRAP). *Tecnología y ciencias del agua*, 6(3), 15-31.
- Hayo, M-C., y Van Del Werf, M. (1996). Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment.*, 60(2-3), 81-96.
- Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A., y Madeira, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1-2), 10-26.
- Huang, C. P., Dong, C., y Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, 13(5-7), 361-377.
- Huang, X. (2004). Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 296-307.

- Ibáñez, G. R. (2016). *Assessment of solar photo-fenton in raceway pond reactors for micropollutant removal in secondary effluents from agro-food industry and municipal wwtps*. Tesis Doctoral. Universidad de Almería. ISBN: 978-84-16642-79-3.
- Ibarz, R., Garvín, A., Aguilar, K., y Ibarz, A. (2016). Kinetic study and modelling of the UV photo-degradation of thiabendazole. *Food Research International*, 81, 133-140.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). Datos de Identificación: Thiabendazol. Consultado el 28/10/2017: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/thiabendazol.pdf>
- Islam, M. A., Sakkas, V., y Albanis, T. A. (2009). Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 230-238.
- Jalil, M. E. R., Baschini, M., Rodríguez-Castellón, E., Infantes-Molina, A., y Sapag, K. (2014). Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 87, 245-253.
- Jiménez-Tototzintle, M., Oller, I., Hernández-Ramírez, A., Malato, S., y Maldonado, M. I. (2015). Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 273, 205-213.
- Jiménez, M., Ignacio Maldonado, M., Rodríguez, E. M., Hernández-Ramírez, A., Saggiaro, E., Carra, I., y Sanchez Perez, J. A. (2015). Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(1), 149-157.
- Karas, P. A., Perruchon, C., Karanasios, E., Papadopoulou, E. S., Manthou, E., Sitra, S., y Karpouzias, D. G. (2016). Integrated biodepuration of pesticide-contaminated wastewaters from the fruit-packaging industry using biobeds: Bioaugmentation, risk assessment and optimized management. *Journal of hazardous materials*, 320, 635-644.
- Kasiri, M. B., Aleboye, H., y Aleboye, A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1-2), 9-15.
- Kim, M. S., Kim, M. K., Lee, C. J., Jung, Y. M., y Lee, M. S. (2009). Surface-enhanced Raman spectroscopy of benzimidazolic fungicides: Benzimidazole and thiabendazole. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30(12), 2930-2934.
- Kim, A., Barcelo, S. J., y Li, Z. (2014). SERS-based pesticide detection by using nanofinger sensors. *Nanotechnology*, 26(1), 015502.

- Klamerth, N., Miranda, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Maldonado, M. I., y Coronado, J. M. (2009). Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*, 144(1-2), 124-130.
- Klein, C., y Philpotts, A. (2013). *Earth: Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology*. Cambridge University Press. New York, Estados Unidos. 182-183.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., de Alda, M. L., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., y Barceló, D. (2013). Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment*, 458, 466-476.
- Komar, P. (2005). Placer Deposits. *Encyclopedia of Coastal Science*. Netherlands: Springer. 771-772.
- Konstantinou, I. K., y Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.
- Lackhoff, M., y Niessner, R. (2002). Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles. *Environmental science & technology*, 36(24), 5342-5347.
- Lafi, W. K., y Al-Qodah, Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 489-497.
- Langenbach, T. (2013). Persistence and bioaccumulation of persistent organic pollutants (POPs). *Applied bioremediation active and passive approaches*, 305.
- Legrini, O., Oliveros, E., y Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.
- Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the photofuelcell: a review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*. 185(2), 575-590.
- Liou, M. J., y Lu, M. C. (2007). Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 277(1-2), 155-163.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., y Di Pinto, A. C. (2004). Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 54(7), 1005-1010.
- Lombardi, B. M., Sanchez, R. M. T., Eloy, P., y Genet, M. (2006). Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 33(1), 59-65..

- Malato, S., Caceres, J., Agüera, A., Mezcua, M., Hernando, D., Vial, J., y Fernández-Alba, A. R. (2001). Degradation of imidacloprid in water by photo-Fenton and TiO₂ photocatalysis at a solar pilot plant: a comparative study. *Environmental science & technology*, 35(21), 4359-4366.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco-Gálvez, J., Estrada-Gasca, C, A., y Bandala, E, R. (2001). Degradación de plaguicidas. *Miguel A. Blesa, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G*, 269-284.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M. I., Oller, I., Gernjak, W., y Pérez-Estrada, L. (2007). Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous materials*, 146(3), 440-446.
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, DC, Maldonado, MI, Fernández-Ibáñez, P., y Gernjak, W. (2007). Descontaminación fotocatalítica y desinfección de agua con captadores solares. *Catalysis Today*, 122 (1-2), 137-149.
- Malato-Rodríguez, S. (2008). Removal of emerging contaminants in waste-water treatment: Removal by photo-catalytic processes. In *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste* (pp. 177-197). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Malato-Rodríguez, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., y Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 147(1), 1-59.
- Maqueda-Solves, R. (2017). *Estudio del impacto del tiabendazol en el ámbito de la Demarcación Hidrográfica del Júcar* (Doctoral dissertation). Universidad Politécnica de Valencia. España.
- Margineanu, R. M., Blebea-Apostu, A. M., Celarel, A., Gomoiu, C. M., Costea, C., Dumitras, D., y Dului, O. G. (2014). Radiometric, SEM and XRD investigation of the Chituc black sands, southern Danube Delta, Romania. *Journal of environmental radioactivity*, 138, 72-79.
- Martinez, F., Calleja, G., Melero, J. A., y Molina, R. (2007). Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1-4), 452-460.
- Martínez-Huitle, C. A., y Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145.
- Martire, D. O., Rosso, J. A., Bertolotti, S., Le Roux, G. C., Braun, A. M., y Gonzalez, M. C. (2001). Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and Cl₂•-radical anions in aqueous solutions. II. Toluene, benzoic acid, and chlorobenzene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(22), 5385-5392.

- Masiá, A., Campo, J., Vázquez-Roig, P., Blasco, C., y Picó, Y. (2013). Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *Journal of hazardous materials*, 263, 95-104.
- Masson, M., Guigues, N., Arhror, M., Forquet, N., y Raveau, S. (2017). Caractérisation des matières organiques par les sondes spectrophotométriques UV-Vis.
- Matthews, R. W. (1988). Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 111(2), 264-272.
- McGannon, H. E. (1970). *The Making, Shaping and Treating of Steel* (No. 669.14).
- Mercado, B. B. (2013). *Degradación de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas*. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, 93.
- Mercado-Borrayo, B. M., Schouwenaars, R., González-Chávez, J. L., y Ramírez-Zamora, R. M. (2013). Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(8), 887-895.
- Meriç, S., Kaptan, D., y Ölmez, T. (2004). Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, 54(3), 435-441.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., y Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes—A review. *Chemosphere*, 174, 665-688.
- Monteagudo, J. M., Durán, A., San Martín, I., y Aguirre, M. (2009). Effect of continuous addition of H₂O₂ and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4), 510-518.
- Montoliu Vidal, A. (2010). *Respuestas fisiológicas de los cítricos sometidos a condiciones de estrés biótico y abiótico*. Aspectos comunes y específicos (Doctoral dissertation, Universitat Jaume I). Castelló, España.
- Mora, C. H. (2008). *Manual de radioscopía*. Capítulo 2. Alicante, España: Editorial Club Universitario, (pp 15-16).
- Morales, A. A., Schouwenaars, R., Pfeiffer, H., y Ramírez-Zamora, R. M. (2013). Inactivation of *Ascaris* eggs in water using hydrogen peroxide and a Fenton type nanocatalyst (FeO_x/C) synthesized by a novel hybrid production process. *Journal of water and health*, 11(3), 419-429.
- Morrall, F. R., Jimeno, E., y Molera, P. (1985). *Metalurgia general* (Vol. 2). Reverté.
- Morrison, R. J., Harrison, N., y Gangaiya, P. (1996). Organochlorine contaminants in the estuarine and coastal marine environments of the Fiji Islands. *Environmental Pollution*, 93(2), 159-167.

- Moustafa, M. I. (2010). Mineralogical characteristics of the separated magnetic rutile of the Egyptian black sands. *Resource geology*, 60(3), 300-312.
- Müller, C., David, L., Chiş, V., y Pînzaru, S. C. (2014). Detection of thiabendazole applied on citrus fruits and bananas using surface enhanced Raman scattering. *Food Chemistry*, 145, 814-820.
- Muñoz, I., Peral, J., Ayllón, J. A., Malato, S., Passarinho, P., y Domènech, X. (2006). Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic–biological process for wastewater treatment. *Water research*, 40(19), 3533-3540.
- Myer, R. H., y Montgomery, D. C. (2002). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiment*. John Wiley and Sons, New York.
- Naciones Unidas. (1999). Inventory of information sources on chemicals: Persistent organic pollutants. *Environment Programme*.
- Nair, A., Mandapati, R., Dureja, P., y Pillai, M. K. K. (1996). DDT and HCH load in mothers and their infants in Delhi, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(1), 58-64.
- Murthy, N. B. K., Moza, P. N., Hustert, K., Raghu, K., & Kettrup, A. (1996). Photolysis of thiabendazole in aqueous solution and in the presence of fulvic and humic acids. *Chemosphere*, 33(10), 1915-1920.
- Neyens, E., y Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98(1-3), 33-50.
- NIST. (2016). The Radiation Chemistry Data Center of the Notre Dame Radiation Laboratory (NdrIRCDC). *Kinetics Database*. Disponible en: <https://rad.nd.edu/data-center/>
- Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C., y Paterlini, W. C. (2005). Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66(1), 86-91.
- Norma Oficial Mexicana (1994). NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. *Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*, México, Secretaría de Salud.
- Ogata, A., Ando, H., Kubo, Y., y Hiraga, K. (1984). Teratogenicity of thiabendazole in ICR mice. *Food and chemical toxicology*, 22(7), 509-520.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- Organización Panamericana de la Salud (OPS). (2002). Normas internacionales para la calidad del agua de bebida. Disponible en: <http://www.cepis.opsoms.org/bvsacg/e/normas.html>

- Organización Mundial de la Salud. (2004). *Guidelines for drinking water-quality*. Annex 4. Chemical summary tables. 488 – 493.
- Organización Mundial de la Salud. (2006). Guía para la calidad del agua potable. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf
- Orta Arrazcaeta, L. (2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas. *Fitosanidad*, 6(3), 55-61.
- Parra, S. P. (2001). *Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water*. PhD thesis, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Pataquiva-Mateus, A. Y., Zea, H. R., y Ramirez, J. H. (2017). Degradation of Orange II by Fenton reaction using ilmenite as catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6187-6194.
- Pavas, E. G., Casas, D., y Rojas, V. (2012). Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos. *Cuadernos de Investigación*. 88.
- Pelizzetti, E., Borgarello, M., Minero, C., Pramauro, E., Borgarello, E., y Serpone, N. (1988). Photocatalytic degradation of polychlorinated dioxins and polychlorinated biphenyls in aqueous suspensions of semiconductors irradiated with simulated solar light. *Chemosphere*, 17(3), 499-510.
- Peréz, J. S., Carra, I., Sirtori, C., Agüera, A., y Esteban, B. (2014). Fate of thiabendazole through the treatment of a simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at µg/L scale. *Water research*, 51, 55-63.
- Peris-Vicente, J., Roca-Genovés, P., Tayeb-Cherif, K., y Esteve-Romero, J. (2016a). Development and validation of a method to determine thiabendazole and o-phenylphenol in wastewater using micellar liquid chromatography-fluorescence detection. *Electrophoresis*, 37(19), 2517-2521.
- Peris-Vicente, J., Marzo-Mas, A., Roca-Genovés, P., Carda-Broch, S., y Esteve-Romero, J. (2016b). Use of micellar liquid chromatography for rapid monitoring of fungicides post harvest applied to citrus wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 42, 284-292.
- Piccirilli, G. N., y Escandar, G. M. (2009). Flow injection analysis with on-line nylon powder extraction for room-temperature phosphorescence determination of thiabendazole. *Analytica chimica acta*, 646(1-2), 90-96.
- Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., y MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84.

- Pizarro, A. H., Molina, C. B., Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., y Rodríguez, J. J. (2012). Biodegradabilidad de efluentes resultantes del tratamiento de clorofenoles mediante hidrodechloración catalítica. *Ingeniería química*, (507), 56-60.
- Plewa, M. J., Wagner, E. D., Metz, D. H., Kashinkunti, R., Jamriska, K. J., y Meyer, M. (2012). Differential toxicity of drinking water disinfected with combinations of ultraviolet radiation and chlorine. *Environmental science & technology*, 46(14), 7811-7817.
- Pohekar, S. D., y Ramachandran, M. (2004). Application of multi-criteria decision making to sustainable energy planning—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 8(4), 365-381.
- Pouran, S. R., Raman, A. A. A., y Daud, W. M. A. W. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64, 24-35.
- Prato-García, D., (2010). *Tratamiento de Colorantes Azo Mediante un Sistema Híbrido Químico Biológico*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ingeniería, 16-26.
- Premaratne, W. A. P. J., y Rowson, N. A. (2004). Recovery of titanium from beach sand by physical separation. *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection*, 4(3), 183-193.
- Qin, L., Lin, Y. L., Xu, B., Hu, C. Y., Tian, F. X., Zhang, T. Y., ... y Gao, N. Y. (2014). Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes. *Water research*, 65, 271-281.
- Restrepo, I. (1992). Los plaguicidas en México, 2a. *Comisión Nacional de Derechos Humanos*, México, DF, 49-78.
- Rivas-Ibáñez, G., Esteban, B., Ponce-Robles, L., López, J. C., Agüera, A., & Pérez, J. S. (2015). Fate of micropollutants during sewage sludge disintegration by low-frequency ultrasound. *Chemical Engineering Journal*, 280, 575-587.
- Rosales-Hernández, A. G., (2014). *Procesos de oxidación avanzada tipo Fenton con y sin luz solar para el tratamiento de lixiviados pretratados de rellenos sanitarios*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ingeniería, 75.
- Sabbatini, P., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A., y De Cortalezzi, M. F. (2009). Iron oxide adsorbers for arsenic removal: a low cost treatment for rural areas and mobile applications. *Desalination*, 248(1-3), 184-192.
- Sakkas, V. A., Islam, M. A., Stalikas, C., y Albanis, T. A. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 33-44.

- Sánchez-Peréz, J., Carra, I., Sirtori, C., Agüera, A., & Esteban, B. (2014). Fate of thiabendazole through the treatment of a simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at $\mu\text{g/L}$ scale. *Water research*, 51, 55-63.
- Sarria Muñoz, V. M. (2003). *Coupled Advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment*. PhD thesis, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Sarmiento-Santiago, P.M. (2011). *Definición y análisis del proceso más ventajoso para la concentración de la Ilmenita presente en la arena de la playa Ventanilla en el Estado de Oaxaca*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería, 12-13.
- Secretaría de Economía. (2012). Oro y Plata: La mejor opción para invertir. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5472/Miner_a-Estad_sticas_y_estudios_del_sector-targets_mineros_0713.pdf
- Selvam, K., Muruganandham, M., y Swaminathan, M. (2005). Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-fenton degradation of reactive orange 4 by solar light. *Solar energy materials and solar cells*, 89(1), 61-74.
- Serrano, B. R., Velazquez, A. L. C., y Martinez, R. D. (2004). Fractional distribution of the placer black sands from Mejias Beach. *Minería y Geología*, 20(1-2), 14-24.
- Serpone, N., y Emeline, A. V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 4(3), 91-131.
- Shu, Z., Li, C., Belosevic, M., Bolton, J. R., y El-Din, M. G. (2014). Application of a solar UV/chlorine advanced oxidation process to oil sands process-affected water remediation. *Environmental science & technology*, 48(16), 9692-9701.
- Sichel, C., Garcia, C., y Andre, K. (2011). Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water research*, 45(19), 6371-6380.
- Singh, N. (2009). Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 233-237.
- Sirtori, C., Agüera, A., Carra, I., y Pérez, J. A. S. (2014). Identification and monitoring of thiabendazole transformation products in water during Fenton degradation by LC-QTOF-MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406(22), 5323-5337.
- Solís, L.M. (2014). *Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con el Sistema EC-H2O2-luz solar para la desinfección de agua contaminada con huevos del parásito Ascaris suum*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ingeniería, 153.
- Solís-López, M., Durán-Moreno, A., Rigas, F., Morales, A. A., Navarrete, M., y Ramírez-Zamora, R. M. (2014). Assessment of copper slag as a sustainable Fenton-type photocatalyst for water disinfection. *Water Reclamation and Sustainability*, 199-227.

- Sun, S. P., & Lemley, A. T. (2011). p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349(1-2), 71-79.
- Syngenta. (2016). *Hoja de Seguridad: Tiabendazol*. Resolución 350/99, N° Registro SENASA: 33.546. Consultado el 28/10/2017 en: https://www.syngenta.com.ar/sites/g/files/zhg331/f/tecto205020sc_hoja20de20seguridad_0.pdf?token=1471369011
- Tada, Y., Fujitani, T., Yano, N., Yuzawa, K., Nagasawa, A., y Yoneyama, M. (2001). Thiabendazole induces urinary tract toxicity in male ICR mice. *Toxicology*, 162(1), 1-10.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., y Hameed, B. H. (2008). Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 462-470.
- Thomas, O., y Burgess, C. (Eds.). (2017). *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier, Amsterdam, 360pp.
- Tiscornia, G., Marco-Brown, J.L., Yarza F., Fernández-Morantes C., Fantoni S., Curutchet G., Candal, R. y Torrez-Sánchez, R.M. (2015). Remediación de tiabendazol en efluente sintético y real. *Enfoques Interdisciplinarios para la Sustentabilidad del Ambiente*, 437.
- Tocco, D. J., Egerton, J. R., Bowers, W., Christensen, V. W., y Rosenblum, C. (1965). Absorption, metabolism and elimination of thiabendazole in farm animals and a method for its estimation in biological materials. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 149(2), 263-271.
- Tocco, D. J., Buhs, R. P., Brown, H. D., Matzuk, A. R., Mertel, H. E., Harman, R. E., y Trenner, N. R. (1964). *The Metabolic Fate of Thiabendazole in Sheep1*. *Journal of Medicinal Chemistry*, 7(4), 399-405.
- Tocco, D. J., Rosenblum, C., Martin, C. M., y Robinson, H. J. (1966). Absorption, metabolism, and excretion of thiabendazole in man and laboratory animals. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 9(1), 31-39.
- Tomlin, C.D.S. (1998). *The pesticide manual, a world compendium*. 11th Edition. British Crop Protection Council. Croydon, UK.
- Traore, SK, Dembele, A., Mamadou, K., Baba, SD, Mazellier, P., Legube, B., y Houenou, P. (2005). Dégradation photochimique d'un Fongicide de la famille des Benzimidazoles. *Consejo Asesor Editorial e*, 19 (1), 162-173.
- Triantaphyllou, E. (2000). Multi-criteria decision making methods. *In Multi-criteria decision making methods: A comparative study* (pp. 5-21). Springer, Boston, MA.

- Trovó, A. G., Nogueira, R. F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., Sirtori, C., & Malato, S. (2009). Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water research*, 43(16), 3922-3931.
- United States Environmental Protection Agency. (2002) Prevention, Pesticides and Toxics Substances (7508C) *Thiabendazole and salts*. EPA-738-F-02-002. Disponible en: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-060101_1-May-02.pdf
- United States Environmental Protection Agency. (2015). *Pesticides*. Disponible en: <https://www.epa.gov/pesticide-registration/about-pesticide-registration>
- Universidad Nacional de Costa Rica (UNA). *Manual de Plaguicidas de Centroamérica: Tiabendazol*. FAO 2.011.. Consultado el 28/10/17 en: <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/529-tiabendazol>
- U.S. Geological Survey. (2018). Titanium: Statistics and information. Minerals information. Disponible en: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/>
- Van Der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D., y Vandecasteele, C. (2001). Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*, 193(2), 239-248.
- Verma, H. R. (2007). X-ray fluorescence (XRF) and particle-induced X-ray emission (PIXE). *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and B63Ion-Beam Spectroscopic Techniques*, 1-90.
- Vilar, V. J., Moreira, F. C., Ferreira, A. C., Sousa, M. A., Gonçalves, C., Alpendurada, M. F., y Boaventura, R. A. (2012). Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. *Water research*, 46(15), 4599-4613.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., y Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762-787.
- Wang, Y., Gao, Y., Chen, L., y Zhang, H. (2015). Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today*, 252, 107-112.
- WEF, A. A. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 21st Edition, Washington DC, USA*.
- Wu, Z., Fang, J., Xiang, Y., Shang, C., Li, X., Meng, F., y Yang, X. (2016). Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways. *Water research*, 104, 272-282.

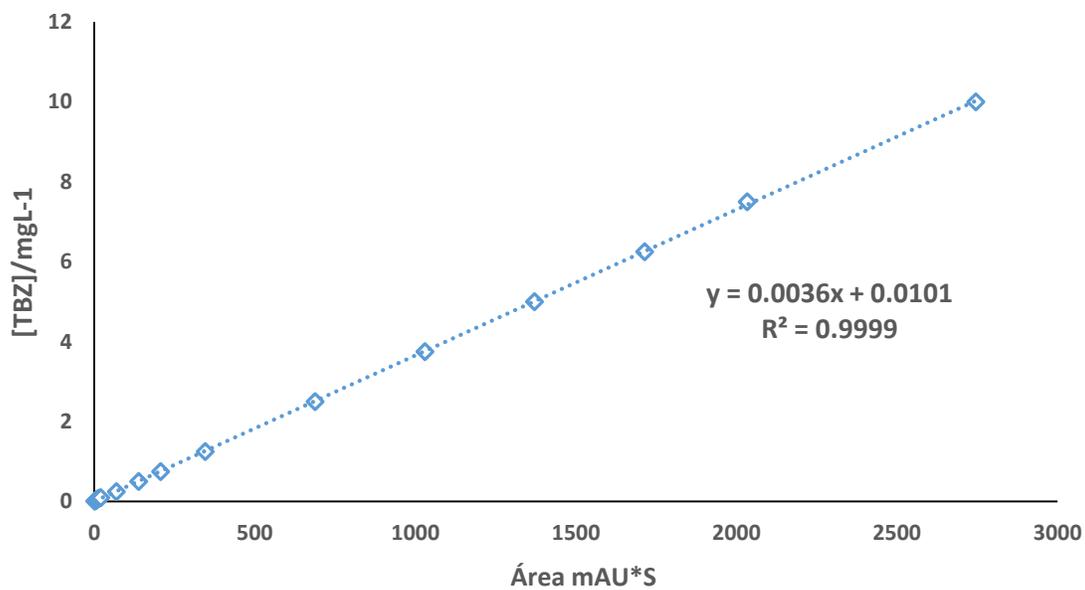
- Xue, Y., Hou, H., y Zhu, S. (2009). Competitive adsorption of copper (II), cadmium (II), lead (II) and zinc (II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 391-401.
- Yuranova, T., Enea, O., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Albers, P., y Kiwi, J. (2004). Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 39-50.
- Yuranova, T., Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D., y Kiwi, J. (2006). Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244(1-2), 160-167.
- Zhang, H., Choi, H. J., Canazo, P., y Huang, C. P. (2009). Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 1306-1312.
- Zhao, Q., Shang, C., Zhang, X., Ding, G., y Yang, X. (2011). Formation of halogenated organic by products during medium-pressure UV and chlorine coexposure of model compounds, NOM and bromide. *Water research*, 45(19), 6545-6554.

ANEXOS

ANEXO A

Curva de calibración para la cuantificación de tiabendazol por HPLC.

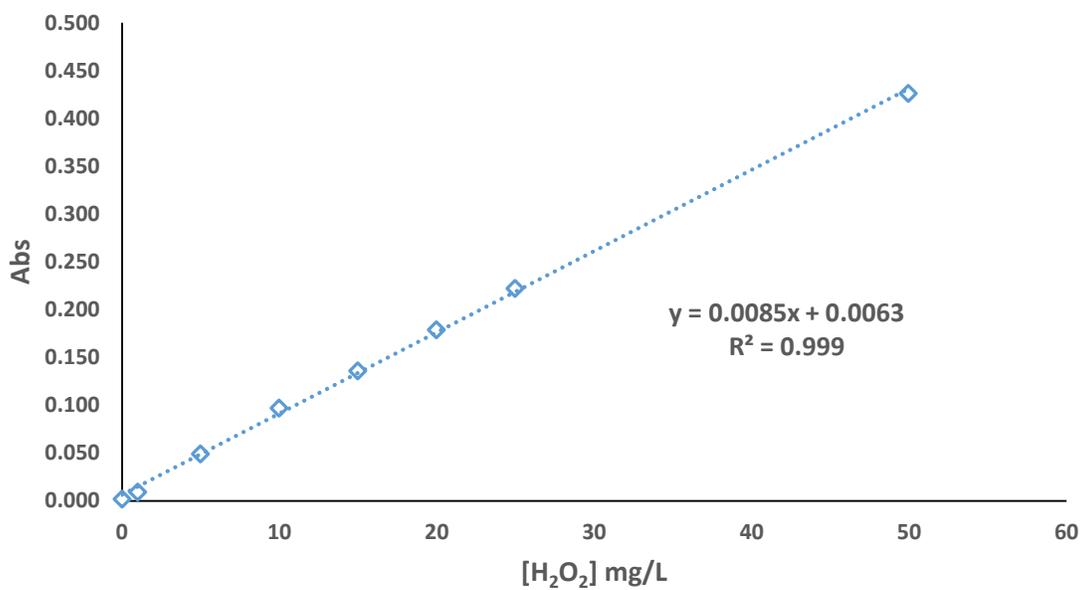
Sistema	[TBZ]/mgL ⁻¹	Área mAU*S
1	0.0125	1.76197
2	0.025	4.25803
3	0.0375	6.39236
4	0.05	7.97657
5	0.0625	11.05645
6	0.075	12.93052
7	0.0875	16.26361
8	0.1	20.09209
9	0.25	68.91
10	0.5	138.52
11	0.75	207.47
12	1.25	345.66
13	2.5	688.33
14	3.75	1029.87
15	5	1371.19
16	6.25	1714.45
17	7.5	2034.57
18	10	2746.68



ANEXO B

Curva de calibración del peróxido de hidrógeno

Sistema	[H ₂ O ₂]/mgL ⁻¹	Absorbancia
1	0.0	0.002
2	1.0	0.009
3	5.0	0.049
4	9.99	0.097
5	14.99	0.136
6	19.98	0.179
7	24.98	0.222
8	49.95	0.426

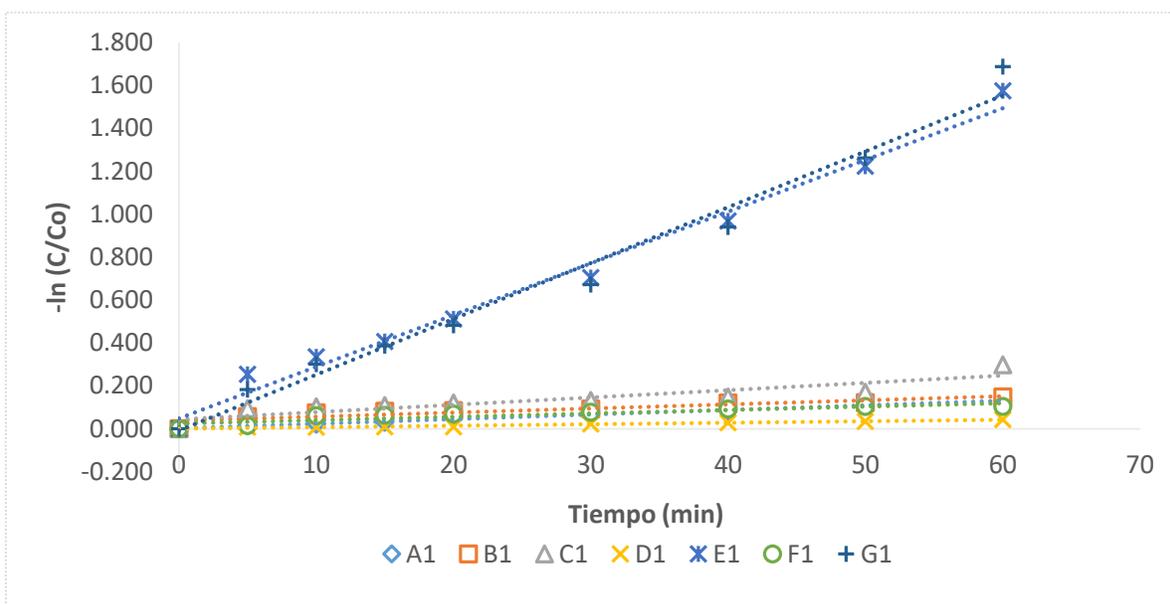


ANEXO C

Cálculo de las constantes cinéticas de pseudo primer orden y tiempo de vida media

A. Cálculo de las constantes cinéticas para las pruebas exploratorias de degradación de TBZ empleando el sistema H₂O₂-MT-LSS

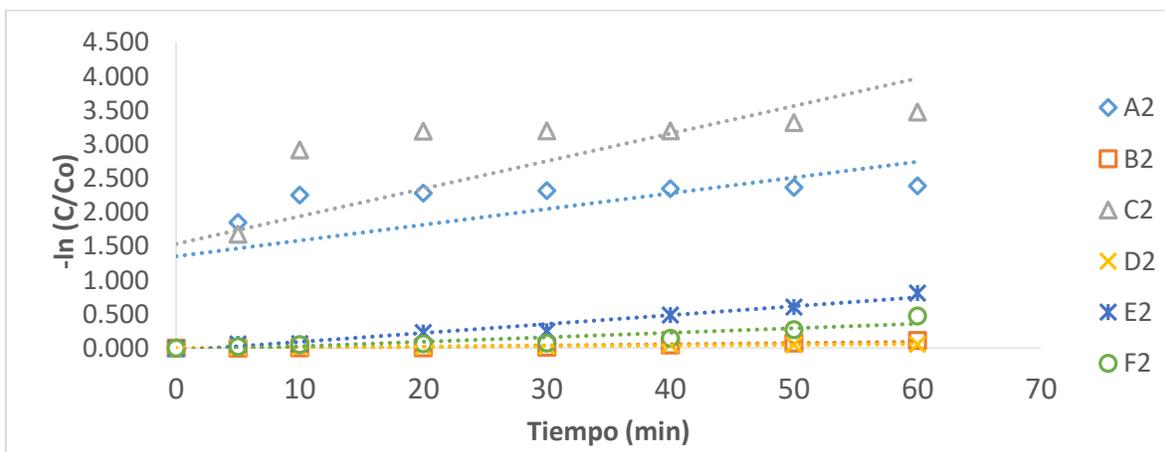
Tiempo	-ln (C/C ₀)						
	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.013	0.055	0.093	0.007	0.253	0.015	0.182
10	0.021	0.074	0.102	0.007	0.335	0.060	0.301
15	0.029	0.080	0.108	0.008	0.405	0.062	0.386
20	0.053	0.084	0.120	0.009	0.511	0.067	0.481
30	0.067	0.091	0.131	0.021	0.704	0.076	0.671
40	0.079	0.119	0.148	0.028	0.967	0.091	0.939
50	0.112	0.121	0.171	0.034	1.223	0.103	1.261
60	0.130	0.148	0.297	0.043	1.575	0.104	1.687



Clave	Condiciones experimentales	K_{aparente} (min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)	R^2
A1	TBZ+LSS	0.0022	322.112	0.9885
B1	TBZ+MT	0.0019	366.966	0.8454
C1	TBZ+MT+LSS	0.0034	203.406	0.8127
D1	TBZ+H ₂ O ₂	0.0007	993.3514	0.9730
E1	TBZ+ H ₂ O ₂ +LSS	0.0241	28.754	0.9873
F1	TBZ+H ₂ O ₂ +MT	0.0016	439.548	0.8202
G1	TBZ+H ₂ O ₂ +MT+LSS	0.0260	26.643	0.9812

B. Cálculo de las constantes cinéticas para las pruebas exploratorias de degradación de TBZ empleando el sistema NaClO -MT-LSS

Tiempo	$-\ln (C/C_0)$					
	A2	B2	C2	D2	E2	F2
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	1.850	0.001	1.678	0.012	0.060	0.026
10	2.253	0.007	2.919	0.013	0.068	0.052
20	2.281	0.008	3.196	0.021	0.231	0.068
30	2.319	0.013	3.199	0.023	0.248	0.078
40	2.345	0.049	3.201	0.052	0.489	0.145
50	2.367	0.074	3.323	0.053	0.603	0.271
60	2.387	0.112	3.473	0.057	0.809	0.475



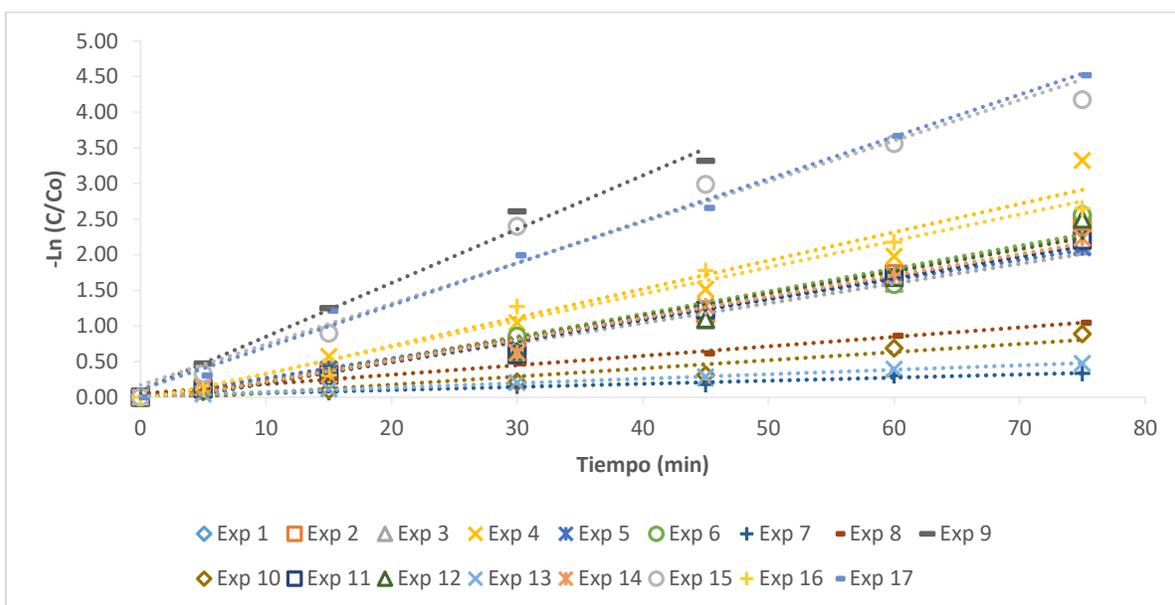
Clave	Condiciones experimentales	$K_{aparente} (min^{-1})$	$T_{1/2} (min)$	R^2
A2	TBZ+NaClO+MT+LSS	0.2253	3.0760	0.8790
B2	TBZ+NaClO+MT	0.0018	391.9909	0.8676
C2	TBZ+NaClO+LSS	0.2919	2.3739	0.9926
D2	TBZ+NaClO	0.0010	716.1569	0.9298
E2	TBZ+MT+LSS	0.0131	52.8639	0.9689
F2	TBZ +MT	0.0066	104.4507	0.8257

C. Cálculo de las constantes cinéticas para las pruebas experimentales del DCC para la degradación de TBZ empleando el sistema H₂O₂-MT-LSS

Tiempo	-ln (C/C₀)					
	1 0,0,0	2 0,0,0	3 0,0,0	4 +α,0,0	5 0,-α,0	6 0,+α,0
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.172	0.131	0.144	0.215	0.160	0.093
15	0.385	0.368	0.328	0.569	0.395	0.288
30	0.769	0.741	0.632	1.044	0.776	0.854
45	1.163	1.166	1.081	1.515	1.232	1.201
60	1.647	1.736	1.596	1.978	1.634	1.579
75	2.231	2.449	2.123	3.324	2.098	2.560

Tiempo	-ln (C/C₀)					
	7 -α,0,0	8 0,0,+ α	9 0,0,- α	10 -1,1,1	11 1,-1,1	12 1,1,1
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.062	0.194	0.474	0.080	0.108	0.154
15	0.064	0.218	1.248	0.096	0.309	0.339
30	0.154	0.476	2.606	0.212	0.591	0.636
45	0.178	0.615	3.316	0.309	1.220	1.094
60	0.304	0.862		0.688	1.678	1.682
75	0.334	1.042		0.889	2.201	2.493

Tiempo	$-\ln(C/C_0)$				
	13 -1,-1,1	14 -1,-1,-1	15 1,-1,-1	16 -1,1,-1	17 1,1,-1
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.043	0.128	0.327	0.105	0.303
15	0.113	0.315	0.896	0.308	1.213
30	0.203	0.621	2.398	1.272	1.993
45	0.284	1.283	2.985	1.774	2.657
60	0.390	1.709	3.560	2.174	3.666
75	0.472	2.231	4.173	2.649	4.518



Exp	Matriz Codificada	$K_{aparente} (min^{-1})$	$T_{1/2} (min)$	R^2
1	0,0,0	0.0287	24.1425	0.9921
2	0,0,0	0.0314	22.0601	0.9822
3	0,0,0	0.0277	25.0018	0.9868
4	+ α ,0,0	0.0399	17.3862	0.9569
5	0,- α ,0	0.0277	25.0447	0.9988
6	0,+ α ,0	0.0320	21.6328	0.9682
7	- α ,0,0	0.0044	158.6097	0.9676

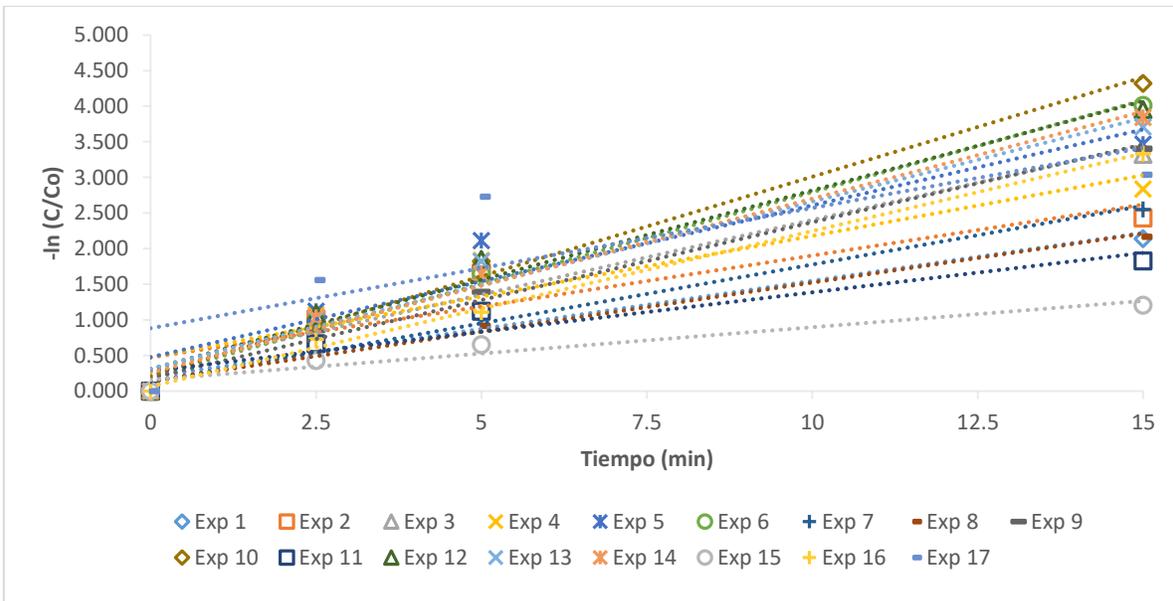
8	0,0,+ α	0.0132	52.3112	0.9867
9	0,0,- α	0.0754	9.1939	0.9872
10	-1,1,1	0.0114	60.6134	0.9288
11	1,-1,1	0.0295	23.4876	0.9859
12	1,1,1	0.0314	22.0969	0.9644
13	-1,-1,1	0.0062	111.3056	0.9982
14	-1,-1,-1	0.0300	23.1385	0.9873
15	1,-1,-1	0.0572	12.1249	0.9714
16	-1,1,-1	0.0372	18.6339	0.9829
17	1,1,-1	0.0591	11.7186	0.9944

D. Cálculo de las constantes cinéticas para las pruebas experimentales del DCC para la degradación de TBZ empleando el sistema NaClO-MT-LSS

Tiempo	-ln (C/C₀)					
	1	2	3	4	5	6
	1,-1,1	1,1,-1	0,0,0	-1,-1,-1	-1,1,-1	0,0,0
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.5	0.609	1.015	0.944	1.070	1.123	0.987
5	1.078	1.662	1.668	1.834	2.112	1.653
15	2.141	2.428	3.325	2.836	3.466	4.012
30	2.592	2.608	3.599	3.302	3.705	4.564
45	2.829	2.935	3.576	3.420	3.743	4.609
60	3.075	2.875	3.627	3.443	3.844	4.758
75	3.554	3.006	3.980	3.879	3.865	4.859

Tiempo	-ln (C/C₀)					
	7	8	9	10	11	12
	-1,-1,1	-1,1,1	1,1,1	1,-1,-1	+α,0,0	0,0,0
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.5	0.588	0.594	0.863	1.008	0.663	1.085
5	1.075	0.915	1.391	1.822	1.122	1.848
15	2.552	2.167	3.402	4.320	1.828	3.952

30	3.048	2.778	3.684	4.563	2.395	4.466	
45	3.163	2.841	3.943	4.581	2.396	4.530	
60	3.367	2.852	4.004	4.755	2.802	4.547	
75	3.729	3.425	4.307	4.748	2.809	4.612	
Tiempo	-ln (C/C₀)						
	13	14	15	16	17		
	0,-α,0	0,+α,0	-α,0,0	0,0,+ α	0,0,- α		
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
2.5	1.014	1.035	0.430	0.728	1.558		
5	1.823	1.649	0.652	1.106	2.728		
15	3.706	3.840	1.208	3.333	3.038		
30	3.361	4.275	1.289	4.455	3.268		
45	3.522	3.937	1.379	4.662	3.503		
60	3.933	4.201	1.386	4.940	3.615		
75	4.090	4.354	1.411	5.042	3.687		

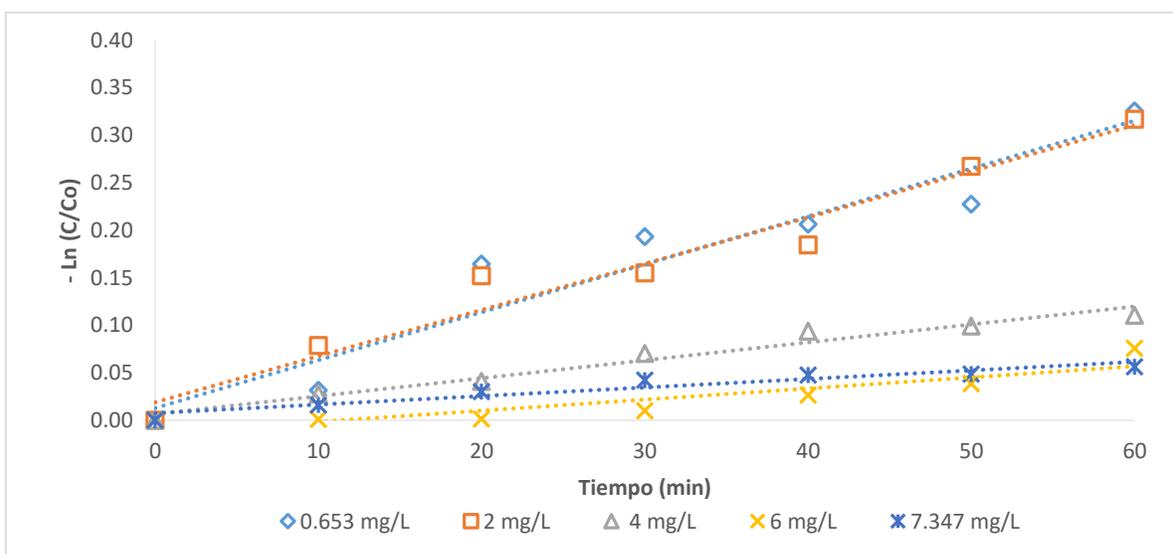


Exp	<i>Matriz Codificada</i>	$K_{aparente} (min^{-1})$	$T_{1/2} (min)$	R^2
1	1,-1,1	0.216	3.215	0.994
2	1,1,-1	0.332	2.084	0.984
3	0,0,0	0.334	2.077	0.994
4	-1,-1,-1	0.367	1.890	0.991
5	-1,1,-1	0.422	1.641	0.999
6	0,0,0,	0.331	2.096	0.988
7	-1,-1,1	0.215	3.225	0.997
8	-1,1,1	0.183	3.786	0.971
9	1,1,1	0.278	2.490	0.981
10	1,-1,-1	0.364	1.901	0.996
11	+ α ,0,0	0.224	3.087	0.989
12	0,0,0	0.370	1.875	0.990
13	0,- α ,0	0.365	1.901	0.996
14	0,+ α ,0	0.330	2.101	0.979
15	- α ,0,0	0.130	5.316	0.967
16	0,0,+ α	0.221	3.132	0.968
17	0,0,- α	0.546	1.270	0.993

E. Cálculo de las constantes cinéticas para las pruebas experimentales de fotólisis para las cinco concentraciones diferentes de TBZ.

Tiempo (min)	-Ln (C/C₀)				
	[TBZ] ₀ = 0.653 mg ^{-L}	[TBZ] ₀ = 2 mg ^{-L}	[TBZ] ₀ = 4 mg ^{-L}	[TBZ] ₀ = 6 mg ^{-L}	[TBZ] ₀ = 7.347 mg ^{-L}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.031	0.079	0.027	0.001	0.016
20	0.164	0.152	0.041	0.001	0.030
30	0.193	0.155	0.070	0.010	0.042
40	0.207	0.185	0.094	0.026	0.048
50	0.228	0.267	0.099	0.039	0.049
60	0.326	0.317	0.111	0.076	0.056

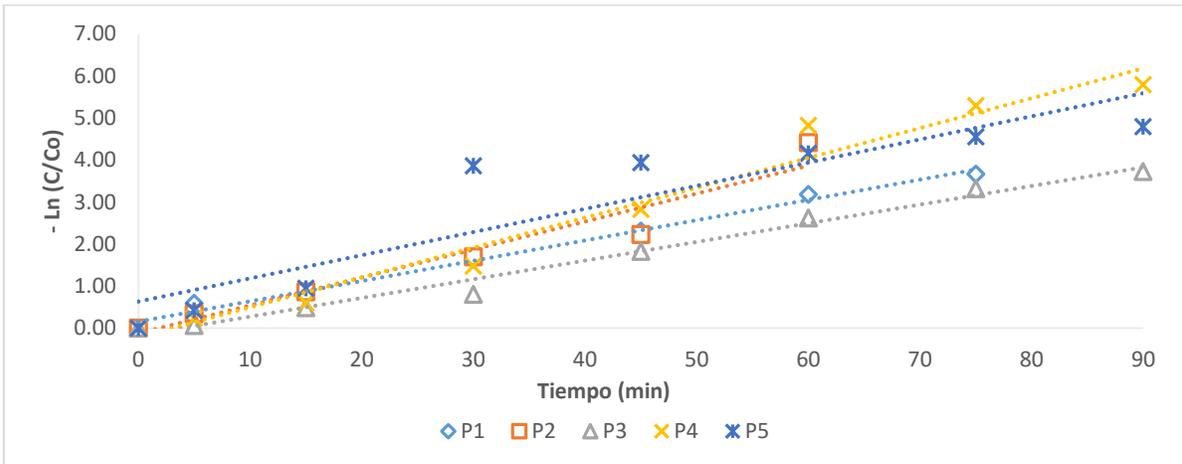
[TBZ] ₀	$K_{aparente} (min^{-1})$	$T_{1/2} (min)$	R^2
0.653 mg/L	0.0050	137.169	0.9202
2 mg/L	0.0049	142.561	0.9598
4 mg/L	0.0019	367.216	0.9673
6 mg/L	0.0012	592.329	0.8193
7.347 mg/L	0.0009	772.036	0.9178



F. Cálculo de las constantes cinéticas para las pruebas experimentales de las condiciones óptimas para las cinco concentraciones diferentes de TBZ utilizando el sistema H_2O_2 -MT-LSS.

Tiempo (min)	$-\ln(C/C_0)$				
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
	TBZ = 0.65 mg ^{-L} H ₂ O ₂ = 12 mg ^{-L} MT: 5360 mg ^{-L}	TBZ = 2 mg ^{-L} H ₂ O ₂ = 21 mg ^{-L} MT: 7130 mg ^{-L}	TBZ = 4 mg ^{-L} H ₂ O ₂ = 30.5 mg ^{-L} MT: 7346 mg ^{-L}	TBZ = 6 mg ^{-L} H ₂ O ₂ = 43 mg ^{-L} MT: 7346 mg ^{-L}	TBZ = 7.35 mg ^{-L} H ₂ O ₂ = 49 mg ^{-L} MT: 7346 mg ^{-L}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.593	0.341	0.059	0.236	0.427
15	0.785	0.867	0.482	0.598	0.950
30	1.636	1.698	0.805	1.480	3.862
45	2.307	2.224	1.823	2.826	3.938

60	3.177	4.418	2.623	4.821	4.156
75	3.668	-	3.319	5.294	4.554
90	-	-	3.729	5.791	4.790

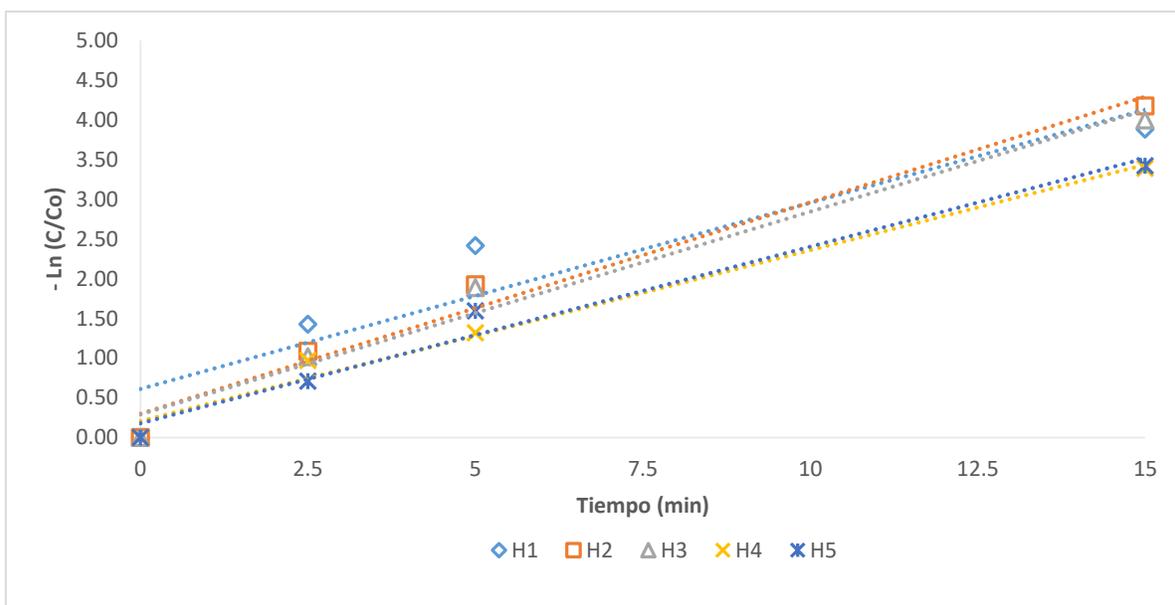


Clave	$K_{aparente} (min^{-1})$	$T_{1/2} (min)$	R^2
P₁	0.0482	14.365	0.991
P₂	0.0665	10.428	0.940
P₃	0.0456	15.212	0.981
P₄	0.0757	9.151	0.971
P₅	0.0646	10.734	0.908

G. Cálculo de las constantes cinéticas para las pruebas experimentales de las condiciones óptimas para las cinco concentraciones diferentes de TBZ utilizando el sistema NaClO-MT-LSS.

Tiempo (min)	-Ln (C/C₀)				
	H₁	H₂	H₃	H₄	H₅
	TBZ: 0.65 mg ^{-L} NaClO: 35 mg ^{-L} MT: 1000 mg ^{-L}	TBZ: 2 mg ^{-L} NaClO: 43mg ^{-L} MT: 1000 mg ^{-L}	TBZ: 4 mg ^{-L} NaClO: 52 mg ^{-L} MT: 1000 mg ^{-L}	TBZ: 6 mg ^{-L} NaClO: 70 mg ^{-L} MT: 1000 mg ^{-L}	TBZ: 7.35 mg ^{-L} NaClO: 75 mg ^{-L} MT: 1000 mg ^{-L}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	1.427	1.086	1.016	0.968	0.710

15	2.416	1.923	1.888	1.318	1.595
30	3.883	4.175	3.998	3.390	3.422
45	3.950	4.251	4.280	4.170	3.828
60	4.128	4.330	4.580	4.497	4.274
75	4.248	4.434	4.985	4.747	4.352
90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000



Clave	$K_{aparente} (min^{-1})$	$T_{1/2} (min)$	R^2
H1	0.2347	2.953	0.890
H2	0.2664	2.602	0.978
H3	0.2554	2.713	0.976
H4	0.2154	3.217	0.984
H5	0.226	3.114	0.980

ANEXO D

Evaluación de toxicidad: Protocolo para el uso de LUMISTox

Test de toxicidad en bacterias luminosas conforme a DIN-EN-ISO-11348

Método: La unidad de medida utilizada es la luminiscencia del microorganismo de *Vibrio Fischeri* NRRL B-11177. Se evaluó la inhibición de la emisión de luz de la muestra, en comparación con la solución de control no inhibida. El grado de la inhibición indica la toxicidad de la muestra.

Rango de medida: 0 – 100 % inhibición			
<i>Parámetros determinables con este test:</i>			
Porcentaje de inhibición: Inhibición de la luminiscencia de la muestra después de compararla con una solución de control (blanco)	Valor G_L (según DIN-EN-ISO 11348: valor LID): Recíproco del primer factor de dilución de la muestra que represente una inhibición inferior al 20%.	EC_{xx}: Concentración de una muestra que presenta una inhibición de exactamente xx% (P. ej., el valor EC_{50} : concentración de la muestra que provoca la inhibición de la emisión de luz del 50%)	Valores TU: (“Toxicity units”, según definición de la Agencia de Protección del Medio Ambiente en los EEUU, U.S. EPA): 100 dividido por el valor EC_{50} .

Condiciones de la muestra a analizar:

Muestra: <ul style="list-style-type: none"> ▪ pH 6 – 8 ▪ Conductividad 35 mS/cm 	Bacteria: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Modelo 491 	Estándar: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Dicromato de potasio con concentración conocida ▪ Zinc
---	--	---

Soluciones: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Solución salina de NaCl 0.2% ▪ Solución de reacción LCX047 ▪ Solución de tres sales LCX048 ▪ NaCl (ajustar conductividad) ▪ NaOH y/o H₂SO₄ (ajustar pH) 	Material: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Pipeta de 5 mL y puntas ▪ Pipeta de 1 mL y puntas ▪ 30 viales de reacción por bloque ▪ 1 tubo de reacción
---	--

Inicio del equipo

- a) Encendido del LUMIStox 300 y el LUMIStherm y la computadora.
- b) Introduzca el disquete de sistema en el LUMIStox 300.
- c) Realizar la vinculación del equipo con la computadora. Revisar el apartado de vinculación computadora-equipo.
- d) Espere a que termine el periodo de calentamiento (30 minutos)
- e) En el periodo de calentamiento:
 - i. Seleccione el test de bacterias luminosas y prepare las bacterias según el procedimiento de trabajo.
 - ii. Salinice la muestra y compruebe el valor de pH.

Paso 1: Reactivación de la bacteria liofilizada:

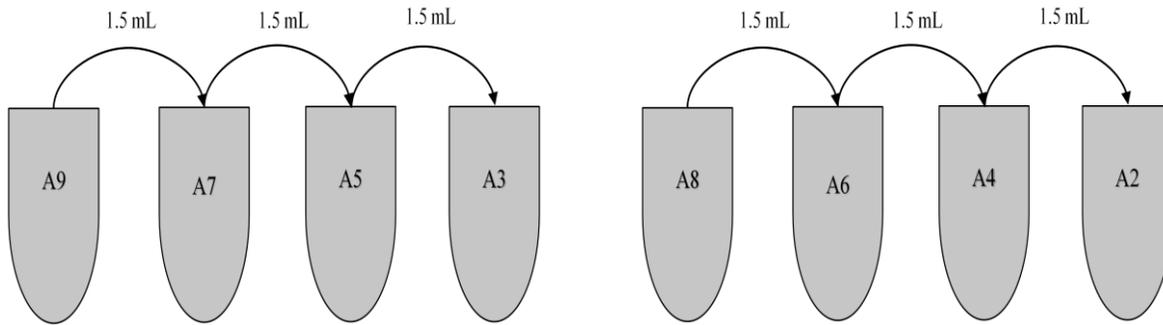
1. Retirar el vial que contiene la muestra del congelador, sólo hasta el momento en que se realizará la medición, dejar reposar hasta alcanzar una temperatura de 15°C
2. Retire la “BioFix® Lumi Solución Reactivante LCX047” del congelador, y ajuste la temperatura para 15°C.
3. Agregue 1 mL “BioFix® Lumi Solución Reactivante LCX047” al BioFix® Lumi bacterias luminiscentes deshidratadas y agitar vigorosamente
4. Luego, coloque inmediatamente el tubo con las bacterias resuspendidas en refrigeración por 15 min exactamente. A partir de éste momento las bacterias sólo pueden ser usadas durante las próximas 4 hrs.

Paso 2: Preparación de la incubadora y las muestras:

1. Estabilizar la incubadora a una temperatura de -15°C.
2. Una vez estabilizada colocar 30 cubetas para una corrida completa en las filas A, B, C (las cuales tienen columnas del 1 al 10)
3. Preparar las diluciones siguientes en los viales de la fila A:

Reactivo/Prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Muestra a analizar	0	1.5 A4	1.5 A5	1.5 A6	1.5 A7	1.5 A8	1.5 A9	1.5	2	1.5	A
NaCl (sol 2%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	0	

Utilizar una punta para cada tipo de solución, A1 es el blanco.



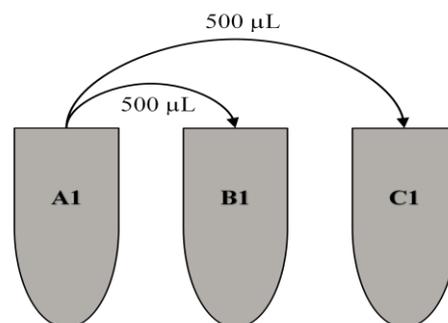
4. Adicionar 0.5 mL de la solución de NaCl al 2% a las 20 cubetas de las filas B y C.

Paso 3: Preparación de la suspensión de la bacteria:

1. En el vial de reacción, agregar 12.5 mL de la Solución de tres sales LCX048, con su respectiva punta.
2. Vierta 0,25 mL (con la pipeta de volumen fijo) de la suspensión de bacterias luminiscentes reactivadas en el vial de reacción, para obtener un volumen final de 12.75 mL.
3. Tapar y agitar vigorosamente, evitar el contacto de la mano con la solución.
4. Luego colocar en la incubadora, ajuste la temperatura de las muestras para +15°C, durante 15 min.

A. Realización de la primera medición a los 5 minutos de programación:

- a) Si se requiere, conectar la corrección de color automática.
- b) Agregar 0.5 mL (con la micropipeta de 500 μ L) del tubo de reacción (preparado en el paso 7) a todas las cubetas del 10 al 1 de las filas B y C (realizar este procedimiento con una sola punta).
- c) Se coloca en el equipo de medición el vial B1.
- d) Se presiona en el equipo de medida y como está vinculado al software este empezará a indicar las celdas que hay que introducir.
- e) Se recomienda que tomar 500 μ L de A1 y transferirlos a B1.



- f) Cuando se mida C1, inmediatamente después se adicionan 500 μ L de A1.
- g) Continuar con la misma mecánica hasta A10.

Nota: Emplear una punta para cada tipo de dilución.

B. Realización de la segunda medición a los 15 minutos de programación:

- a) Colocar B1 en el equipo y medir cuando el software lo indique.
- b) Colocar C1 en el equipo y medir cuando el software lo indique.
- c) Repetir los dos pasos anteriores con B2 a B10 y C2 a C10.

C. Realización de la tercera medición a los 30 minutos de programación:

- a) Esperar a que el software solicite las muestras nuevamente, hay que introducir en el equipo desde B1 y C1, hasta B10 y C10.
- b) Al terminar las mediciones, se detiene el software y el equipo. Se puede cerrar la pantalla. (Verificar el apartado de obtención de datos).

Vinculación de la computadora y el equipo

- i. Buscar en la computadora Administrador de equipos.
- ii. Click en administrador de dispositivos.
- iii. Click en puertos (COM y LAN).
- iv. Buscar el que está conectado con radioshark USB to serial cable (COM#) y anotar que puerto es.
- v. En el software seleccionar lo siguiente file>>application Set up>>serial interface.
- vi. Aparecen los puertos del 1 al 10 hay que seleccionar el que está conectado.
- vii. Debe aparecer en la pantalla derecha a izquierda de arriba abajo 8, 1, 9600, nada y nada y presionar Save.
- viii. Dentro del software seleccionar options>>interface protocol>>conectar
- ix. El equipo ya encendido se le busca vincular con el software seleccionando en el menú del equipo la opción Lsoft (al final del menú) (aparecerá ref. de control es un autoajuste que realiza el fotómetro internamente).
- x. Solicitará la opción de corrección de color (dependiendo de la muestra se coloca sí o no).
- xi. Aparecerá la pantalla de vinculación en la computadora, en la que se indicarán los valores a los que se está ajustando el equipo. (en unidades relativas de luz) (la izquierda es sin corrección y la derecha es con corrección) (son valores relativos)
Nota: Esta pantalla no se debe cerrar para asegurar que el equipo funciona adecuadamente.
- xii. En el software seleccionar “nueva medición”.
- xiii. Llenar los siguientes datos.
 - a. Usuario

- b. Nombre de la muestra
 - c. Cuantas muestras
 - d. Cuantos bloques
 - e. Con corrección de color o sin (Es muy importante seleccionar esta opción y que coincida con lo indicado en el equipo, si esto no se realiza aparece una pantalla de error, complicando la prueba ya que se desfasan los tiempos).
 - f. Si la muestra es un estándar o no.
 - g. Los tiempos de las pruebas Tiempo 1=5min Tiempo 2= 15 min Tiempo 3= 30 min. **Seleccionar next.**
- xiv. Aparece una nueva pantalla
- a. Nombre de la muestra.
 - b. Cuantas diluciones se van a realizar (9 muestras) <El equipo mide 9 muestras + un blanco>
 - c. Seleccionar DIN (tiene que ver con el orden de la más diluida a la más concentrada).
 - d. Si es una muestra siempre se selecciona como un 100 %, ya que no se conoce la concentración, solo en el caso de un estándar de concentración conocida de colocaría dicha concentración en mg/L. **Seleccionar start.**
- xv. El software pedirá que se seleccione Lsoft en el equipo>> corrección de color.
- xvi. Aparece de inmediato la pantalla de inicio de mediciones y cuenta el tiempo.

Obtención de datos

- 1) Al finalizar la prueba, se puede cerrar la ventana de la prueba o se puede dejar abierta hasta confirmar que se guardó la información.
- 2) Se entra a la carpeta de archivos guardados, seleccionar el archivo que se desea revisar.
- 3) Seleccionar Calcular EC y despliega los datos, si se desea obtener el grafico de toxicidad **seleccionar chard.**

ANEXO E

Prefactibilidad Económica: Cotización y estimación de costos

Tipo de cambio; 1 USD = 19.45 MXN al septiembre 2019.

Para la estimación del costo de los oxidantes por MNX/kg se realizaron cotizaciones con diferentes proveedores y se consideró el promedio de estos para hacer la MDM.

Cotización del precio de Peróxido de Hidrógeno al 30%		
Proveedor	Precio (USD/kg)	Precio (MXN/kg)
Cooperativo Químico Global S.A de C.V	4.78	92.971
D'Grosa Industrial	4.55	88.478
Manuchar Internacional S.A de C.V	3.97	77.217
Realyts	5.42	105.419
Quimnea	5.89	11.561
<i>Promedio</i>	4.922	95.733

Cotización del precio de Hipoclorito de sodio al 5.25%		
Proveedor	Precio (USD/kg)	Precio (MXN/kg)
Prolimp	0.64	12.448
Manuchar International S.A de C.V	0.75	14.588
Grupo AIEn	0.62	12.059
AISLINN	0.82	15.949
ECOLIIMX	0.69	13.421
<i>Promedio</i>	0.704	13.693

Para la estimación del costo de la MT por MNX/kg se tomó en cuenta el transporte, la molienda y el tamizado, se cotizó el servicio con diferentes proveedores y el promedio de estos precios fue tomado para hacer la MDM.

El transporte considera el precio en MXN por tonelada por kilómetro, desde Pluma Hidalgo, Oaxaca hasta CDMX, siendo un total de 672 km.

Cotización del transporte de la MT (Oaxaca-CDMX)	
Empresa	Precio (MXN/ton-km)
TIBA México	5,400
Instituto Mexicano del Transporte	5,600
Grupo Omega	4,500
Transportes Fema	5,200
Travisa	4,600
<i>Promedio</i>	5,060

Cotización de la molienda y tamizado de la MT	
Empresa	Precio (MXN/ton)
QR Minerales S.A de C.V	1,386.112
CA & FER Industriesgruppe	1,449.983
Yadesa	1,329.152
INDEMEX	1,223.658
Minerales y Triturados del Norte	1,124.281
<i>Promedio</i>	1,302.637

Por lo que el costo de la MT sería de:

Transporte + Molienda y Tamizado = Costo de la MT

$$5060 \frac{MXN}{ton - km} + 1302.637 \frac{MXN}{ton} = \$6,362.637 \frac{MXN}{ton}$$

$$6,362.637 \frac{MXN}{ton} \times \frac{1 ton}{1000 kg} = \$6.363 \frac{MXN}{kg}$$

Estimación de los costos totales de los sistemas evaluados

Costos totales para las dosis mínimas de los sistemas:

$$H_2O_2 - MT - LSS \rightarrow 1.149 \frac{MXN}{m^3} H_2O_2 + 34.104 \frac{MXN}{m^3} MT = \$35.25 \frac{MXN}{m^3}$$

$$10,063.4 \frac{MXN}{año} H_2O_2 + 298,748.7 \frac{MXN}{m^3} MT = \$308,812.16 \frac{MXN}{año}$$

$$\mathbf{NaClO - MT - LSS} \rightarrow 0.479 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{NaClO} + 6.363 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{MT} = \mathbf{\$6.84} \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3}$$

$$4,198.21 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{año}} \mathbf{NaClO} + 55,736.70 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{MT} = \mathbf{\$59,934.91} \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{año}}$$

Costos totales para las dosis máximas de los sistemas:

$$\mathbf{H_2O_2 - MT - LSS} \rightarrow 4.691 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{H_2O_2} + 46.744 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{MT} = \mathbf{\$51.43} \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3}$$

$$41,092.39 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{año}} \mathbf{H_2O_2} + 409,475.25 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{MT} = \mathbf{\$450,567.64} \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{año}}$$

$$\mathbf{NaClO - MT - LSS} \rightarrow 1.027 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{NaClO} + 6.363 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{MT} = \mathbf{\$7.39} \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3}$$

$$8,996.17 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{año}} \mathbf{H_2O_2} + 55,736.70 \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{m}^3} \mathbf{MT} = \mathbf{\$64,732.87} \frac{\mathbf{MXN}}{\mathbf{año}}$$

ANEXO F

Reactores de recolección solar

Los sistemas de aprovechamiento de la radiación solar, o también llamados colectores solares, normalmente se han clasificado de acuerdo con su grado de concentración alcanzado con ellos. Hay una relación de concentración geométrica (C_g) la cual consiste en la relación del área de intercepción/entrada (A_{ent}), entre el área de absorción/salida (A_{sal}) que es el área del reactor que recibe la radiación solar concentrada, ya sea que esté completamente iluminada o no, y puede ser definida de la siguiente manera (Echeverría, 2011):

$$C_g = \frac{A_{ent}}{A_{sal}} = \frac{\text{Área de apertura/entrada}}{\text{Área de absorción/salida}} \quad (Ec 1.6)$$

Esta relación (C_h) influye de manera directa en la temperatura del sistema; si el C_g de un reactor es mayor, la temperatura que alcance también lo será y de acuerdo con este criterio, los colectores se clasifican por la temperatura que pueden alcanzarse en tres tipos (Malato *et al.*, 2007):

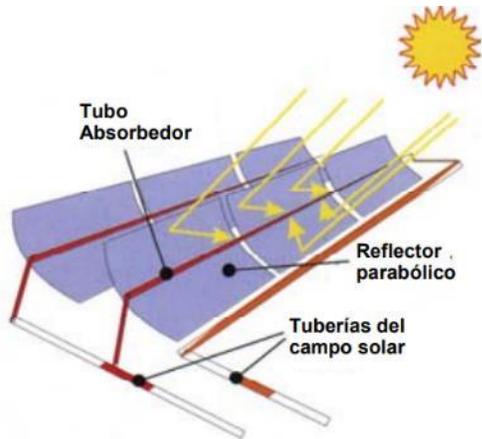
- **Sin concentración ($C_g=1$)** o baja temperatura, son aquellos que típicamente alcanzan hasta los 150°C, son estáticos y no realizan seguimiento de la trayectoria solar. Entre ellos se destacan los de placa plana, que suelen estar montados sobre una plataforma inclinada y orientados hacia el Ecuador (figura 1.3).

Este tipo de colectores que no concentran *imagen* tienen usualmente un área de absorción (llamada área de la imagen o área de zona focal) cercana al área de intercepción. Tienen la ventaja de acumular la concentración de la energía solar sin el uso de un sistema de seguimiento, lo cual disminuye su costo.



Reactores solares sin concentración solar; Captador solar estático de placa inclinada, PSA, Almería (Izquierda); Prototipo de captador tubular, NREL, USA (Derecha) (Blanco, 2003)

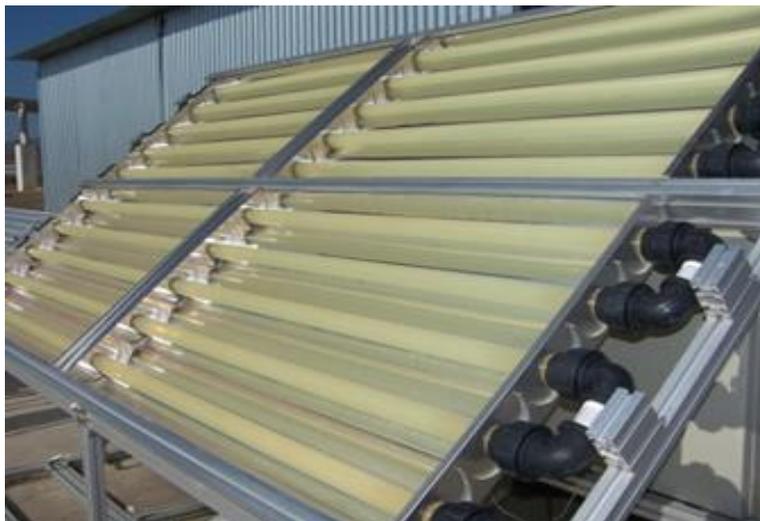
- **Concentración media** o media temperatura, este tipo de colectores permiten alcanzar temperaturas desde 150 hasta 400°C, tienen un sistema de seguimiento solar, en uno o dos ejes, con el que es posible concentrar la radiación incidente entre 5 y 50 veces. Hay tres tipos de colectores que destacan, que son los cilindros parabólicos, los holográficos y los concentradores parabólicos compuestos (CPC). Los primeros recogen la radiación en un tubo situado en el foco de una parábola en la sección transversal (Figura 1.4). Los segundos, también llamados espejos de Fresnel, utilizan un sistema de lentes que desvían los rayos solares para concentrarlo en un foco lineal (Figura 1.5). Y los terceros, son colectores fijos y con absorbedores tubulares, tienen una sección de superficie reflectante, son una combinación entre concentradores parabólicos y un sistema plano estático (Figura 1.6).



Reactor de concentración media; Concentrador cilindro parabólico (CCP) (Blanco, 2003)



Reactor de concentración media; Concentrador lineal de espejos de Fresnel (UAI, 2019).



Reactor de concentración media; Concentrador Parabólico Compuesto (CPC) (Blanco, 2003)

- **Concentración alta ($C_g > 1$)** o alta temperatura, alcanza temperaturas por encima de 400°C. Estos emplean paraboloides de seguimiento solar de alta calidad óptica y consiguen concentrar la radiación captada entre 100 y 1000 veces sobre un foco puntual. En este grupo se encuentran los de disco parabólico (Figura X), los hornos solares y el sistema de heliostatos con torre central.



Reactor de concentración alta; Concentrador de disco parabólico (SitioSolar, 2019)

Un concentrador de radiación usualmente tiene una superficie reflectante cóncava y que focaliza la radiación incidente en un área pequeña, incrementando el flux radiactivo (irradiancia por unidad de área, expresada como W/m^2).

Para el diseño de un fotorreactor se debe tomar en cuenta una serie de parámetros relacionados con el reactor y la superficie reflectante (Fernández *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2007):

➤ **Reactor:**

- Materiales que permitan la exposición de la radiación UV al fluido en su interior, por ejemplo: cuarzo, vidrio de sílice o vidrio borosilicato.
- Tuberías y conectores resistentes a los contaminantes originales a los subproductos y a los intermediarios en la reacción.
- Materiales resistentes a la degradación por la intemperie o intemperismo.

- Materiales con resistencia y estabilidad química y ante cambios de pH y de temperatura.
- **Superficie reflectante:**
 - Materiales reflectantes, con alta reflectividad (radiación reflejada/radiación incidente) en la zona del espectro solar UV. El aluminio o alguna de sus aleaciones, por ejemplo.
 - Resistencia del material reflectante a la radiación solar y a la intemperie.

Entre las decisiones más importantes que se deben de tomar en cuenta para el diseño de un reactor es si será un sistema de concentración o sin concentración (Blanco, 2003; Fernández *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2007).

ANEXO G

Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos (DDE) es la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, mediante la planeación y realización de un conjunto de pruebas experimentales (Gutiérrez y De la Vara, 2008). Esta aplicación se ha ido consolidando como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten entender mejor el comportamiento del proceso (Tan *et al.*, 2008; Islam *et al.*, 2009).

El sistema experimental tradicional permitía estudiar sólo un factor a la vez, por lo que se requería de muchos experimentos y largos tiempos de experimentación, siendo también deficiente la manera de encontrar un óptimo certero, debido a que no se estudiaban las interacciones entre factores que describían al proceso (Gutiérrez y De la Vara, 2008; Islam *et al.*, 2009). Empleando la metodología de un DDE se puede reducir el número de experimentos necesarios, así como estudiar el efecto de las interacciones entre los factores involucrados sobre una variable de respuesta, al obtener un modelo estadístico que describe el comportamiento de la variable de respuesta, aminorar el tiempo de la realización experimental global, disminuir los costos y los recursos materiales (Azargohar y Dalai, 2005; Gutiérrez y de la Vara, 2008; Tan *et al.*, 2008; Islam *et al.*, 2009).

La variable de respuesta permite conocer el efecto o los resultados de cada prueba experimental; por lo tanto, pueden ser variables de respuesta las características de la calidad de un producto y/o variables que miden el desempeño de un proceso, siendo objetivo de muchos estudios experimentales el encontrar la forma de mejorar u optimizar la variable de respuesta (Gutiérrez y de la Vara, 2008). Los factores de diseño son las variables que se estudian en el experimento, en relación a cómo influyen o afectan a la variable de respuesta, por lo que debe considerarse aquellos que puedan ser controlables durante la experimentación (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Los métodos estadísticos como los del tipo de Superficies de Respuestas (MSR) ayudan, mediante el uso de metodologías de regresión, a seleccionar los factores más importantes dentro de un proceso (Myers y Montgomery, 2002; Bezzerra *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2010). La MSR es capaz de determinar las mejores condiciones operativas en referencia a la dosis

de reactivos, tiempo de reacción, tipo de catalizador, concentración del contaminante, pH, etc. (Myers y Montgomery, 2002; Sakkas *et al.*, 2010).

Se debe destacar que la dosificación eficiente de los reactivos ha sido poco estudiada (Monteagudo *et al.*, 2009). Sin embargo, el consumo de reactivos presenta la limitante más importante relacionada con la aplicación de procesos de oxidación avanzada a nivel industrial (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007). Debido a la elevada reactividad de los radicales HO*, se podría pensar que la inyección discontinua de reactivos limitaría las reacciones indeseables (Ec. 2.8 y 2.9) (Monteagudo *et al.*, 2009).

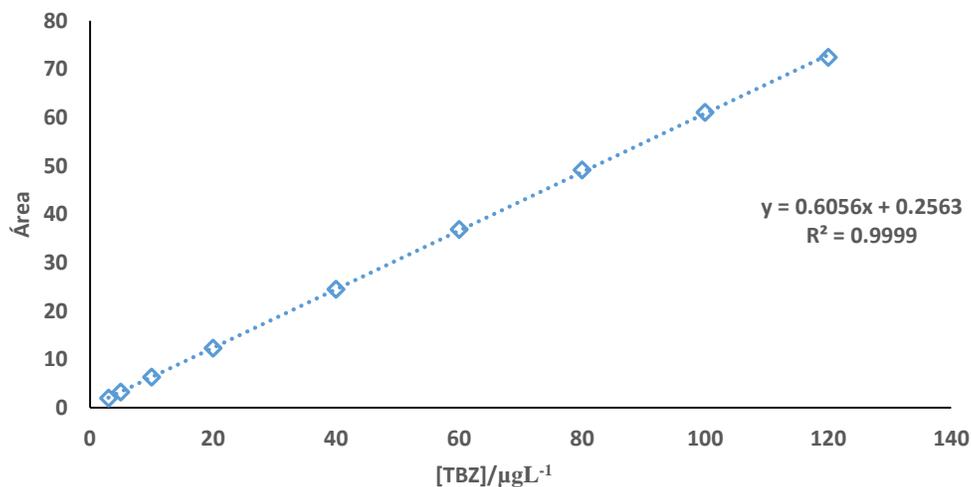
ANEXO H

Identificación de los TP de los sistemas H₂O₂-MT-LSS, NaClO-MT-LSS, y sus respectivos blancos: *Curvas de calibración, cuantificación de TBZ, H₂O₂, NaClO, Fe, COT, y DQO, medición de la radiación UV*

Nota: Se tomaron las muestras y fueron filtradas inmediatamente con filtros de nylon de Milipore® con poros de 0.20 µm de diámetro, y se les añadió 1 mL de acetonitrilo para lavar el filtro y detener la reacción en las determinaciones de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, hierro y tiabendazol residual.

- A. Curva de calibración para la cuantificación de tiabendazol residual, mediante cromatografía líquida acoplada a cuadrupolo de tiempo de vuelo (LC-QTOF-MS).

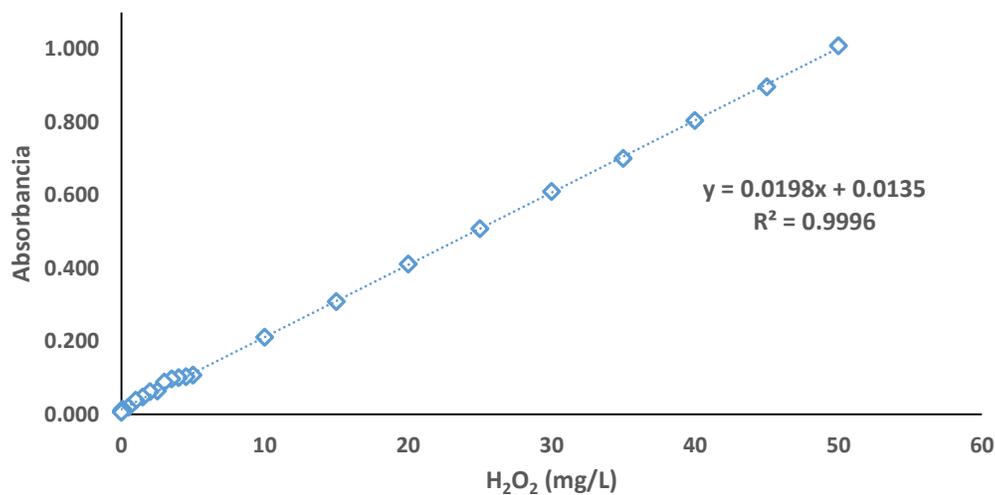
Sistema	[TBZ]/µgL ⁻¹	Área
1	120	72.41
2	100	61.03
3	80	49.13
4	60	36.79
5	40	24.47
6	20	12.32
7	10	6.33
8	5	3.21
9	3	1.95
10	2	0.96



B. Curva de calibración para la cuantificación de H₂O₂ residual.

La cuantificación de peróxido de hidrógeno se determinó con el método colorimétrico de una solución de oxisulfato de titanio (IV) a 410 nm (método DIN 38 402 H15) con un límite de detección (LOD) de 0.3 mg/L.

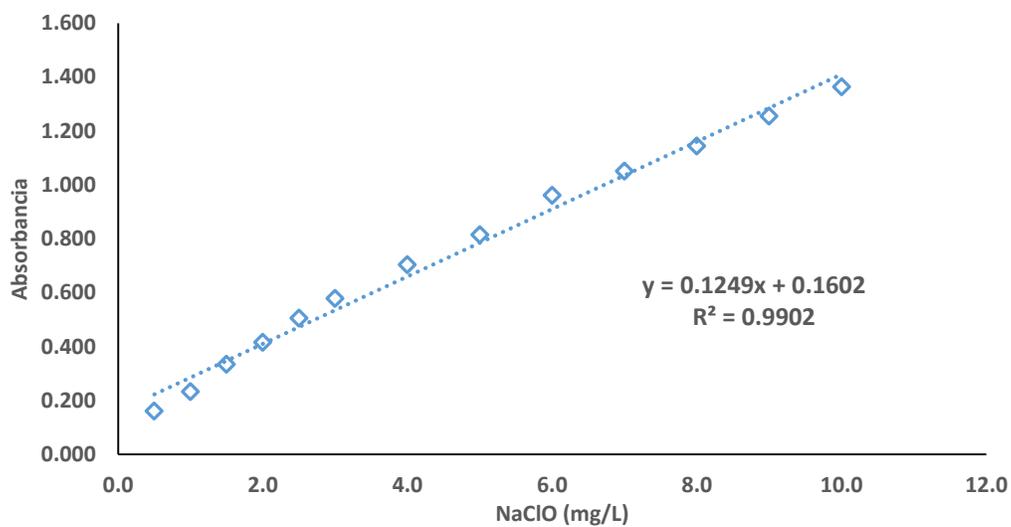
Sistema	[H ₂ O ₂] mgL ⁻¹	Abs (promedio)
1	50	1.008
2	45	0.896
3	40	0.803
4	35	0.700
5	30	0.610
6	25	0.508
7	20	0.411
8	15	0.308
9	10	0.210
10	5	0.107
11	4.5	0.102
12	4	0.100
13	3.5	0.097
14	3	0.088
15	2.5	0.063
16	2	0.062
17	1.5	0.047
18	1	0.038
19	0.5	0.019
20	0.09	0.014
21	0.08	0.012
22	0.07	0.012
23	0.06	0.011
24	0.05	0.010
25	0.04	0.009
26	0.03	0.009
27	0.02	0.007
28	0.01	0.005



C. Curva de calibración para la cuantificación de NaClO residual.

La cuantificación de hipoclorito de sodio como cloro libre residual se determinó utilizando el método 10069 DPD HACH a 530 nm, con un límite de detección de 0.1 mg/L.

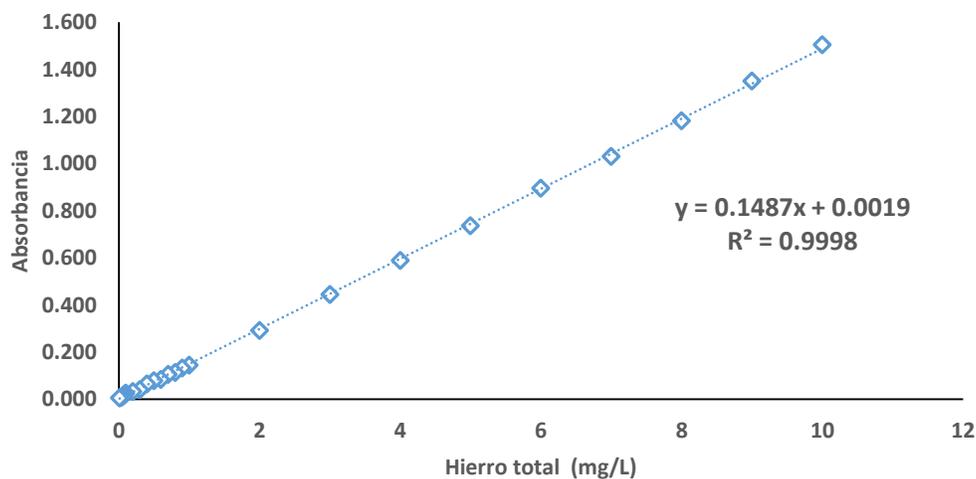
Sistema	[NaClO]mgL ⁻¹	Abs (promedio)
1	0.0	0.000
2	0.5	0.161
3	1.0	0.232
4	1.5	0.334
5	2.0	0.416
6	2.5	0.506
7	3.0	0.579
8	4.0	0.703
9	5.0	0.815
10	6.0	0.961
11	7.0	1.051
12	8.0	1.144
13	9.0	1.255
14	10.0	1.364



D. Curva de calibración para la cuantificación de Fe lixiviado.

La cuantificación de hierro total lixiviado fue determinado acorde al método estandarizado de o-fenantrolina, según la norma ISO 6332 con un LOD de 0.5 mg/L.

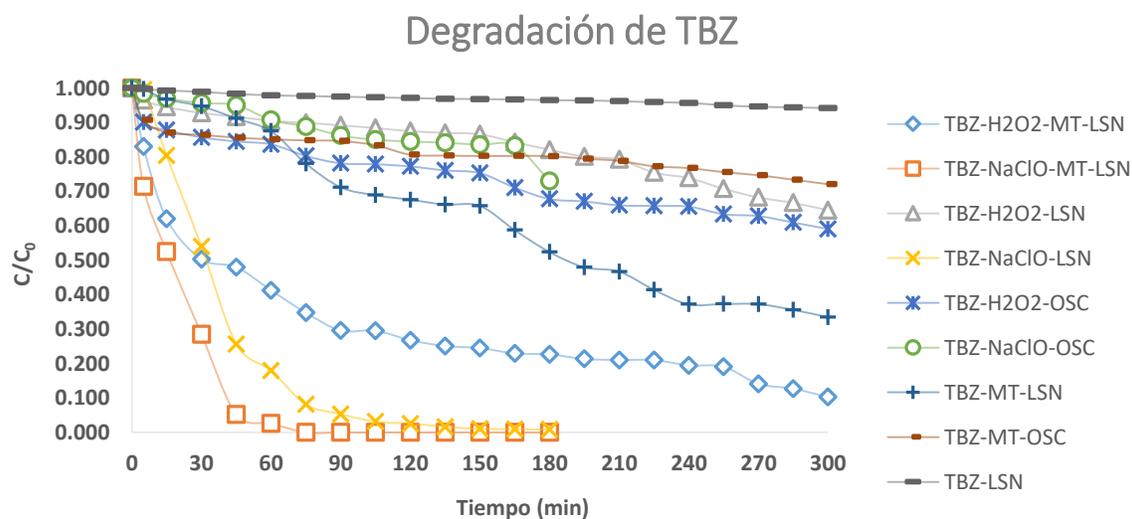
Sistema	[Fe] mgL ⁻¹	Abs (promedio)
1	10	1.505
2	9	1.351
3	8	1.182
4	7	1.030
5	6	0.895
6	5	0.736
7	4	0.588
8	3	0.444
9	2	0.292
10	1	0.145
11	0.9	0.133
12	0.8	0.114
13	0.7	0.106
14	0.6	0.084
15	0.5	0.079
16	0.4	0.066
17	0.3	0.041
18	0.2	0.033
19	0.1	0.025
20	0.09	0.023
21	0.08	0.019
22	0.07	0.016
23	0.06	0.014
24	0.05	0.012
25	0.04	0.010
26	0.03	0.009
27	0.02	0.007
28	0.01	0.006



E. Cuantificación de TBZ, H₂O₂, NaClO residual, y Hierro total lixiviado.

Utilizando el modelo estadístico obtenido en esta tesis, se calcularon las dosis óptimas para degradar 1 mg/L de tiabendazol. Y se realizaron las pruebas experimentales junto con sus blancos respectivos. A estos experimentos se les midieron los residuales de TBZ, H₂O₂, y NaClO, y Hierro total lixiviado, en la siguiente tabla se muestran las condiciones experimentales y sus respectivos blancos.

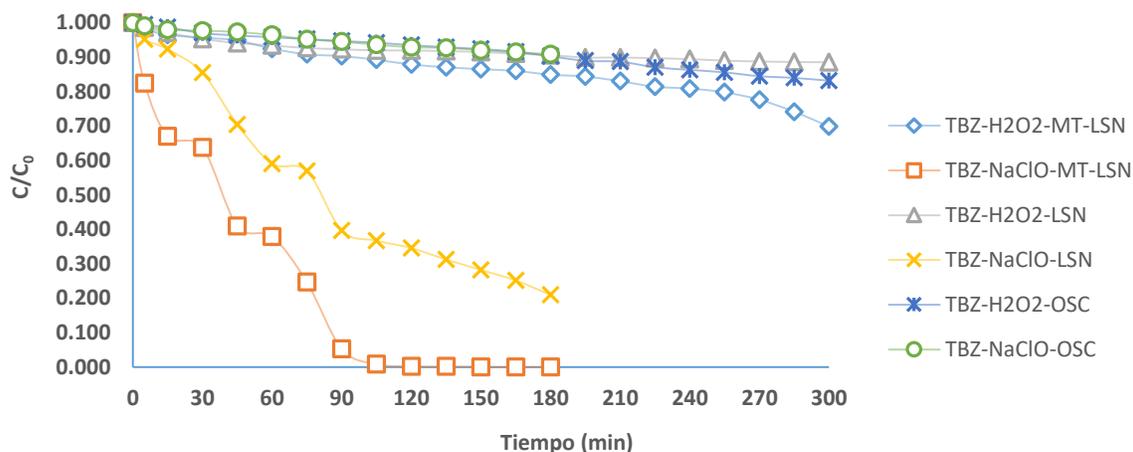
Combinaciones	Condiciones Experimentales	
	H ₂ O ₂ -MT-LSN	NaClO-MT-LSN
	TBZ = 1 mg ^{-L}	TBZ = 1 mg ^{-L}
	H ₂ O ₂ = 16.5 mg ^{-L}	H ₂ O ₂ = 40 mg ^{-L}
	MT: 6500 mg ^{-L}	MT: 1000 mg ^{-L}
	Tiempo: 5 hrs	Tiempo: 3 hrs
	TBZ-H ₂ O ₂ -MT-LSN	
	TBZ-NaClO-MT-LSN	
	TBZ-H ₂ O ₂ -LSN	
	TBZ-NaClO-LSN	
TBZ-H ₂ O ₂ -OSC		
TBZ-NaClO-OSC		
TBZ-MT-LSN		
TBZ-MT-OSC		
TBZ-LSN		



En la degradación de TBZ, el sistema TBZ-NaClO-MT-LSS, logró degradar el 100% a los 75 minutos, seguido del sistema TBZ-NaClO-LSN con el 99% a los 180 minutos, y el sistema TBZ-H₂O₂-MT-LSN, alcanzó una degradación del 90% a los 300 minutos, los sistemas TBZ-

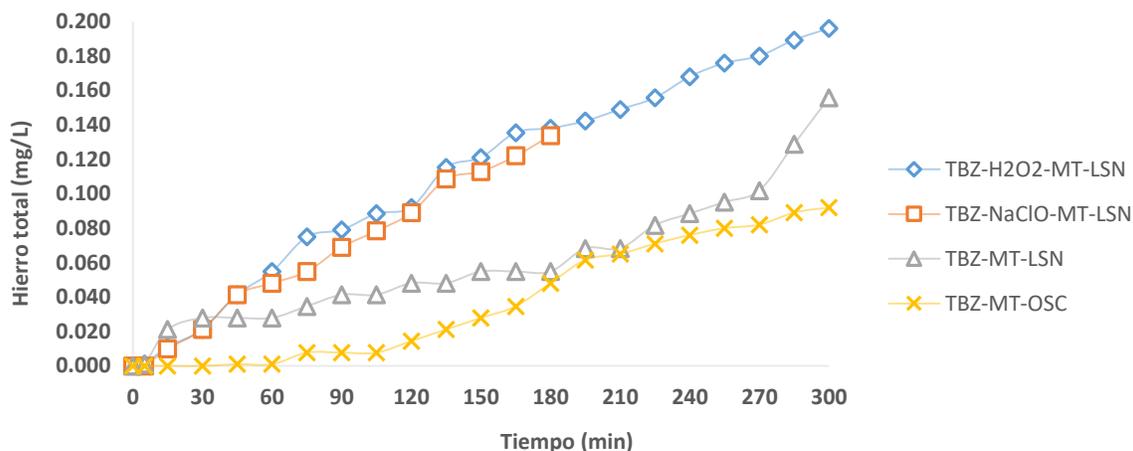
MT-LSN, TBZ- H₂O₂-LSN, TBZ- H₂O₂-OSC, TBZ-MT-OSC, TBZ-NaClO-OSC, TBZ-LSN, llegaron a degradaciones del 67% a los 300 min, 41% a los 300 minutos, 35% a los 300 minutos, 28% a los 300 min, 27% a los 180 minutos, y 6% a los 300 minutos, respectivamente.

Consumo de oxidantes



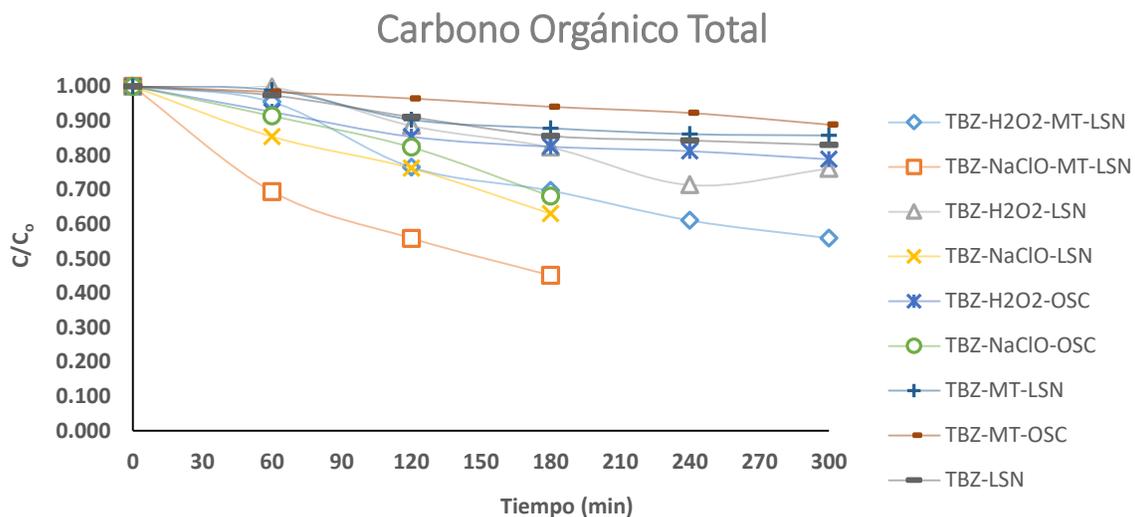
Para el consumo de los oxidantes, el sistema TBZ-NaClO-MT-LSN consumió el 100% del hipoclorito de sodio a los 120 minutos de reacción, seguido por el sistema TBZ-NaClO-LSN que consumió el 80% a los 180 minutos, después siguió el sistema TBZ-H₂O₂-MT-LSN con un consumo del 30% a los 300 minutos, seguido por los sistemas TBZ-H₂O₂-LSN, TBZ-H₂O₂-OSC y TBZ-NaClO-OSC, con 17% a los 300 minutos, 11.5% a los 300 minutos y 9.2% a los 180 minutos de consumo del oxidante aplicado, respectivamente.

Hierro total lixiviado



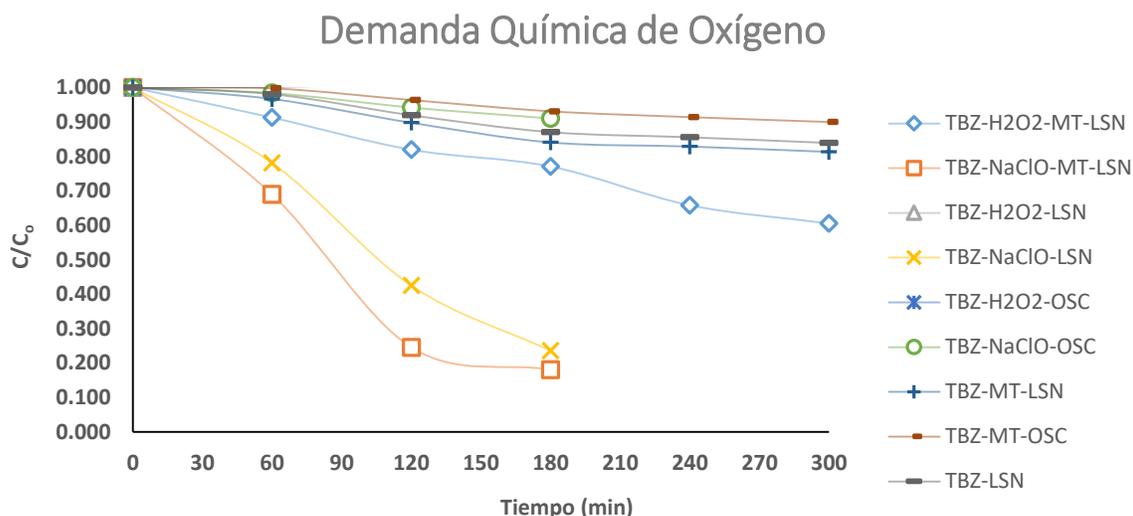
F. Cuantificación de COT y DQO.

Para la determinación de carbono orgánico total (COT) se tomaron 20 mL de muestra y fueron filtradas con filtros de nylon de Milipore® con poros de 0.20 μm de diámetro, posteriormente fueron medidas con el analizador Shimadzu-V CPH con un LOD de 0.5 mg/L.



El sistema TBZ-NaClO-MT-LSS fue el que obtuvo la mayor remoción de COT del 55%, le siguió el sistema TBZ-H₂O₂-MT-LSN con el 44%, y después el sistema TBZ-NaClO-LSN con una remoción del 37%, le siguieron en orden los sistemas TBZ-NaClO-OSC, TBZ-H₂O₂-LSN, TBZ-H₂O₂-OSC, TBZ-LSN, TBZ-MT-LSN, TBZ-MT-OSC (con remociones de COT del 32%, 24%, 21%, 17%, 14.3%, y 11.08%, respectivamente).

En la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se tomaron 2 mL de muestra las cuales se filtraron con filtros de nylon de Milipore® con poros de 0.20 μm de diámetro y fueron medidos inmediatamente utilizando el Método HACH LCK 314, siguiendo la norma ISO 6060-1989.



En el caso de la DQO, nuevamente el sistema TBZ-NaClO-MT-LSN fue el que obtuvo la mayor remoción de DQO del 82%, le siguió el sistema TBZ-NaClO-LSN con el 76%, y después el sistema TBZ- H₂O₂-MT-LSN con una remoción del 40%, le siguieron en orden los sistemas TBZ-MT-LSN, TBZ-LSN, TBZ-MT-OSC, TBZ-NaClO-OSC, TBZ-H₂O₂-LSN, TBZ-H₂O₂-OSC, (con remociones de DQO del 19%, 16%, 10%, 9%, 0% y 0%, respectivamente).

G. Medición de la radiación UV.

El resto de la experimentación se realiza utilizando como fuente de fotones la radiación solar natural. Los experimentos se llevan a cabo en el Centro de Investigación en Energía Solar (CIESOL) situado en la Universidad de Almería, Almería, España (latitud: 36°49'49.1"N, 2°24'26.0"W). En los experimentos realizados en los reactores abiertos con agitación mecánica bajo luz solar natural, el piranómetro utilizado está en posición horizontal. El piranómetro utilizado es de la compañía Delta OHM, modelo LP UVA 02, cuya medida de irradiancia es el resultado de la suma de la radiación solar directa y difusa y proporciona datos en términos de W m^{-2} para longitudes de onda de 290 a 400 nm. Esta medida de energía promedio incidente por unidad de superficie es una aproximación válida cuando los tiempos

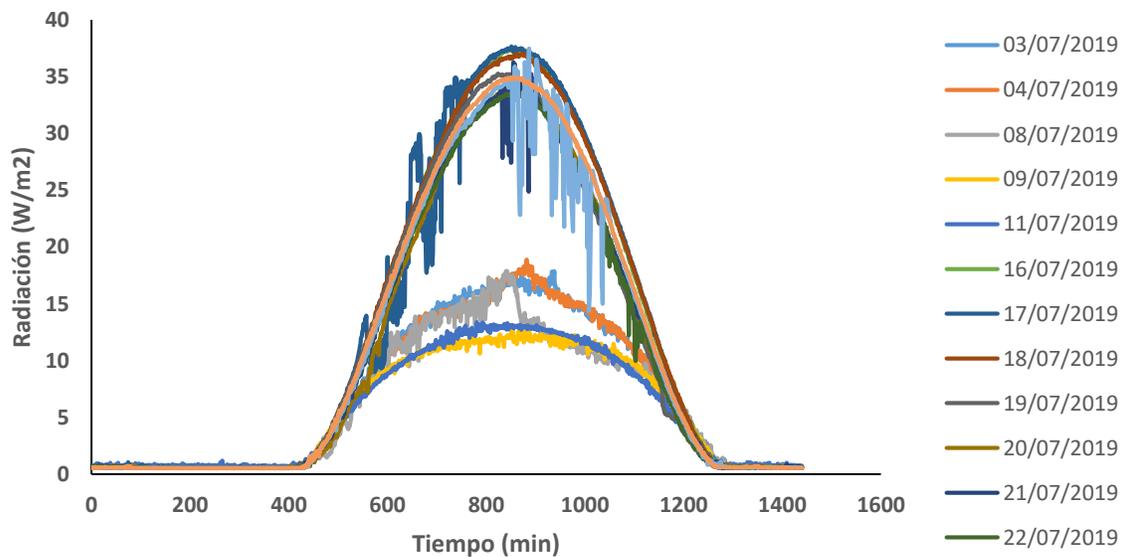
empleados en los experimentos son suficientemente largos (como lo fueron en esta sección) en comparación con los que se producen en las fluctuaciones de radiación.

Durante la realización de los experimentos los datos de radiación UV se adquieren mediante una tarjeta de adquisición de datos y se almacenan en un ordenador para su uso posterior. Todos los experimentos se realizan en días completamente soleados.

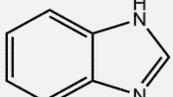
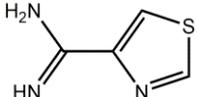
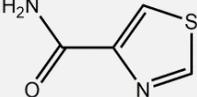
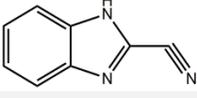
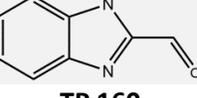
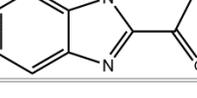


Piranómetro LP UVA 02 de Delta OHM utilizado para la medida de la radiación UV.

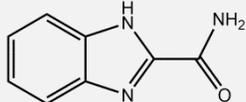
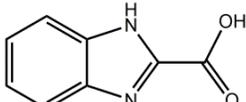
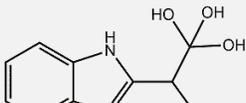
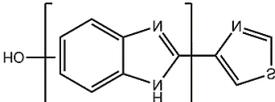
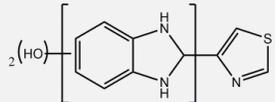
Todos los experimentos fueron realizados durante el mes de julio del 2019, entre las 10:00 hrs hasta las 18:00 hrs, aproximadamente, que son las horas en las que se alcanzan las mayores mediciones de irradiancia (600 a 1080 minutos del día).



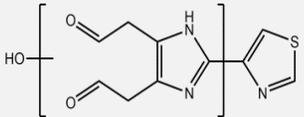
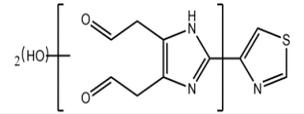
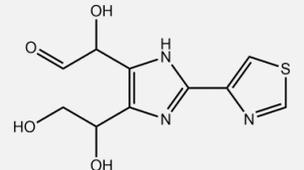
H. Tabla resumen de los TPs encontrados durante la degradación de tiabendazol en cada sistema evaluado.

PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN IDENTIFICADOS	H ₂ O ₂ -MT-LSN	NaClO-MT-LSS	TBZ-LSN	TBZ-MT-LSN	TBZ-MT-OSC	TBZ-H ₂ O ₂ -LSN	TBZ-H ₂ O ₂ -OSC	TBZ-NaClO-LSN	TBZ-NaClO-OSC
TP 118 	✓								
TP 127 	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
TP 128 	✓	✓				✓		✓	
TP 143 	✓	✓	✓	✓		✓			
TP 146 			✓	✓		✓			
TP 160 						✓			

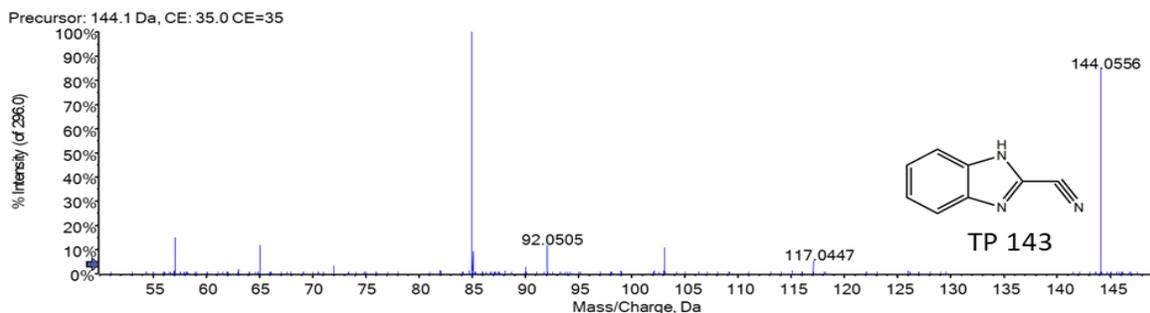
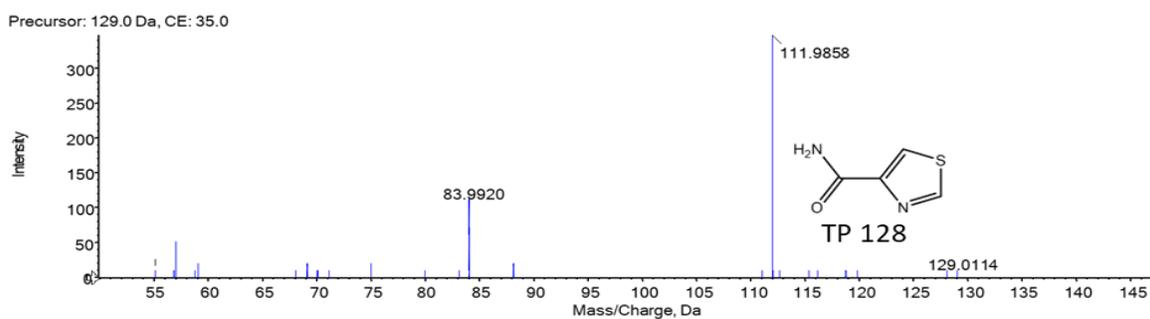
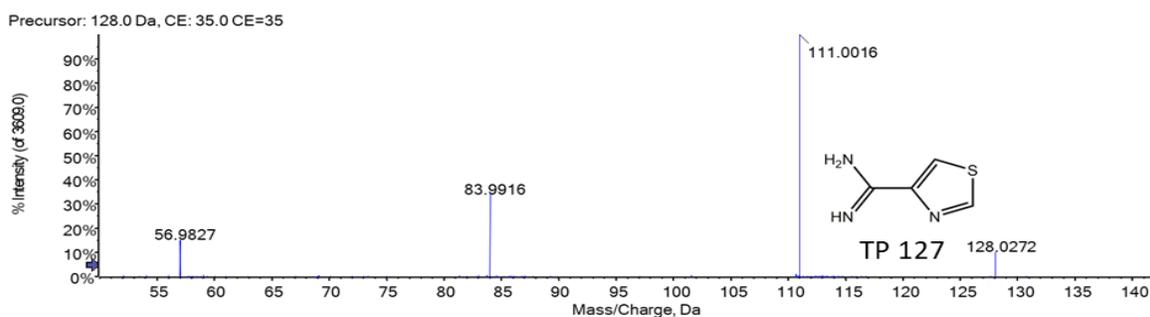
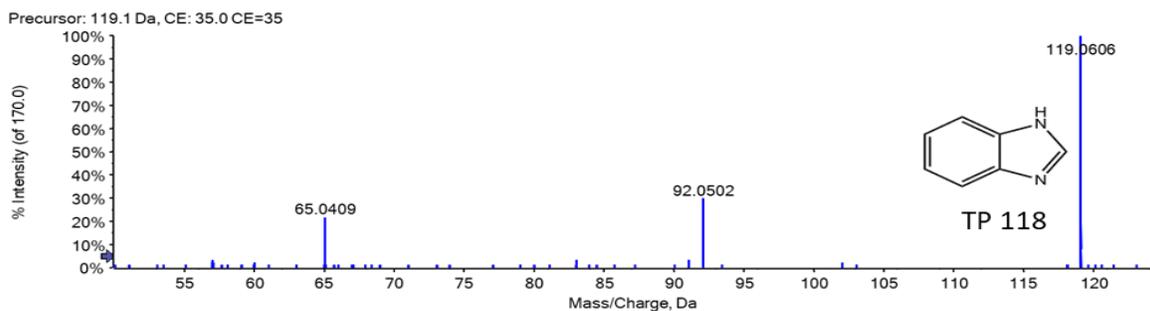
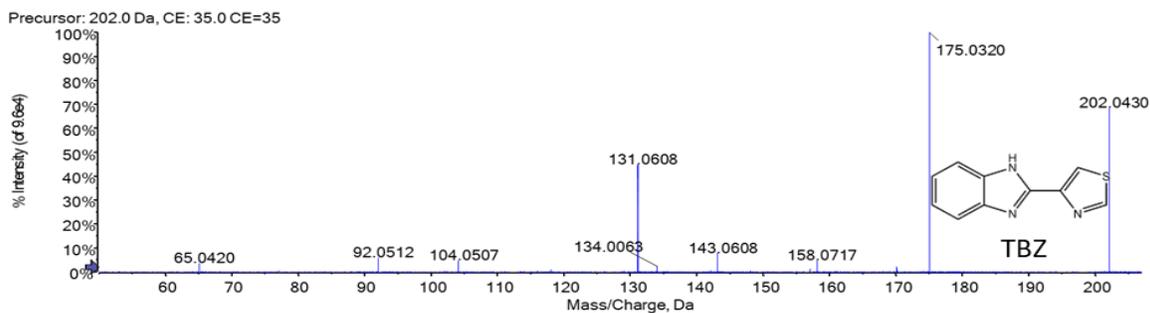
I. Tabla resumen de los TPs encontrados durante la degradación de tiabendazol en cada sistema evaluado (Continuación).

PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN IDENTIFICADOS	H ₂ O ₂ -MT-LSN	NaClO-MT-LSS	TBZ-LSN	TBZ-MT-LSN	TBZ-MT-OSC	TBZ-H ₂ O ₂ -LSN	TBZ-H ₂ O ₂ -OSC	TBZ-NaClO-LSN	TBZ-NaClO-OSC
TP 161 	✓		✓	✓		✓	✓		
TP 162 	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
TP 210 			✓	✓					
TP 217 A TP 217 B TP 217 C			✓			✓	✓		
						✓	✓		
TP 235 A TP 235 B						✓			
	✓								

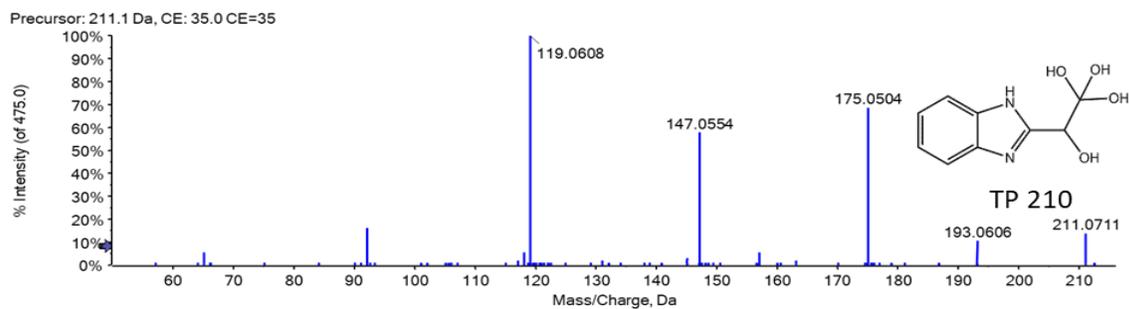
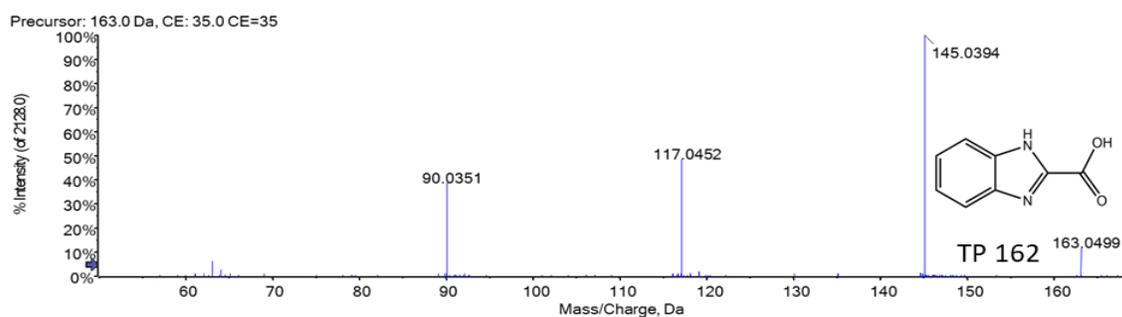
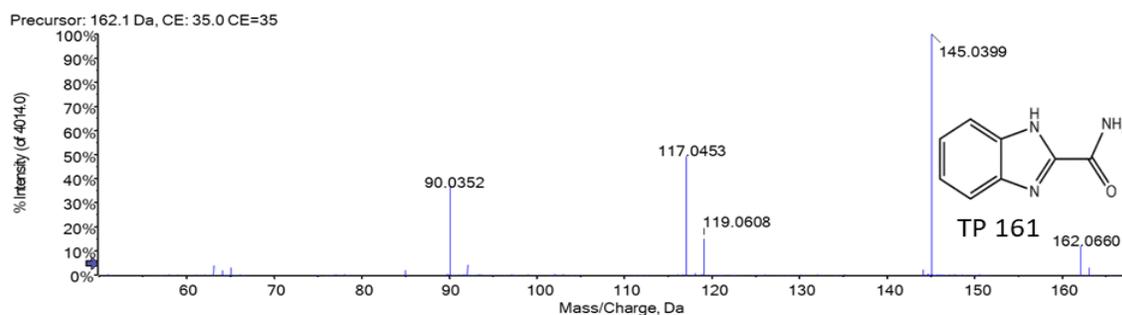
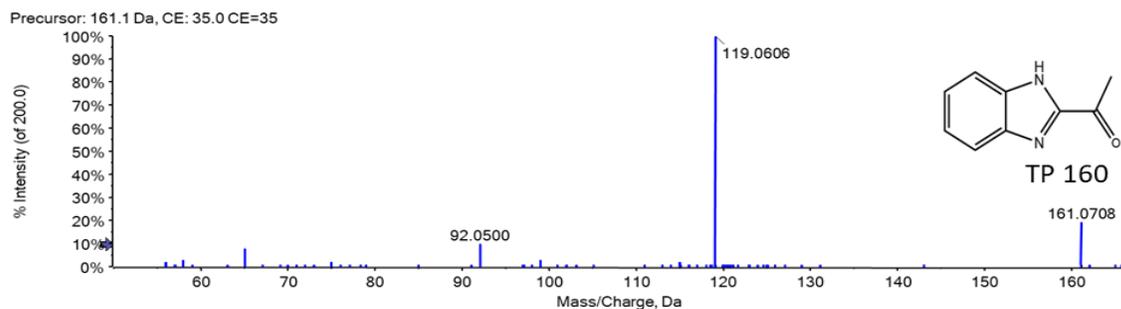
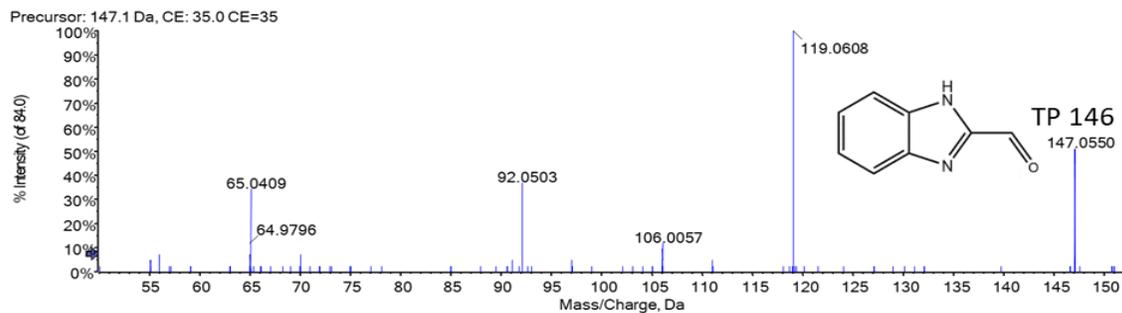
I. Tabla resumen de los TPs encontrados durante la degradación de tiabendazol en cada sistema evaluado (Continuación).

PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN IDENTIFICADOS	H ₂ O ₂ -MT-LSN	NaClO-MT-LSS	TBZ-LSN	TBZ-MT-LSN	TBZ-MT-OSC	TBZ-H ₂ O ₂ -LSN	TBZ-H ₂ O ₂ -OSC	TBZ-NaClO-LSN	TBZ-NaClO-OSC
<p>TP 251 A TP 251 B</p> 	✓								
<p>TP 267 A TP 267 B</p> 	✓								
<p>TP 269</p> 	✓		✓	✓	✓				

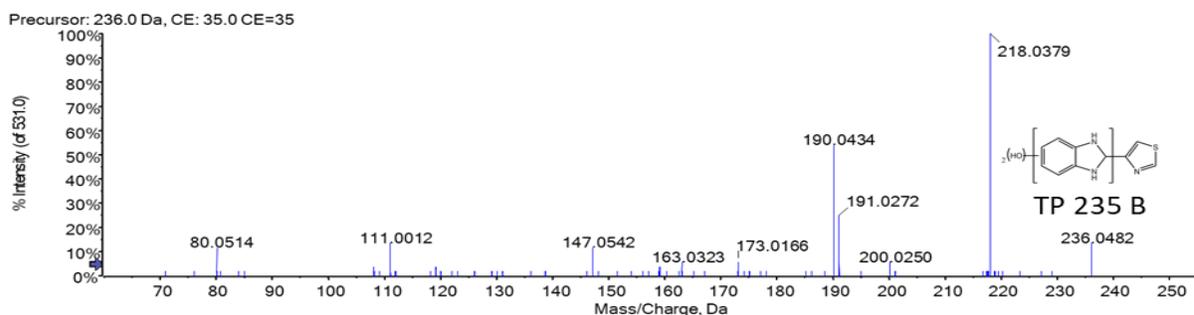
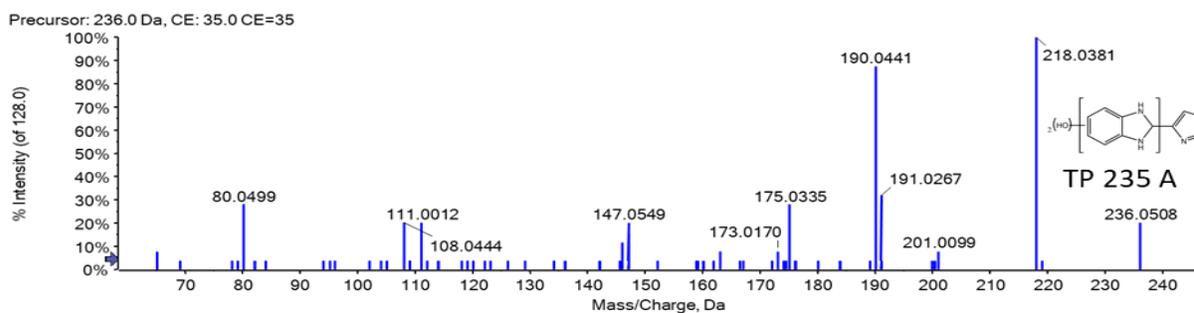
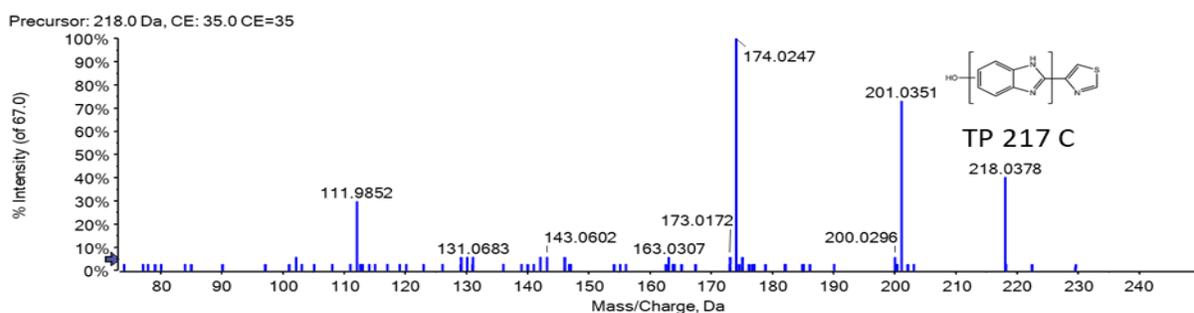
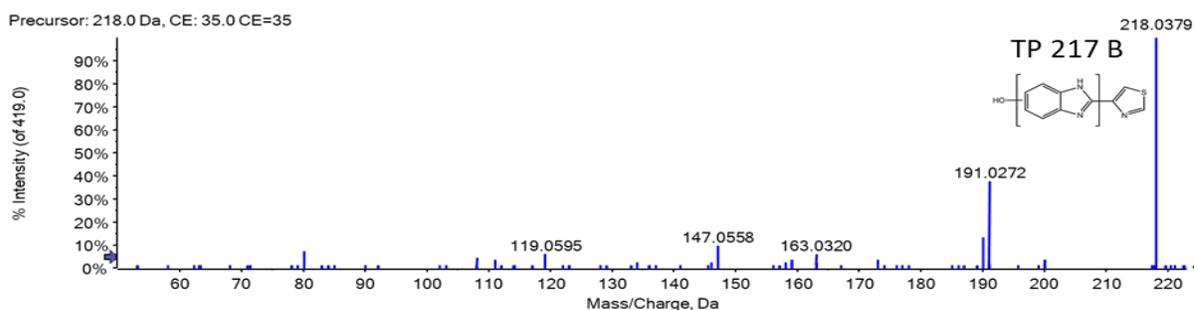
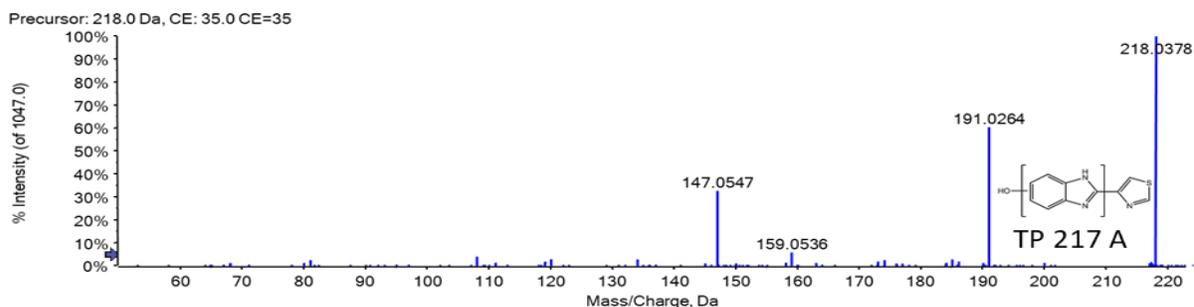
a) Espectros de iones de los productos de transformación por TBZ obtenidos por LC-QTOF-MS/MS y fragmentos de sus estructuras iónicas tentativas.



b) Espectros de iones de los productos de transformación por TBZ obtenidos por LC-QTOF-MS/MS y fragmentos de sus estructuras iónicas tentativas (Continuación A).



c) Espectros de iones de los productos de transformación por TBZ obtenidos por LC-QTOF-MS/MS y fragmentos de sus estructuras iónicas tentativas (Continuación B).



d) Espectros de iones de los productos de transformación por TBZ obtenidos por LC-QTOF-MS/MS y fragmentos de sus estructuras iónicas tentativas (Continuación B).

