

Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación en la eliminación de contaminantes

Estudios recientes

Coordinadores

Prof. Alejandro Moncayo, Ph.D.

Prof. Diana Martínez-Pachón, Ph.D.

Prof. Ricardo Antonio Torres Palma, Ph.D.





Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación en la eliminación de contaminantes

Estudios recientes

Coordinadores

Alejandro Moncayo, Ph.D.

Diana Martínez-Pachón, Ph.D.

Ricardo Antonio Torres Palma, Ph.D.

© Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación en la eliminación de contaminantes.
Coordinadores Alejandro Moncayo, Diana Martínez-Pachón, Ricardo Antonio Torres Palma
ISBN (digital) 978-958-8687-99-5
Primera edición, Bogotá, Febrero de 2022
© Universidad Antonio Nariño (Colombia)
Fondo Editorial.
Vicerrectoría de Ciencia, Tecnología e Innovación
Carrera 3a Este # 47A-15. Bloque 4, piso 3
Bogotá, D. C., Colombia
Teléfono: +51 (1) 555 4199 o +57 (1) 315 29820, ext. 3033
investigacion.uan.edu.co/oficina-fondo-editorial/
<https://www.uan.edu.co/>

Corrección de estilo: Carlos Almeyda

Diseño y Diagramación: Héctor Suarez Castro

Fotografías: autores y pixabay.

Hecho el depósito legal que exige la Ley.

Versión digital de acceso abierto

Este documento se publica bajo los términos y condiciones de la licencia Creative Commons

Atribución-

No comercial-No derivar 3.0 (cc by-nc-nd).

Todos los derechos reservados. Esta publicación no puede ser reproducida parcial ni totalmente. Tampoco puede ser parte ni estar registrada o ser transmitida por cualquier tipo de sistema de recuperación de información, en ninguna forma o medio (ya sea mecánico, magnético, fotoquímico, electrónico, fotocopia, etcétera) sin el permiso previo y por escrito del Fondo Editorial de la Universidad Antonio Nariño

Comité Científico

Fiderman Machuca	Universidad del Valle
Alejandro Moncayo	Universidad Antonio Nariño
Gonzalo Tabora	Universidad de Caldas
José Herney Ramirez	Universidad Nacional de Colombia
Miguel Mueses	Universidad de Cartagena
Aida Liliana Barbosa	Universidad de Cartagena
Carlos Fidel Granda	Colegio Mayor de Antioquia
Alejandro Galeano	Universidad de Nariño
Lis Manrique	Universidad de la Amazonia
Ricardo Antonio Torres Palma	Universidad de Antioquia
Julie Joseane Murcia Mesa	Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Julio Andrés Pedraza	Universidad Industrial de Santander
Hector Mario Gutiérrez Zapata	Universidad del Valle
Florinela Muñoz	Escuela Politécnica Nacional (Ecuador)
Cesar Pulgarin	Escuela Politécnica Federal de Lausana EPFL (Suiza)
Jazmín Porras	Corporación Universitaria Remington
Gina Hincapié Mejía	Colegio Mayor de Antioquia
José Colina	Universidad de Cartagena
Gina Marcela Hincapié Triviño	Universidad Nacional de Colombia
Cesar Augusto Jaramillo Paez	Universidad del Tolima
Fernando Gordillo Delgado	Universidad del Quindío

Nancy Rocío Sanabria González Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales

Andrés Felipe López Vásquez Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales

José Gregorio Carriazo Universidad Nacional de Colombia

Henry Nelson Zúñiga Universidad de Antioquia

Compilador

Carlos Andrés Delgado Vargas

Comité revisor

Alejandro Moncayo, Ph.D.

Profesor Asociado Universidad Antonio Nariño Sede Bogotá

Investigador Sénior Minciencias 2022

Coordinador de la línea de Investigación en remediación ambiental y procesos avanzados de oxidación - Grupo de investigación en ciencias Biológicas y químicas UAN

Diana Martínez-Pachón, Ph.D.

Profesor Asistente Universidad Antonio Nariño Sede Bogotá

Investigador Junior Minciencias 2022

Líder grupo de investigación en ciencias Biológicas y químicas UAN

Ricardo Antonio Torres Palma, Ph.D.

Profesor Asociado Universidad de Antioquia

Investigador Sénior Minciencias 2022

Coordinador del Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis (Instituto de Química - Universidad de Antioquia)

Contents

1. Presentación	9
2. Procesos Avanzados de oxidación	11
2.1 Fenton	13
Tecnologías Avanzadas de Oxidación en Sistemas Continuos: Proceso “tipo-Fenton” Heterogéneo y Cavitación Hidrodinámica en serie	15
Fenton Process: a Simple and Effective Technique for Pre-treatment of a Disinfectant Solution	23
Optimización del sistema de tratamiento de aguas residuales coagulación química-Fenton	31
Proceso Fenton aplicado a lixiviados de un relleno sanitario: escalado de laboratorio a planta	39
2.2 Foto Fenton	47
The Amazonian fruit Copoazu as enhancer of solar photo Fenton action during the elimination of pharmaceuticals in municipal wastewaters	49
Sewage Treatment Plant Effluent Containing Benzophenone-3, Fipronil and Propylparaben Treatment By Solar Photo-Fenton at Neutral pH Using Different Ferric Organic Complexes	55
Combination of treatment, using PAC, Fe ³⁺ and Chitosan in coagulation and solar Photo Fenton in leachates of landfills case study	63
Una propuesta “verde” del proceso Foto-Fenton en el tratamiento de aguas residuales municipales empleando recursos naturales	71

2.3 Fotocatálisis	77
Effluent Treatment Applying Combinations of Conventional Processes and Advanced Oxidative Processes	79
Evaluación de películas de TiO_2 Aeroxide P25 y Comercial soportadas en acero inoxidable 316 (AISI316) para la degradación fotoelectrocatalítica de Rojo reactivo 239 (RR239).	87
Photocatalytic degradation of cobalt cyanocomplexes in a novel LED photoreactor using TiO_2 supported on borosilicate sheets	95
ZrO_2 sulfatada promovida con Fe(III) y Mn(II). Caracterización y aplicación en la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos.	103
Photocatalytic Removal of Four Endocrine-Disrupting Compounds Using N-doped BiOBr Under Simulated Solar Irradiation	109
A Review on Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Benzophenone-3, Fipronil and Propylparaben in Aqueous Matrices: Operational Parameters, Pathways and Toxicity Change	117
Modelling and Experimental Validation of a Reaction Chamber Simulating Indoor Air Decontamination by Photocatalytic Paint	125
Comparison of radiation collector systems in the degradation of Contaminants of Emerging Concern (CEC) by solar heterogeneous photocatalysis	133
Estrategia Metodológica para Modelado Matemático de Desactivación Fotocatalítica del TiO_2 P25 Degussa por Adsorción Molecular	141
Análisis Cinético de la Oxidación de Diclofenaco Mediante el Acople de Fotocatálisis Heterogénea y Oxidación Fotosensibilizada	151
Obtención del fotocatalizador heteroestructurado acoplado Fe_2O_3 derivado de MIL-101(Fe) con TiO_2 para la degradación de una mezcla de antiinflamatorios bajo irradiación visible	159
Síntesis Verde de Nanopartículas de Plata a partir de Extractos de las Hojas de Eucalyptus globulus como Elemento Dopante en TiO_2	167
Fotocatálisis Heterogénea de Cr(VI) con Catalizadores Nanotubulares de TiO_2 Anódico de Tercera Generación de Distinta Base Orgánica	175

Comparación de dos métodos sol gel para la síntesis de TiO_2 modificado con Sm aplicado para la fotooxidación de gases NO_x	183
Efecto Comparativo del Potencial Ecotoxicológico sobre <i>Artemia</i> sp. de los Fotocatalizadores ZnO y TiO_2 Evaluados bajo Irradiación Solar Simulada	191
2.4 Procesos basados en UV	197
Study Of The Effect Radiation Intensity of Textile Industry Wastewaters By UV/ H_2O_2 Treatment	199
Dicloxacillin degradation by UV/ H_2O_2 , UV/Persulfate and UV/Peroxymonosulfate technologies	207
Environmental Phototransformation of the Antidepressant Venlafaxine in Aqueous Medium: Kinetics of Oxidation by Reactive Photo-Induced Species	215
Environmental Photochemical Fate of Pesticides in Surface Water (Parapanema river, São Paulo, Brazil)	221
Environmental Photodegradation of 2-Chlorobiphenyl in Surface Waters	227
2.5 Procesos Electroquímicos	233
Electrochemical Degradation of Amoxicillin in Acid Media Using Modified Electrodes with Oxides of Transition Metals	235
Incorporation of anodic oxidation processes as post-treatment of a nanofiltration concentrate	243
Degradación Simultánea de Sulfametoxazol y Trimetoprim mediante un Proceso Fotoelectro-Fenton sin Modificar pH Utilizando una Fuente Natural de Ácido Cítrico: Estudios de Biodegradabilidad, Ecotoxicidad y Actividad Antibacteriana	249
Efecto de un Sistema Foto-Electro-Fenton Sobre la Abundancia Microbiana y genes de resistencia en una Muestra del Efluente de la PTAR-Salitre Bogotá	259
Uso de Herramientas Informáticas para la Evaluación de la Biodegradabilidad, Toxicidad y Actividad de los Productos de	

Degradación de Valsartán Obtenidos Mediante el Proceso Fotoelectro-Fenton	267
Electrogenerated reactive chlorine species combined with UV irradiation: Synergistic mechanism for enhanced degradation performance in emerging pollutants	277
Intensificación del proceso de electro-oxidación de bentazona utilizando electrodos porosos de Ti_4O_7	283
Influence of the initial pH in the carbendazim removal by electrooxidation at pre-pilot scale	289
2.6 Ultrasonido de alta frecuencia	297
Photocatalytic and Sonochemical Treatment of Antibiotics from different classes: Comparative Study of the Structure-Degradability Relationships	299

1. Presentación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se han convertido en potenciales alternativas sostenibles para ser aplicados en diversas áreas como el tratamiento de aguas residuales de diferentes fuentes, tratamiento de contaminantes en diferentes matrices, desinfección, potabilización, desarrollo de nuevos materiales, producción de hidrógeno, biocombustibles, entre muchas otras. Su importancia ha trascendido a tal punto que algunas de estas son valoradas para transferencia tecnológica en aplicaciones a escala industrial. En el año 2015, un grupo de investigadores colombianos que trabajan en esta temática tomó la iniciativa de crear un evento de carácter nacional que permitiera mostrar y divulgar los avances de los diferentes grupos de investigación en estas tecnologías, teniendo en cuenta que Colombia ha sido considerado un país líder en Latinoamérica y que los aportes en investigación en PAOs han sido reconocidos a nivel internacional.

La Universidad de Caldas y la Universidad de Antioquia en 2015, organizaron en Manizales la primera versión del Congreso Colombiano de PAOs (I-CCPAOx), invitando como conferencistas a investigadores de talla mundial como el Dr. Sixto Malato y el Dr. César Pulgarín, entre sus más importantes referentes. En este evento se proyectaron las futuras sedes, dando paso así a la segunda versión organizada por la Universidad de Antioquia en 2017 en Guatapé, la cual fue apoyada por la Universidad del Valle (Cali), Universidad de la Amazonía (Florencia), Universidad de Cartagena (Cartagena), la Universidad de Nariño (Pasto) y la Universidad Antonio Nariño (Bogotá). Adicionalmente, el II-CCPAOx fue articulado al III-Congreso Iberoamericano de Procesos de Oxidación Avanzada (CIPOA-3). Para el 2018 la Universidad de la Amazonía, fue encargada de emprender la tercera versión (III-CCPAOx), con el apoyo de la Universidades de Cartagena y la Universidad de Antioquia.

Además de los investigadores Malato y Pulgarín (presentes en todas las versiones), dichos eventos han contado con la participación de reconocidos

investigadores internacionales, muchos de ellos editores de revistas de muy alto impacto como Gianluca Li Puma (Universidad de Loughborough, UK, Editor de *Applied Catalysis B Environmental*), Dionysios D Dionysiou (Universidad de Cincinnati, USA, Editor de *Chemical Engineering Journal*), Vitor P Vilar (Universidad de Porto, Portugal, Editor de *Journal of Environmental Chemical Engineering*), Aracely Hernández Ramírez (Universidad Autónoma de Nuevo León, México, Editor de *Materials Science in Semiconductor Processing*) e Isabel Oller (Plataforma Solar de Almería, España), entre otros.

En la última versión, la Universidad Antonio Nariño, sede Bogotá, a través del Grupo de Investigación en Ciencias Biológicas y Químicas, y específicamente la línea de investigación en Remediación Ambiental y Procesos Avanzados de Oxidación, en colaboración con la Universidad de Antioquia, en cabeza del Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis, dieron continuidad a este evento con el 4to Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación (IV-CCPAOx) que fue realizado de forma virtual (esto a raíz de los acontecimientos asociados a la pandemia por COVID-19) en donde se presentaron las investigaciones más recientes del tema y que son presentadas en esta obra.

Dr. Alejandro Moncayo Lasso
Docente Investigador
Universidad Antonio Nariño

2.

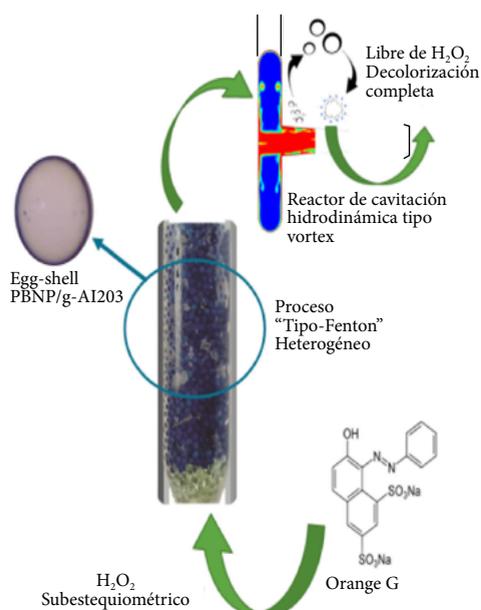
Procesos avanzados de oxidación

2.1 Fenton



Tecnologías Avanzadas de Oxidación en Sistemas Continuos: Proceso "tipo-Fenton" Heterogéneo y Cavitación Hidrodinámica en serie

M.A. Ayude¹, S. Napoleone², G. Salierno², M. A. Maisterrena²,
M. Pellasio¹, L. Doumic¹, Miryan Cassanello^{2,3}.



La implementación del proceso tipo Fenton heterogéneo en continuo facilita la separación del catalizador y el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales. En este trabajo, se estudia el proceso tipo Fenton heterogéneo en un reactor de lecho fijo en operación continua con flujo ascendente de la fase fluida. El catalizador empleado se prepara por adsorción de nanopartículas de Azul de Prusia sobre un soporte de esferas de gamma-alúmina de 2.1 mm de diámetro. Se examina el efecto de la temperatura, de la concentración de peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación y del tiempo de resi-

dencia sobre la descomposición de H_2O_2 y las conversiones de OG y Carbono Orgánico Total. El comportamiento del reactor se describe a partir de un modelo pseudohomogéneo unidimensional con dispersión axial. Además, como estrategia de intensificación, se evalúa la influencia de conectar la salida del reactor de lecho fijo en serie a un reactor de cavitación hidrodinámica tipo vortex sobre el desempeño del proceso.

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA- CONICET-UNMdP), Av. Colón 10.850, Mar del Plata, Argentina,

(2) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Industrias. Buenos Aires, Argentina;

(3) CONICET-Universidad de Buenos Aires, Instituto de Tecnología de Alimentos y Procesos Químicos -ITAPROQ, Buenos Aires, Argentina; mayude@fi.mdp.edu.ar.

Introducción

El proceso de oxidación “tipo Fenton” heterogéneo (TFH) ha sido muy estudiado en los últimos años, principalmente empleando reactores operados en forma discontinua [1]. Sin embargo, estos procesos requieren muchas veces ser llevados a cabo en continuo debido a los grandes volúmenes de efluentes, siendo fundamental el uso de catalizadores activos y estables. Nuestro grupo de trabajo desarrolló catalizadores basados en la deposición de nanopartículas de azul de Prusia (PBNP) [2,3,4], que han demostrado ser activos y estables para la oxidación TFH de un azo compuesto modelo (OG) en reactores discontinuos. Por otra parte, el uso de cavitación hidrodinámica ha sido reconocido como una estrategia efectiva de intensificación del proceso TFH [5,6]. En este trabajo, se evaluó el desempeño del proceso de oxidación TFH en un reactor de lecho fijo operado en forma continua con flujo ascendente de líquido (UFBR). Se estudió el efecto de la concentración de oxidante en la alimentación, de la temperatura y del tiempo de residencia sobre las conversiones de OG, H_2O_2 y Carbono Orgánico Total (COT). Se postuló un modelo pseudo-homogéneo unidimensional con dispersión axial en estado estacionario para describir el comportamiento del reactor y estimar el consumo de oxidante y la decoloración de OG. Asimismo, se estudió la influencia de conectar en serie la corriente de salida del UFBR a un reactor de cavitación hidrodinámica tipo vortex (HCR).

Materiales y Métodos

Ensayos de reacción: Se realizaron experimentos de oxidación de OG (0.02mM) en un reactor de lecho fijo de vidrio (0.025 m de diámetro y 0.08 m de largo) que contiene 20 g de PBNP/ γ - Al_2O_3 . Este catalizador se prepara por adsorción de PBNP sobre un soporte de esferas de gamma-alúmina de 2.1 mm de diámetro [3]. En determinadas condiciones de operación, la corriente de salida del UFBR es conectada en serie a un HCR operado en continuo. El HCR fue adquirido a Vivira Process Technology Ltd. (India). La Figura 1 esquematiza la configuración experimental para la operación continua del sistema de reactores en serie.

En primer lugar, se realizaron experiencias en el UFBR operado con flujo ascendente, manteniendo constante la concentración de colorante alimentada, la masa de catalizador (20 g) y el pH de la solución (pH=3). Se agregó el

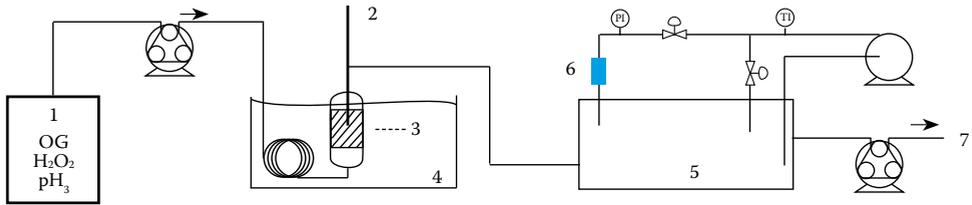


Figura 1. Configuración del sistema de reactores en serie (UFBR y HCR) operado en forma continua. 1. Tanque de almacenamiento; 2. medidor de temperatura; 3. UFBR; 4. baño termostático; 5. tanque de retención (8 L); 6. válvula vortex HC; 7. salida a depósito.

peróxido de hidrógeno a la solución de colorante en un reservorio a temperatura ambiente aislado de la luz. El líquido se hizo circular mediante una bomba peristáltica y pasar por un serpentín sumergido en un baño termostático para alcanzar la temperatura de operación antes de ingresar al reactor, el cual también está termostático. La temperatura de operación se midió con una termocupla inmersa en el lecho; la misma se fijó en 343 o 353K. La concentración de colorante, de peróxido y de oxígeno se determinaron a la entrada y a la salida del reactor, tomando muestras en forma periódica cada 20 a 30 minutos durante al menos 60 minutos para verificar haber alcanzado el estado estacionario para cada caudal de operación.

El COT se determinó periódicamente cada 60 minutos durante 5-7 horas de operación en continua, mientras que la distribución de ácidos orgánicos se evaluó luego de 5 horas. Se analizaron espectros UV-vis y se evaluó la concentración total de hierro en la corriente de salida para cuantificar la extensión de las especies activas lixiviadas [3]. Se estudió la influencia del caudal, de la concentración de oxidante, de la temperatura del UFBR y del HCR sobre la performance del proceso. El HCR fue operado a 320K y 3.5 bar de pérdida de carga a través del dispositivo de cavitación.

La estabilidad del catalizador se monitoreó periódicamente en ensayos con recirculación completa (discontinuos) a partir de la determinación de la constante cinética aparente de la descomposición de oxidante a 343K y con una velocidad de recirculación suficientemente alta por encima de la cual no hay efecto de la misma sobre la velocidad de reacción. Se observó que la actividad del catalizador se mantiene a lo largo de una importante serie de experimentos realizados durante varios meses.

Modelado del UFBR: Se propuso un modelo pseudohomogéneo unidimensional con dispersión axial de estado estacionario para describir el comportamiento del reactor.

$$-u_z \cdot \frac{dC_{H_2O_2}}{dz} + D_{L,H_2O_2} \cdot \frac{d^2C_{H_2O_2}}{dz^2} - k_{app,H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2} = 0 \quad (1)$$

$$-u_z \cdot \frac{dC_{OG}}{dz} + D_{L,OG} \cdot \frac{d^2C_{OG}}{dz^2} - k_{app,OG} \cdot C_{OG} = 0 \quad (2)$$

Condiciones de contorno:

$$z = 0^+ \quad u_z \cdot C_{H_2O_2 0} = -D_{L,H_2O_2} \cdot \left. \frac{dC_{H_2O_2}}{dz} \right|_{0^+} + u_z \cdot C_{H_2O_2 0^+} \quad (3)$$

$$u_z \cdot C_{OG 0} = -D_{L,H_2O_2} \cdot \left. \frac{dC_{OG}}{dz} \right|_{0^+} + u_z \cdot C_{OG 0^+} \quad (4)$$

$$z = 0 \quad C_{H_2O_2} = C_{H_2O_2 0} \quad (5)$$

$$C_{OG} = C_{OG 0} \quad (6)$$

Los coeficientes de dispersión axial en función del caudal de líquido se estimaron mediante correlaciones propuestas por Rastegar y Col. [7]

Resultados y Discusión

Ensayos en el UFBR: La Figura 2 muestra el efecto de la concentración de H_2O_2 alimentada, la temperatura y el tiempo de residencia en el UFBR sobre la concentración de OG a la salida del reactor de lecho fijo.

Se observó que un aumento en la concentración de oxidante y/o en la temperatura de operación favorece la decoloración de OG a la salida del UFBR. La conversión de OG se vio significativamente afectada por el caudal de líquido; alcanzándose conversiones de OG mayores al 90% con 4 minutos de tiempo de residencia y 353K. El hierro lixiviado fue siempre menor a 0.2 mg/L. Esto representa aproximadamente una pérdida del 0.1–0.2% por hora de la carga total de hierro inicial.

La conversión de COT fue despreciable en todos los ensayos realizados a 343K. En cambio, en los experimentos a 353K, con la mayor concentración de H_2O_2 evaluada, se consumió entre el 20% y el 45% del COT alimentado para

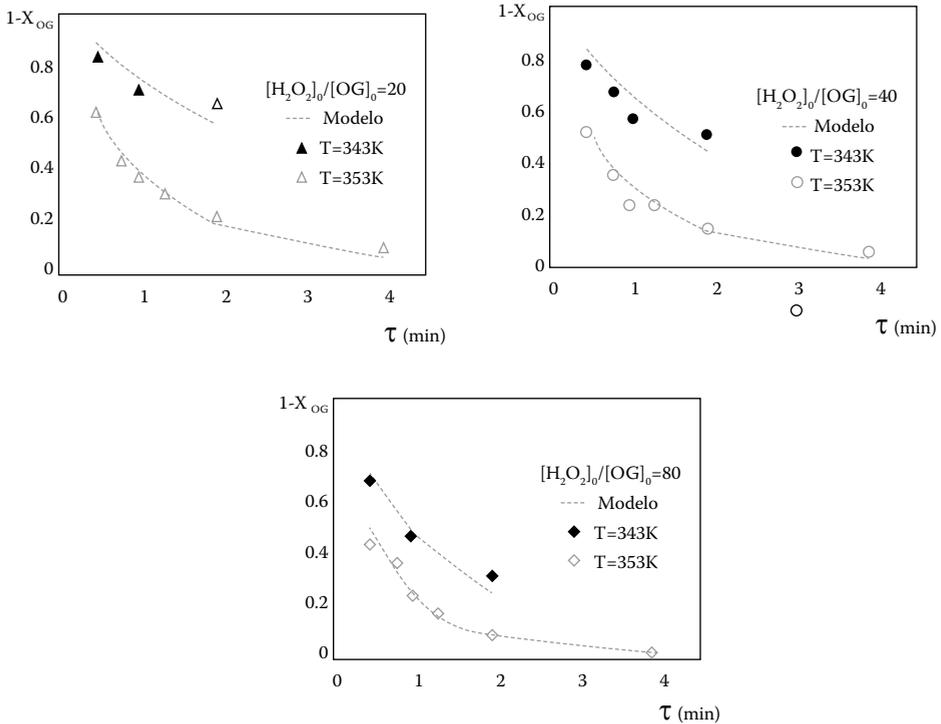


Figura 2. Concentración relativa de OG a la salida del UFBR en estado estacionario en función del tiempo de residencia a temperaturas de 343 y 353 K y diferentes caudales molares de oxidante. $[OG]_0 = 0.02mM$.

0.4 y 2 minutos de tiempo de residencia, respectivamente, mientras que sólo se convirtió el 5% de COT al emplear una concentración subestequiométrica de H_2O_2 , es decir, $[H_2O_2]_0/[OG]_0=20$

El modelo matemático propuesto logró describir satisfactoriamente la influencia del tiempo de residencia sobre la conversión de OG (Figura 2) y sobre el consumo de oxidante (no se muestra).

Sistema de reactores UFBR y HCR en serie: La velocidad de flujo tiene un gran efecto en la salida del sistema de reactores en serie. El efecto del reactor de cavitación hidrodinámica fue más importante en los experimentos realizados con mayor caudal de líquido, a pesar del menor tiempo de residencia. La Figura 3 muestra los resultados obtenidos con 35mL/min.

Se alcanzó decoloración completa luego de 1 tiempo de residencia y un 20% de conversión de COT. Este incremento representa una mejora de 4 veces

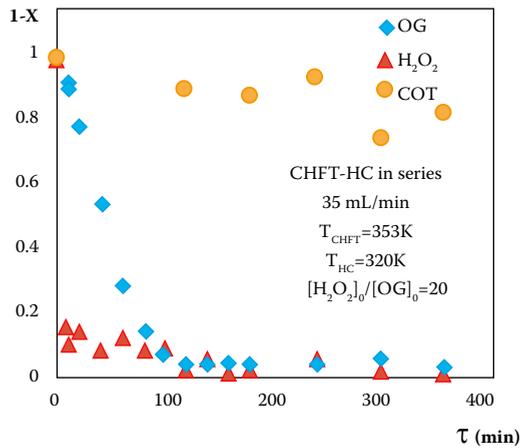


Figura 3. Evolución temporal de las concentraciones relativas de OG, H₂O₂ y COT a la salida del sistema de reactores en serie. UFBR: $\tau = 0.4$ min y HCR: $\tau = 230$ min.

en relación a la conversión observada a la salida del UFBR. Se determinó que aproximadamente el 30% del COT corresponde a ácidos carboxílicos de cadena corta.

Conclusiones

El catalizador de PBNP/ γ -Al₂O₃ exhibió una excelente estabilidad durante la realización de los experimentos aquí descriptos. La temperatura y la concentración de H₂O₂ en la corriente de alimentación aumentaron la velocidad de decoloración y mineralización del colorante. El tratamiento de la corriente de salida del UFBR en el HCR permitió, alcanzar decoloración completa de la solución, consumir completamente el H₂O₂ y mejorar significativamente el porcentaje de mineralización. Esta tendencia se vio intensificada en los ensayos realizados con menores tiempos de residencia, probablemente debido al mayor contenido de radicales oxidantes y peróxido de hidrógeno residuales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires, Universidad Nacional de Mar del Plata, al CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por brindar las instalaciones y el financiamiento para el desarrollo del presente trabajo.

Referencias

- [1] C. di Luca, P. Massa, J. Grau, S. Marchetti, R. Fenoglio, P. Haure, *App. Cat. B: Environ.* 237 (2018) 1110.
- [2] L. Doumic, G. Salierno, P. Haure, M. Cassanello, M.A. Ayude, *Catalysis Today* 240 (2015) 67.
- [3] L. Doumic, G. Salierno, C. Ramos, P. Haure, M. Cassanello, M.A. Ayude, *RSC Adv.* 6 (2016) 46625.
- [4] L. Doumic, M. Génova, G. Žerjav, A. Pintar, M.C. Cassanello, H.E. Romeo, M.A. Ayude, *Journal of Environmental Management*, 236 (2019) 591.
- [5] D. Bremner, S. Di Carlo, A. Chakinala, G. Cravotto, *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 4 (2008) 416.
- [6] M. Cai, J. Su, Y. Zhu, X. Wei, M. Jin, H. Zhang, C. Dong, Z. Wei, *Ultrasonic Sonochemistry* 28 (2016) 302.
- [7] S. O. Rastegar, T. Gu, *Journal of Chromatography A*, 1490 (2017) 133.

Fenton Process: a Simple and Effective Technique for Pre-treatment of a Disinfectant Solution

L. Doumic¹, M. Almeida¹,
A. Ferro Orozco¹, M. Ayude¹ . .



The feasibility of implementing the Fenton treatment to effectively oxidize a benzalkonium chlorides (BAC) solution 100 mg L^{-1} using relatively low catalyst load and temperature was studied. The effect of initial H_2O_2 concentration (3.6 , 7.2 and 14.5 mmol L^{-1}) on the treatment performance was evaluated. Best results were achieved using an initial H_2O_2 concentration of 14.5 mmol L^{-1} . Almost complete BAC conversion (98.4%), with a H_2O_2 consumption of 4.3 mmol L^{-1} , was attained in 180 min . After 48 hours of storage (dark, room temperature and without stirring), oxidant and BAC were completely consumed. Furthermore,

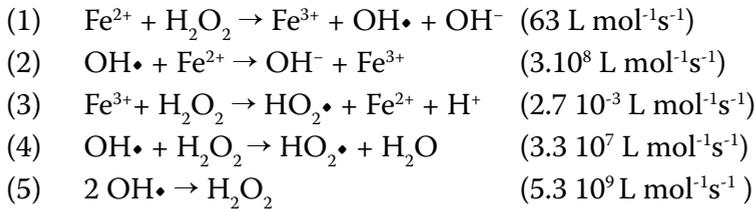
along 7 days of storage, DOC conversion increased from 5.2% (after 180 min Fenton treatment) to 61.1% , and COD decreased to $35.8 \text{ mg}_{\text{COD}} \text{ L}^{-1}$ (85.4% of conversion). The BOD_5/COD ratio was 1.38 and no detectable inhibition of the respiratory activity was observed in toxicity experiments. When the treated solution was subjected to biological treatment, a significant reduction in the decrease of the biomass concentration with respect to untreated BAC solution was observed.

(1) INTEMA, CONICET, UNMdP, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina, luciladoumic@fi.mdp.edu.ar

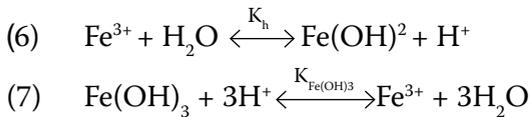
Introduction

Biocide chemicals present in wastewaters constitute an increasing environmental pollution concern. Their removal in conventional treatment plants is inefficient, so they are consequently released into the environment [1,2]. Benzalkonium chlorides (BAC) belong to the quaternary ammonium compounds, being extensively used as surfactants, disinfectants, pesticides, personal care products, etc. [3,4].

In this context, advanced oxidation processes represent promising strategies to treat wastewaters containing biocides and/or increase their biodegradability. Specifically, the Fenton processes stands out by its simplicity and the use of low price and non-toxic reagents [5]. It is generally accepted [6] that in an acidic aqueous system, the main reactions involved are:



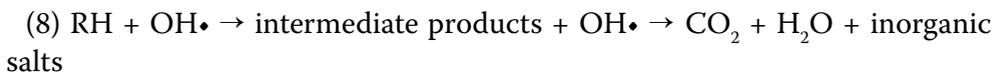
Once Fe^{3+} is formed, besides reacting with H_2O_2 (reaction 3), it suffers hydrolysis (reaction 6 among others not shown) and precipitates as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ through reaction 7 [7,8]:



K_h and $K_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ can be estimated (neglecting the influence of ionic strength) through expressions [8]:

$$K_h(T) = 10^{2.517-1320/T} \quad \text{and} \quad K_{\text{Fe}(\text{OH})_3}(T) = 10^{-13.486+5254/T}$$

The $\text{OH}\cdot$ is a strong oxidant with low selectivity which can oxidize organic compounds [9,10], as follows:



According to [8], in acidic media the predominant Fe(III) species in solution are Fe^{3+} and $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Thus, the effect of pH on the solubility of Fe(III) can be predicted by the expression $\text{Fe(III)} = K_{\text{Fe}(\text{OH})_3}(T) \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot (1 + K_h(T) \cdot [\text{H}^+])^{-1}$ (eq. (I))

In a previous work, feasibility of applying the Fenton process performed at 50°C, $\text{pH}_0=3$, $[\text{Fe}^{+2}]_0=0.72 \text{ mmol L}^{-1}$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=7.2 \text{ mmol L}^{-1}$ to minimize the impact of BAC solution (100 mg L^{-1}) on the activated sludge system was demonstrated [11]. In this contribution, the objective is to study the feasibility of reducing the concentration of the catalyst and the temperature of the treatment. The Fenton oxidation of BAC solution (100 mg L^{-1}) was performed with $[\text{Fe}^{+2}]_0=0.36 \text{ mmol L}^{-1}$ (20 mg L^{-1}) and 30°C at $\text{pH}_0=3$. The effect of initial H_2O_2 concentration was evaluated by conducting experiments with $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3.6, 7.2$ and 14.5 mmol L^{-1} .

Material and Methods

Fenton treatment of benzalkonium chlorides (BAC)

Fenton oxidation tests were carried out in a thermostated batch Erlenmeyer flask, equipped with a magnetic stirrer. For each test, 540 mL of fresh BAC solution was placed into the reactor. The pH was initially adjusted by using H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} . Once the desired temperature was reached, the reaction was initiated by adding calculated amounts of ferrous sulfate and hydrogen peroxide to the reactor. The pH and temperature were continuously monitored, and liquid samples were taken out periodically and analyzed immediately in terms of pH, H_2O_2 , BAC and total dissolved iron (TDI) concentrations. The total (cumulated) volume reduction was always less than 10%. The experiments were carried out for 180 minutes at $\text{pH}_0=3$, $T=30^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{+2}]_0=0.36 \text{ mmol L}^{-1}$ (20 mg L^{-1}) and $[\text{H}_2\text{O}_2]_0= 3.6, 7.2$ and 14.5 mmol L^{-1} . Outcomes reported here represent the mean of at least three identical runs.

Toxicity tests

Toxicity of the treated BAC solution was determined considering the inhibition of the microbial respiratory activity (%) by using a closed respirometer [12]. The contact time of the activated sludge [11] culture with the solution was 30 min.

Analytical techniques

Hydrogen Peroxide concentration was determined by a Glycemia enzymatic test (Wiener Lab.). BAC concentration was determined by a colorimetric method [13,11]. TDI concentration was assessed by measuring the total iron content of centrifuged samples with the HACH FerroVer method. Chemical

Oxygen Demand (COD) was determined by a closed reflux colorimetric method [14]. Total suspended solids (TSS) were used to monitor the biomass concentration. Dissolved organic carbon (DOC) was measured in a Shimadzu TOC-VCPN analyzer. A quantitative approximation to the biodegradability of the samples is given by the ratio between the biological oxygen demand at day five (BOD_5) and COD (BOD_5/COD). BOD_5 was measured by the manometric respirometry test (OECD 1993) protocol.

Results and Discussion

The homogeneous Fenton treatment of a BAC solution with an initial concentration of 100 mg L^{-1} ($COD = 245.4 \text{ mg}_{COD} \text{ L}^{-1}$ and DOC of $72.6 \text{ mg}_{DOC} \text{ L}^{-1}$) was studied. The effect of initial oxidant concentration on the process performance conducted at 30°C and using 20 mg L^{-1} of catalyst was explored. The temporal profiles of BAC and H_2O_2 consumption, TDI concentration and pH obtained for the treatment performed with initial H_2O_2 concentrations of 3.6, 7.2 and 14.5 mmol L^{-1} are shown in Figure 1.

For $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.6 \text{ mmol L}^{-1}$, 19.6% of initial organic content was oxidized within the first 10 min. BAC was then progressively consumed at a slower rate, attaining a BAC conversion of 55% at 180 min (Figure 1.a). The profile of oxidant consumption in terms of net amount of H_2O_2 consumed, is presented in Figure 1.b. It is also observed an initial consumption rate which is no longer maintained. In the first 10 min, 0.35 mmol L^{-1} of oxidant was consumed and then, its decomposition proceeded at a significantly slower rate, reaching a value of 0.60 mmol L^{-1} in 180 min. A continuous decrease in TDI concentration was observed (Figure 1.c) due to iron precipitation as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (reaction 7). TDI content at 180 min was 6.25 mg L^{-1} , which is in good agreement with the total Fe(III) concentration in solution predicted by eq. (I) at the pH measured at 180 min ($6.1 \text{ mg}_{Fe(III)} \text{ L}^{-1}$). The temporal profile of pH shown in Figure 1.d depicts that beyond 10 min, the pH progressively diminished. Both, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formation and Fe^{+3} hydrolysis (reaction 6) contribute to pH diminution.

When initial H_2O_2 concentration was doubled, slightly higher BAC and H_2O_2 conversions were achieved. Moreover, an increase in oxidant consumption rate beyond 60 min was evidenced. pH increased within the first 60 min, and then diminished until 3.07. TDI concentration values were similar within the first 30 min, and then remained higher than those attained in experiments performed at the lowest initial oxidant concentration studied. Indeed, at 180

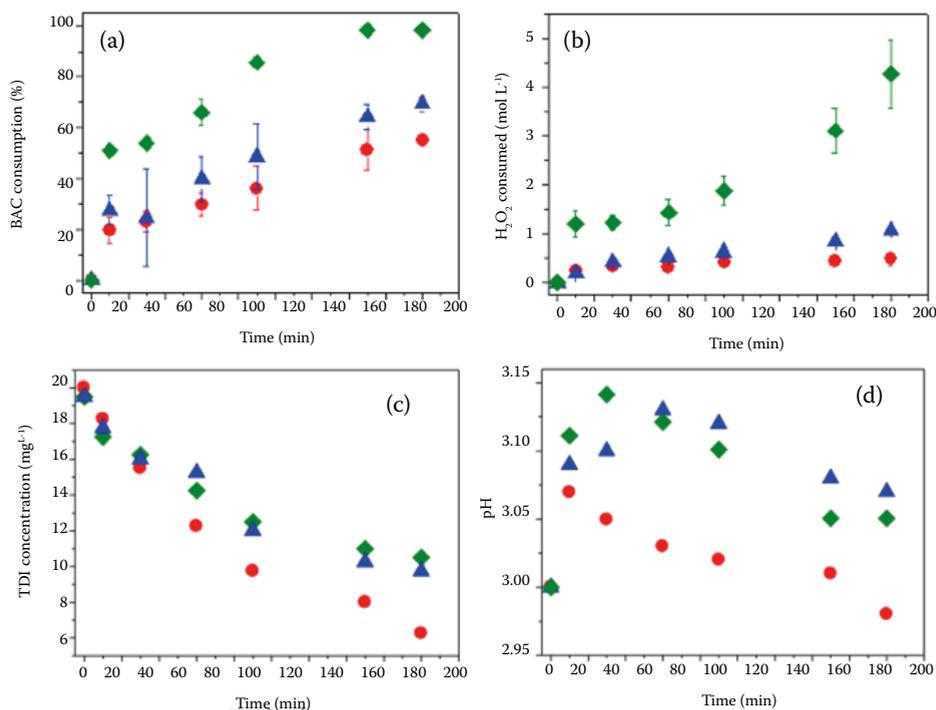


Figure 1. Temporal profiles of (a) BAC consumption, (b) H₂O₂ consumed, (c) TDI concentration and (d) pH during the Fenton oxidation of BAC solution (100 mg L⁻¹) performed with $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ of (●) 3.6, (▲) 7.2 and (◆) 14.5 mmol L⁻¹.

min the measured TDI was 9.75 mg L⁻¹. This concentration is well above the total Fe(III) in solution predicted by eq. (I) (4.4 mg L⁻¹ for pH=3.07).

These trends were intensified when initial H₂O₂ concentration was increased from 7.2 to 14.5 mmol L⁻¹. The latter corresponds to the approximate theoretical stoichiometric amount relative to COD (2.125 g_{H₂O₂} g_{COD}⁻¹). BAC conversions of 51% and 98.4% were accomplished in 10 and 150 min, respectively (Figure 1.a). The amount of H₂O₂ consumed within the first 10 min (1.2 mmol L⁻¹) was 6.3 times higher than that attained at $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7.2 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figure 1.b). Moreover, a continuous increase in H₂O₂ consumption rate was evidenced beyond 30 min, reaching 4.3 mmol L⁻¹ of oxidant decomposed at 180 min. pH reached a maximum value of 3.14 at 30 min, then decreased until 3.05 at 150 min (with a higher rate than that at $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7.2 \text{ mmol L}^{-1}$) and after that, remained constant. TDI concentrations measured along reaction time were similar for both initial H₂O₂ concentrations (7.2 and 14.5 mmol L⁻¹). In

fact, the TDI value attained at 180 min was 10.5 mg L⁻¹, which is as well above the total soluble Fe(III) predicted by eq. (I) (5.6 mg L⁻¹ for pH=3.05).

For experiments conducted at [H₂O₂]₀=7.2 and 14.5 mmol L⁻¹, the evident increase in H₂O₂ consumption rate beyond 30 min and final TDI values well above the total Fe(III) in solution predicted by eq. (I) suggest the formation of soluble iron complexes with species generated from BAC oxidation, such as carboxylic acids. This effect improves the performance of the process allowing the attainment of almost complete conversion of BAC within 180 min by using [H₂O₂]₀=14.5 mmol L⁻¹. The evolution of pH along experiments (Figure 1d) also supports this analysis.

For all the studied conditions, DOC conversions attained at 180 min were lower than 6% and significant contents of remaining H₂O₂ were evidenced, suggesting that the catalyst load used was not enough to promote the complete oxidant consumption within 180 min. Thus, the evolution of the reaction during a period of storage in the dark, at room temperature (20 ± 5°C) and without stirring, was evaluated.

Interesting outcomes were achieved along the storage of the solution obtained in the treatment with [H₂O₂]₀=14.5 mmol L⁻¹. After 48 hours both, oxidant and BAC, were completely consumed. The evolution of DOC conversion along 7 days of storage is depicted in Table 1. DOC conversion attained at the end of the Fenton process (5.2 %) was significantly enhanced during this stage. The further mineralization attained beyond 2 days, time needed to achieve total H₂O₂ depletion, suggests the remanence and activity of other oxidant species, such as OH•. The TDI concentration increased from 10.5 mg L⁻¹ (at the end of Fenton process) to 18.25 mg L⁻¹ in 7 days of storage, reinforcing the formation of soluble iron complexes with species generated from BAC oxidation.

Table 1. DOC conversion during storage of solution obtained after the Fenton treatment performed at [H₂O₂]₀=14.5 mmol L⁻¹

Time (days)	DOC conversion (%)	Time (days)	DOC conversion (%)
1	36.9	4	59.6
2	52.2	7	61.1

Finally, the solution stored for 7 days was further characterized in terms of biodegradability and toxicity. In order to conduct the required experiments, which involve a microbial community, pH was adjusted to a neutral value.

Both, DOC and TDI concentrations remained unchanged. The COD conversion achieved until this point was 85.4%, being $\text{COD}=35.8 \text{ mg}_{\text{COD}} \text{ L}^{-1}$. The addition of the treated BAC solution to the microbial community caused a decrease in the biomass concentration of 12%. Moreover, no detectable inhibition of the respiratory activity was observed, and the BOD_5/COD ratio of 1.38 obtained indicates that the treated solution is easily biodegradable. In contrast, results obtained with the BAC solution (100 mg L^{-1}) showed a decrease in the biomass concentration of 30%, 73% of inhibition of respiratory activity [11] and a BOD_5 of $0 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ L}^{-1}$.

Conclusions

The evolution of H_2O_2 consumption and pH, along with the differences between measured and predicted TDI values, suggest the formation of soluble iron complexes with species generated from BAC oxidation, such as carboxylic acids. This effect along the oxidation progress during storage of treated solution improved the performance of the process and enabled an effective treatment of the BAC solution (100 mg L^{-1}) using relatively lower catalyst concentration and temperature.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support from the National University of Mar del Plata, the CONICET and the ANPCyT (PICT 2016-0083, PICT 2017-3138, PICT-2018-00575).

References

- [1] C. Zhang, F. Cui, G. Zeng, M. Jiang, Z. Yang, Z. Yu, M. Zhu, L. Shen, *Science of the Total Environment*, 518–519(2015)352–362.
- [2] I. Mulder, J. Siemens, V. Sentek, W. Amelung, K. Smalla, S. Jechalke, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17 (2018)159-185.
- [3] Z. Ismail, U. Tezel, S. Pavlostathis, *Water Research*, 44 (2010) 2303-2313.
- [4] EPA739-R-06-009. Reregistration Eligibility Decision for Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride (ADBAC), 2006.
- [5] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 557-572.

- [6] E. Neyens, J. Baeyens, *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003) 33–50.
- [7] T. Grundl, J. Delwiche, *Journal of Contaminant Hydrology*, 14 (1993) 71–97.
- [8] X. Liu, F. Millero, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 19/20 (1999) 3487–3497.
- [9] Y. Du, M. Zhou, L. Lei, *Water Research* 41 (2007) 1121–1133.
- [10] J. Sun, S. Sun, G. Wang, L. Qiao, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 647–652.
- [11] L. Doumic, M. Almeida, G. Giulietti, M. Ayude, A. Ferro Orozco, *Latin American Applied Research* 50(2) (2020)145-150.
- [12] ISO 8192 Water quality-test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge, International Organization for Standardization (1995).
- [13] U. Tezel, J. Pierson, S. Pavlostathis, *Water Research*, 40 (2006) 3660-3668.
- [14] P. Massa, M. Ayude, F. Ivorra, R. Fenoglio, P. Haure, *Latin American Applied Research*, 34 (2004) 133-140.

Optimización del sistema de tratamiento de aguas residuales coagulación química-Fenton

E. GilPava¹, Dobrosz-Gómez²,
M.A. Gómez-García²,



En esta investigación se evaluó una metodología sistemática para el tratamiento de aguas residuales textiles mediante la aplicación del proceso secuencial coagulación química (CQ)+Fenton para el tratamiento de efluentes de una industria ubicada en Medellín (Colombia), con el fin de garantizar la máxima eficiencia de degradación de contaminantes y materia orgánica. El agua residual fue pre-tratada mediante CQ a pH=9 y 600 mg/L de Al₂(SO₄)₃·18H₂O. Bajo las condiciones óptimas de CQ se alcanzaron remociones del 99%, 50%, 96% y 44% de colorante, DQO, turbidez y COT, respectivamente. Al final de la etapa de CQ, la biodegradabilidad incrementó en un 20% y la toxicidad disminuyó el 50%.

Las condiciones óptimas de operación para el proceso F fueron: [Fe²⁺] = 1.2 mM, [H₂O₂] = 4.85 mM y pH = 3 con unos costos de operación (C.O) de 1.24 USD/m³. La eficiencia del proceso CQ+F, produjo decoloración total. La DQO se redujo en un 75% y el COT en un 62%. La relación DBO₅/DQO de aumentó a 0.41.

(1) GIPAB: Grupo de Investigación en Procesos Ambientales, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia. (e-mail: egil@eafit.edu.co)

(2) PRISMA: Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación y Materiales Avanzados. Universidad Nacional de Colombia, Manizales.

Introducción

Los sistemas fisicoquímicos de tratamiento de aguas residuales, como la oxidación, la adsorción y la coagulación química muestran un interesante potencial en la decoloración de las aguas residuales textiles. Entre estos métodos, la coagulación química es ampliamente utilizada debido a la facilidad en su operación e implementación, bajo impacto ambiental y costos de capital relativamente bajos. Sin embargo, solo puede eliminar sólidos suspendidos, mientras que los compuestos orgánicos solubles permanecen en solución [1]. En consecuencia, la eficiencia del proceso es relativamente baja y más aún cuando la concentración del colorante no es lo suficientemente alta, debido a que involucra un alto consumo de reactivos químicos y generación de gran cantidad de lodo. Esto implica la necesidad de introducir una etapa de tratamiento posterior. Consecuentemente, la coagulación es un proceso efectivo de “pretratamiento”, y su acoplamiento a los procesos Fenton, puede ser una alternativa apropiada para lograr altos niveles de descontaminación de las aguas residuales [1-4]. Por lo tanto, el objetivo de los sistemas secuenciales es aumentar la eficiencia y disminuir los costos de operación del proceso. Este estudio constituye un enfoque integrado con respecto al tratamiento de aguas residuales textiles (ART) en términos de eliminación de carga orgánica, mejora de los parámetros relacionados con el ambiente como biodegradabilidad y toxicidad, y viabilidad económica de la aplicación del tratamiento químico avanzado evaluado en esta investigación. Esto es de especial interés en el contexto de estrategias sostenibles, debido a que el sistema de tratamiento propuesto combina, en un esquema secuencial de tratamiento relativamente sencillo y de bajo costo, el proceso de coagulación y el proceso Fenton.

Materiales y Métodos

Las ART se caracterizaron mediante pH, conductividad, absorbancia (660 nm), turbidez, sólidos totales, DQO, COT, DBO_5 , relación DBO_5/DQO y lodos generados, empleando los métodos estándar de APHA (APHA, 2012) usando: (i) Espectrofotómetro de doble haz UV-vis (Spectronic Genesys 2 PC) en el intervalo de absorbancia de 200-700 nm; (ii) la DQO se realizó siguiendo el método de reflujo cerrado (método 5220D); (iii) COT se realizó siguiendo el método 5310D; (iv) DBO_5 se efectuó mediante el método respirométrico (5210B); (v) La turbidez se determinó con un turbidímetro Orbeco-Hellige

(Modelo 966-01), método estándar 2130B; (vi) El método estándar 2540D de APHA se empleó para mediciones de sólidos totales. Los ácidos carboxílicos generados se determinaron mediante HPLC de exclusión iónica Agilent 1200, usando la columna Hi-Plex, 300 mm x 7,8 mm, a 35 ° C y fotodiodos a $\lambda = 210$ nm. Estas mediciones se realizaron inyectando alícuotas de 20 μ L en el LC y utilizando una fase móvil de H_2SO_4 4 mM a 0.6 ml/min. El kit de prueba HI-38020 Chlorine se usó para determinar la concentración de cloro acuoso. Finalmente, la concentración de H_2O_2 se midió por valoración yodométrica. El H_2O_2 residual se inactivó usando MnO_2 para evitar la interferencia durante las mediciones de DQO.

Resultados y Discusión

Bajo las condiciones óptimas de CQ se alcanzaron remociones del 99%, 50%, 96% y 44% de colorante, DQO, turbidez y COT, respectivamente. Al final de la etapa de CQ, la biodegradabilidad incrementó en un 20% y la toxicidad disminuyó el 50%. Por lo tanto, un tratamiento biológico no puede ser adecuado para degradar estos contaminantes residuales y se requiere un tratamiento fisicoquímico. Es importante notar que después del proceso CQ, el pH del efluente disminuyó de 9 a 6. Por lo tanto, este último valor fue elegido como el límite superior de pH para evaluar la eficiencia del paso secuencial mediante proceso Fenton. A los C.O del proceso acoplado se le adicionará el costo de operación del proceso de CQ, correspondiente a 0.21 USD/ m^3 . El efluente de la etapa CQ fue sometido al proceso Fenton. Después de la CQ, debido a que el color se removió más del 98%, este parámetro no se consideró como variable de respuesta. Las condiciones experimentales estudiadas y las variables de respuesta %DDQO y C.O se presentan en la Tabla 1 (los intervalos de los factores se seleccionaron de acuerdo a ensayos preliminares). El %DDQO varió entre 25 y 48%, mientras que los C.O variaron de 0.66 a 2.98 USD/ m^3 . Los datos de %DDQO y C.O se ajustaron a modelos polinómicos de segundo orden, con el fin de determinar las condiciones de operación que maximicen el %DDQO y minimicen los C.O.

Tabla 1. Resultados experimentales del proceso Fenton para la degradación de la DQO y costos de operación, en función de $[Fe^{2+}]$, $[H_2O_2]$ y pH. Tiempo de reacción 45 minutos [5].

Ensayo	$[H_2O_2]$ (mM)	$[Fe^{2+}]$ (mM)	pH	%DDQO		C.O (USD/m ³)
				Y _{exp}	Y _{pred}	Y _{exp}
1	14.56	1.25	6	38.7	37.7	1.71
2	4.85	0.25	4.5	24.9	22.5	0.66
3	24.27	0.25	4.5	28.4	29.3	2.7
4	24.27	1.25	4.5	35.1	37.6	2.98
5	14.56	0.75	4.5	32.0	33.3	1.95
6	24.27	0.75	6	38.2	36.8	2.86
7	24.27	0.75	3	44.9	43.0	2.92
8	14.56	1.25	3	47.5	47.0	2.1
9	4.85	0.75	3	36.9	36.0	0.96
10	14.56	0.25	3	31.6	32.6	1.7
11	4.85	1.25	4.5	36.9	38.3	0.86
12	14.56	0.75	4.5	34.2	33.3	1.96
13	14.56	0.75	4.5	33.8	33.3	1.95
14	4.85	0.75	6	31.0	32.9	0.77
15	14.56	0.25	6	29.8	30.3	1.65

• Ecuaciones de regresión

De acuerdo a los resultados de regresión multivariable para la degradación de DQO y costos de operación (C.O), (valores no mostrados aquí) al examinar los valores P, se observa que los factores ($[Fe^{2+}]$ y pH) y el término cuadrático pH-pH (CC) son significativos para la eficiencia del proceso, representada en la variable de respuesta %DDQO, en el intervalo de confianza del 95% (es decir, $P > 0.05$). Los demás términos cuadráticos e interacciones no son significativos para el proceso. Para C.O, los factores ($[Fe^{2+}]$, $[H_2O_2]$ y pH) y el término cuadrático pH-pH (CC), son significativos. Ninguna de las interacciones y demás términos cuadráticos afectan el proceso. La calidad de ajuste de los modelos es muy alta, con valores para los coeficientes de determinación múltiple: $R^2 = 0.938$ para %DDQO y $R^2 = 0.999$ para C.O. Los altos valores de R^2 revelan la idoneidad del modelo de MSR utilizado. Los coeficientes de correlación múltiple ajustados cambiaron ligeramente con respecto al coeficiente de determinación múltiple, %DDQO y C.O, 82.7% y 99.6% respectivamente,

lo que indica que hubo suficientes datos para concluir sólidamente sobre la calidad del ajuste. Además, los valores predichos por los modelos de regresión y los valores experimentales concuerdan muy bien, como se muestra en la Tabla 1. Los modelos de regresión para %DDQO y los C.O se muestran en las Ecs. (1) y (2).

$$\begin{aligned} \%DDQO = & 59.4 + 0.66 * [H_2O_2] + 33.9 * [Fe^{2+}] \\ & - 19.97 * pH - 6.1 * 10^{-3} \\ & * [H_2O_2]^2 - 0.27 * [Fe^{2+}] \\ & * [H_2O_2] - 0.013 * [H_2O_2] \\ & * pH - 5.72 * [Fe^{2+}]^2 \\ & - 2.33 * [Fe^{2+}] * pH \\ & + 2.22 * (pH)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} C.O \left(\frac{USD}{m^3} \right) = & -0.082 + 0.11 * [H_2O_2] + 1.36 \\ & * [Fe^{2+}] + 0.3 * pH - 3.5 \\ & * 10^{-4} * [H_2O_2]^2 - 1 \\ & * 10^{-3} * [Fe^{2+}] * [H_2O_2] \\ & + 5.1 * 10^{-4} * [H_2O_2] * pH \\ & - 0.38 * [Fe^{2+}]^2 - 0.11 \\ & * [Fe^{2+}] * pH - 0.03 \\ & * (pH)^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación, minimizar los C.O y maximizar la eficiencia de remoción de DQO, el problema de optimización se resolvió empleando Ecs. (1) a (3) y usando MS Excel Solver.

$$\begin{aligned} \min C.O(Fe^{2+}, H_2O_2, pH) \\ \%DDQO \geq 45\% \\ 0.25 \leq Fe^{2+} \leq 1.25 \\ 4.85 \leq H_2O_2 \leq 24.27 \\ 3 \leq pH \leq 6 \end{aligned} \quad (3)$$

El %DDQO se fijó en el 45%, debido a que con este valor se garantiza que se cumpla con el valor permisible por la legislación colombiana (Resolución N° 0631 de 2015). Así, $[Fe^{2+}] = 1.21$ mM, $[H_2O_2] = 4.85$ mM y $pH = 3$ fueron determinados como las condiciones óptimas de operación, alcanzando una remoción de DQO del 45% y un C.O de 1.03 USD/m³.

Con el objetivo de verificar el modelo propuesto y el resultado de la optimización, se realizó la evaluación cinética durante 90 minutos de reacción, a las condiciones óptimas establecidas, $[Fe^{2+}] = 1.2$ mM, $[H_2O_2] = 4.85$ mM y

pH = 3. De acuerdo a la Fig. 1, la eficiencia del proceso Fenton para la remoción de DQO bajo las condiciones óptimas se estabilizó alrededor 75% (CQ+F), equivalente al 47% del proceso F y los valores previamente predichos por el modelo fueron 45% para la DQO (a 45 minutos). El error entre los resultados experimentales y predichos para la DQO fue del 4%. Además se puede observar que, después del minuto 45 minutos de reacción, la eficiencia del proceso es casi constante.

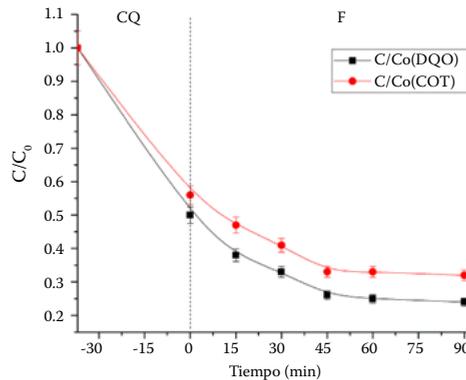


Figura 1. Evolución de la remoción de DQO y COT mediante el proceso acoplado CQ+F. Condiciones experimentales: $[Fe^{2+}] = 1.2$ mM, $[H_2O_2] = 4.85$ mM y pH = 3, C.O = 1.24 USD/m³ (C.O_{CQ} = 0.21 USD/m³ + C.O_F = 1.03 USD/m³). Las líneas en la Figura son de tendencia, no del modelo [5].

Conclusiones

Las condiciones óptimas de operación para el proceso F fueron: $[Fe^{2+}] = 1.2$ mM, $[H_2O_2] = 4.85$ mM y pH = 3 con unos costos de operación (C.O) de 1.24 USD/m³. Se encontró que los factores $[Fe^{2+}]$ y pH evaluados, son altamente influyentes en la eficiencia del proceso. A estas condiciones se realizó el análisis cinético durante 90 minutos de reacción. La eficiencia del proceso secuencial CQ+F, produjo decoloración total. Se observó que después de 60 minutos de reacción, la eficiencia del proceso es constante. La DQO se redujo en un 75%, el carbono orgánico total (COT) se redujo en un 62, lo que implica que el proceso Fenton es eficiente para eliminar un alto contenido de materia orgánica. La eliminación de la turbidez y sólidos totales fue del 97% y 86% respectivamente. La relación DBO_5/DQO de aguas residuales sin procesar es 0.14 y aumentó a 0.41; lo que indica que el agua tratada es biodegradable. De acuerdo al análisis de toxicidad, la Artemia salina manifestó un 10% de mortalidad al ser sometida al agua residual tratada.

Agradecimientos

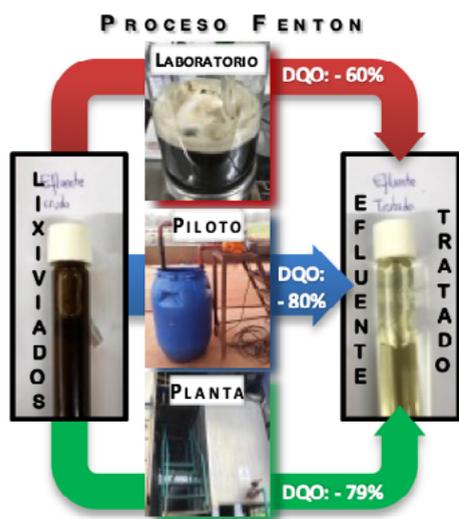
Los autores agradecen a la Dirección de Investigación de la Universidad EAFIT, por el apoyo financiero de esta investigación.

Referencias

- [1] C.Z. Liang, S.P. Sun, F.Y. Li, Y.K Ong, T.S. Chung, J. Memb. Sci. 469, (2014), 306.
- [2] H. Olvera-Vargas, X. Zheng, O. Garcia-Rodriguez, O. Lefebvre, Water Research 154, (2019), 277.
- [3] C. Amor, E. Torres-Socías, J.A. Peres, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, M.S. Lucas, J. Hazard. Materials 286, (2015), 261.
- [4] D.B, Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner. Water Research 139, (2018), 118.
- [5] E. GilPavas, I. Dobrosz-Gómez, M.A. Gómez-García. J. Environmental Management 191, (2017,) 189.

Proceso Fenton aplicado a lixiviados de un relleno sanitario: escalado de laboratorio a planta

Hernán D. Traid^{1,2}, Iván E. López^{1,2}, Anabela N. Dwojak^{1,2}, Carla G. Silva¹, Enrique G. Aguirre¹, Anahí B. Insaurralde¹, Cecilia M. Puchalski¹, María L. Vera^{1,2}, Marta I. Litter³.



Los lixiviados son subproductos líquidos generados en los rellenos sanitarios. Dichos líquidos presentan gran heterogeneidad y variabilidad en su composición, lo cual dificulta el uso de procesos convencionales de tratamiento para cumplimentar la normativa ambiental. En este trabajo, se realizó el escalado de un proceso Fenton para el tratamiento de lixiviados de un relleno sanitario de la Provincia de Misiones (República Argentina) a niveles de laboratorio, piloto y planta. Los resultados de laboratorio pudieron ser replicados e incluso mejorados durante el proceso de escalado. A escala planta,

se obtuvo un 79% de reducción de la DQO, empleado como parámetro de evaluación global de la descontaminación, y reducciones de 43%, 91%, 93% para $N-NH_3$, DBO y alquilbencensulfonatos, respectivamente, como parámetros críticos característicos de este efluente, dando cuenta del exitoso proceso de escalado.

(1) Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Félix de Azara 1552, Posadas, Argentina, traidhernan@gmail.com

(2) Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), UNaM, CONICET, FCEQyN, Félix de Azara 1552, Posadas, Argentina.

(3) Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Introducción

Los lixiviados son subproductos generados durante la operación normal de los rellenos sanitarios, como resultado de la percolación de líquidos a través de los residuos sólidos en proceso de estabilización [1]. La presencia de agua, en combinación con procesos físicos, químicos y microbiológicos, transfiere los contaminantes de los residuos sólidos al líquido, resultando en la formación de lixiviado [2]. Desde el punto de vista de su composición, los lixiviados presentan una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos, que pueden ser clasificados en [3]: materia orgánica disuelta, macrocomponentes inorgánicos (Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl, SO_4^{2-} , HCO_3^-), metales pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn), compuestos xenobióticos (hidrocarburos aromáticos, fenoles, alifáticos clorados, pesticidas, plastificantes), pudiendo estar presentes otras especies químicas en concentraciones muy bajas (boratos, sulfuros, arseniato, Ba, Li, Hg, Co) [4]. La composición depende fundamentalmente de la fase de estabilización en la que se encuentren los residuos sólidos generados en los núcleos urbanos (RSU), lo cual se conoce como edad de los lixiviados [1]. Sin embargo, diversos factores como la composición de los RSU (hábitos alimenticios, situación socio-económica de la población, etc.), condiciones climáticas (precipitación, infiltración, etc.) y la forma de operación (recirculación de los lixiviados, implementación de procesos de aireación, etc.), pueden tener efecto sobre las tasas de generación y el tiempo de degradación de los RSU [5]. Debido a esta heterogeneidad y variabilidad en su composición y volúmenes generados, los tratamientos convencionales suelen no ser suficientes para cumplir con las normas ambientales. Adicionalmente, los exitosos resultados hallados a escala de laboratorio con la aplicación de tecnologías combinadas podrían no verse reflejados en el mismo tratamiento realizado a mayor escala [1]. Atendiendo a esta problemática, una alternativa promisoriosa es el proceso Fenton, que consiste en la adición al efluente a tratar de una sal ferrosa (Fe^{2+}) y de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) a pH ácido para promover la generación de radicales libres altamente oxidantes. El presente trabajo es la continuidad de desarrollos anteriores [6-8], y se enfoca en el tratamiento de lixiviados de un relleno sanitario de la Provincia de Misiones (República Argentina) a escala de laboratorio, piloto y planta.

Materiales y Métodos

La toma y caracterización de muestras de los lixiviados se realizaron según métodos estandarizados [9]. Se realizaron caracterizaciones priorizando

parámetros relevantes según los requerimientos de tratamiento: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), nitrógeno amoniacal (N-NH₃), alquilbencensulfonatos (ABS) y hierro soluble (Fe_s). Se realizaron ensayos del proceso Fenton en tres escalas: laboratorio, piloto y planta. Todos los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente y en aire, empleando reactivos de calidad industrial, FeSO₄·7H₂O (Servinlab®), H₂O₂ (Interox®, 200 vol), H₂SO₄ (Servinlab®, 25%) para acidificar el medio a pH 3, [H₂O₂] = 0,2 M y una relación en peso [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50. Dado que la cantidad de hierro presente en el lixiviado (≈15 mg/L) no era suficiente para la reacción Fenton, debió ser incorporado externamente. Como el peróxido es un oxidante soluble en el efluente, no puede ser separado de las muestras tomadas periódicamente para el análisis, y continúa actuando durante la determinación de la DQO, dando lugar a resultados erróneos. Para detener la evolución, se seleccionó como reactivo inhibidor una solución saturada de carbonato de sodio (Na₂CO₃, Biopack®, pureza analítica), adicionando 3 mL de inhibidor a 10 mL de muestra [10]. Todos los sistemas se operaron por lotes y se utilizó un volumen de reacción con una relación de aspecto (alto/diámetro o ancho) en torno a 1:1. Para la neutralización del lixiviado luego del tratamiento Fenton (llevándolo a pH 6) y precipitación de compuestos de hierro, se usó NaOH (Glensol®, 25%).

Para los ensayos a **escala de laboratorio**, se trataron 0,5 L de lixiviado, en recipientes cilíndricos de vidrio de 1 L de capacidad, montados sobre un agitador magnético de velocidad regulable.

En los ensayos a **escala piloto** se trataron 100 L de lixiviado, en un reactor de PEAD (polietileno de alta densidad), de 200 L de capacidad y geometría cilíndrica. Por otra parte, se definieron dos cambios: la agitación pasaría de ser mecánica (agitador magnético) a hidráulica por recirculación del líquido en tratamiento. La succión e impulsión se localizaron próximas al fondo del reactor a fin de garantizar la mezcla del sistema, y se adicionó antiespumante (Glensol® 5919) en una concentración de 0,25%, antes de la acidificación e incorporación de los reactivos Fenton.

En la aplicación a **escala planta** se trataron 1000 L de lixiviado, en un reactor de acero inoxidable de 1500 L de capacidad y geometría cúbica, inerte a las condiciones de ensayo y con suficiente resistencia mecánica. Se adaptó el sistema de agitación hidráulica para una rápida homogenización de reactivos, disponiendo la succión próxima al fondo del reactor, e impulsión tangencial próxima a la superficie. Se adicionó el mismo antiespumante al 0,25%.

Resultados y Discusión

La eficiencia del proceso en las diferentes escalas se evaluó a partir de la DQO como parámetro de descontaminación global. En la Tabla 1, se observan los resultados de los cambios en la DQO en las diferentes escalas. A escala laboratorio, se logró una reducción de la DQO del 60% en 24 h de tratamiento, lo cual resultó sumamente promisorio para el escalado. Operativamente, se destaca la formación de espumas durante el agregado de los reactivos, asociada a la presencia de ABS, lo cual plantea la necesidad de incorporación de sustancias antiespumantes a escalas mayores, como se mencionó previamente.

Tabla 1. Evolución de DQO. Tiempo en horas

Tiempo	Laboratorio	Piloto	Planta
1	40%	61%	58%
2	42%	65%	63%
3	—	69%	67%
24	60%	80%	79%

La Tabla 1 muestra reducciones de la DQO del orden del 80% después de 24 h de tratamiento a escala piloto y planta, lo cual indica la mejora de la eficiencia global del tratamiento a partir del escalado. Además, la incorporación del antiespumante mejoró sustancialmente las condiciones operativas y redujo el plazo para la concreción del proceso de tratamiento.

En la Figura 1 se visualiza la evolución puntual de los valores de DQO para las tres escalas.

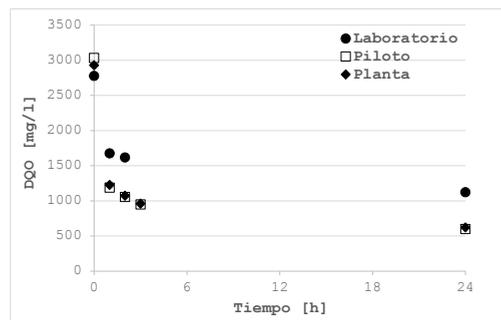


Figura 1. Evolución de valores de DQO durante el tratamiento del lixiviado por el proceso Fenton. Escala de laboratorio, piloto y planta.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la evolución de N-NH₃, DBO, ABS y hierro en solución (Fe_s) en las diferentes escalas evaluadas luego de 24 h de tratamiento.

Tabla 2. Parámetros medidos en la aplicación del proceso Fenton luego de 24 h de tratamiento del efluente a diferentes escalas

Muestra	N-NH ₃	DBO	ABS	Fe _s *
Laboratorio	13%	85%	48%	9,2
Piloto	49%	90%	93%	12,5
Planta	43%	91%	93%	11,1

* Número de veces de aumento de la concentración respecto del efluente sin tratar

Se observan importantes reducciones de los parámetros relevantes, alcanzándose a escala planta el 43%, 91%, 93% para N-NH₃, DBO y ABS, respectivamente. Por otro lado, el alto valor de Fe_s es resultado de la adición de reactivos del proceso Fenton y de la elevada solubilidad del Fe al pH de la muestra (pH ≈ 3).

Como se indicó en la sección experimental, se realizó un proceso de neutralización del lixiviado tratado. A una muestra de 1 L de lixiviado tratado a escala planta, se adicionó NaOH hasta pH 6, se homogenizó y se dejó sedimentar por 30 minutos, colectando una muestra del sobrenadante. Con esta etapa se logró reducir la concentración del Fe_s en la fase líquida aproximadamente a la mitad, producto de la sedimentación de compuestos de hierro (óxidos, hidróxidos, etc.). Esta etapa es relevante ya que operativamente los barros son separados del efluente y la fracción líquida sigue el tren de tratamiento.

Por otra parte, mejoras en parámetros perceptivos como color, olor o turbiedad, promueven la aceptación social de los tratamientos implementados. En la Figura 2, se presenta una fotografía con dos vasos de precipitados. El de la izquierda corresponde al efluente crudo, sin tratar, y presenta un color oscuro y opaco; el de la derecha corresponde al efluente tratado mediante la aplicación del proceso Fenton a escala de laboratorio; como se observa, el líquido es traslúcido, de color amarillo claro, constituyendo una mejora sustancial del tratamiento.



Figura 2. Cambio de color. Izquierda: lixiviado crudo.
Derecha: lixiviado tratado mediante proceso Fenton a escala laboratorio.

Conclusiones

Se concretó satisfactoriamente el escalado de un proceso Fenton para el tratamiento de lixiviados de un relleno sanitario de la Provincia de Misiones (República Argentina). El cambio de escala no es trivial ni directo, particularmente durante la aplicación de un proceso de variables interdependientes como el Fenton empleado en el tratamiento de efluentes reales, y de la complejidad de los lixiviados. A pesar de ello y manteniendo las relaciones de reactivos, se obtuvieron muy buenos resultados a escala planta. Las mejoras operativas implementadas al pasar de la escala de laboratorio a piloto (cambio del tipo de agitación y agregado de antiespumante) mejoraron el desempeño del proceso, y se lograron mantener a escala planta, siendo un resultado muy promisorio frente al desafío que representa la gestión de estos complejos efluentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Federal de Inversiones (CFI) de Argentina por el financiamiento.

Referencias

- [1] C.A. Quintal Franco, G. Giacomán Vallejos, B. Jiménez Cisneros, R.I. Méndez Novelo, E.R. Castillo Borges, M.R. Sauri Riancho, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25 (3) (2009) 133-145.
- [2] F. Wang, D.W. Smith, M. Gamal El-Din, *J. Environ. Eng. Sci.* 2 (2003) 413-427.

- [3] P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, T.H. Christensen, *Environ. Sci. Technol.*, 4, (2002) 297-336.
- [4] D. Ramírez-Sosa, E. Castillo-Borges, R. Méndez-Novelo, M. Sauri-Riancho, M. Barceló-Quintal, J. Marrufo-Gómez, *Waste Management*, 33 (2013) 390-395.
- [5] P. Torres-Lozada, L.E. Barba-Ho, C. Ojeda, J. Martínez, Y. Castaño, *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 1 (2014) 245-255.
- [6] A.B. Insaurralde, A.N. Dwojak, M.L. Vera, H.D. Traid, *IV Jornada de Ciencia, Tecnología e Industria y V Jornada de Jóvenes Investigadores. Posadas*, Argentina, 2019.
- [7] H.D. Traid, M.L. Vera, A.N. Dwojak, I.E. López, C.G. Silva, M.I. Litter, *4º Congreso de Ingeniería y Ciencias Aplicadas en la Triple Frontera (MEC3F)*, Foz de Iguazú, Brasil, 2019, 102.
- [8] A.B. Insaurralde, A.N. Dwojak, C.G. Silva, M.L. Vera, H.D. Traid, *XXXVII Congreso interamericano virtual de ingeniería sanitaria y ambiental. AIDIS*. Abril 2021. Aceptado.
- [9] APHA, 1989, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed. Editors: APHA, Am. Water Works Assoc. and Water Environment Federation. (Washington, DC).
- [10] T. Wu, J.D. Englehardt, *Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (1) (2012) 2291-2298.

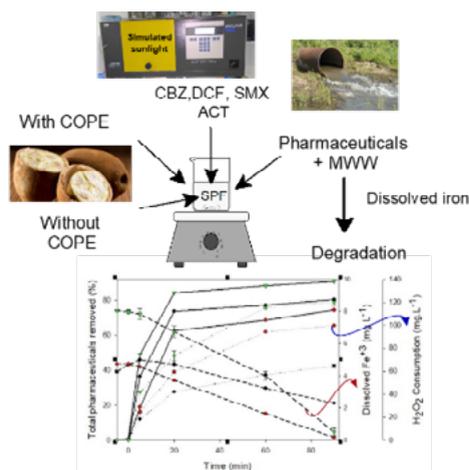


2.2 Foto Fenton



The Amazonian fruit Copoazu as enhancer of solar photo Fenton action during the elimination of pharmaceuticals in municipal wastewaters

L. Manrique-Losada¹, H. Santanilla¹, D. Osorio¹,
D. de los Ríos¹, R. Torres-Palma².



In this research, the capability of aqueous extract of Copoazu (*Theobroma grandiflorum*) pulp (COPE), an Amazonian fruit, to enhance the degradation of pharmaceuticals present in municipal wastewater, by solar photo-Fenton (SPF) at pH 6 was evaluated. Copoazu is widely used as a raw material in the production of Colombian sweets. The total pharmaceuticals degradation by SPF was significantly improved with COPE at pH 6. COPE did not show photoactivity with sunlight, and the

photodegradation enhancement of pharmaceuticals can be explained by the increased solubility of iron ions. The results suggest that polyphenols present in the COPE are capable of complexing the Fe⁺³ ions avoiding their precipitation. Therefore, this work shows for the first time the use of copoazu to improve the photo-Fenton reaction and increasing the efficiency of pharmaceuticals degradation in waters.

Introduction

Photo Fenton process has shown to be efficient in the degradation and mineralization of pollutants found in municipal wastewater [1]. However, the photo-Fenton process at natural pH is not efficient since Fe³⁺-aqua

(1) Universidad de la Amazonia, Centro de Investigaciones CIMAZ-Macagual, Cl. 17 Diagonal 17 con, Cra. 3E, Florencia Caquetá, Colombia, l.manrique@udla.edu.co.

(2) Universidad de Antioquia, calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia

complexes tend to precipitate above pH 3, which decreases the efficiency of the photocatalytic process [2]. Thus, the use of organic iron-complexing ligands has recently gained interest to enhance the performance of photo-Fenton systems [2]. In fact, Fe³⁺-organic ligand complexes can remain soluble in a wider pH range, and allow the process at natural pH. In many cases, the quantum yield is improved by the organic iron-complexing ligands, as well as the photoactivity in a wider fraction of the solar spectrum, up to 580 nm [1].

Citric and oxalic acids, are the most studied ligands that have shown to promote the iron solubility at natural pH. Humic acids, EDDS [1], and saccharic acid [3] have also been studied. The results are interesting and promising for performing photo-Fenton process at natural pH. Copoazu, is Amazonian fruit of Colombia, which is widely used in the production of Colombian sweets. To this purpose, part of the pulp is used and the other part is discarded. The pulp contains polyphenols around 481.43 ± 44.9 mg of galic acid L⁻¹. Polyphenols are also able to complex iron ions and increase the solubility of it in aqueous solutions at near neutral pH values [4]. Some polyphenols are also able to act as photosensitizers and promote the formation of reactive oxygen species (ROS).

The aim of this work is to evaluate the influence of aqueous extract of copoazu fruit pulp (COPE) in the degradation of sulphametoxazole, diclofenac, acetaminophen and carbamazepine by solar photo-Fenton (SPF) at natural pH (pH near to 6). These antibiotics was chosen because they have been found in municipal wastewater of Colombia [5].

Material and Methods

- Chemicals

Iron (III) sulfate hydrate and hydrogen peroxide were purchased from Panreac. sulfuric acid, acetonitrile (HPLC grade), sodium bisulfite and sodium hydroxide were supplied by Merck. Carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCF), sulfamethoxazole (SMX) and acetaminophen (ACT) were supplied by Sigma-Aldrich. All solutions were prepared using deionized water or municipal wastewater from Florencia (Colombia). Two different types of wastewaters were used, containing 20 and 30 mg L⁻¹ of TOC.

- Analytical measurements

The concentration of the four drugs was analyzed using an HPLC Shimadzu with UV detector and a C18 column (5 μm , 4.6 x 150 mm). The injection volume was 100 μL . The mobile phase was 25 mmol L^{-1} formic acid/acetonitrile, in gradient mode. The total organic carbon (TOC) was monitored by combustion catalytic oxidation method using a TOC-L Shimadzu. Dissolved iron was determined by 1-10-orthophenanthroline with sample filtered and unfiltered, the hydrogen peroxide concentration was followed by the meta vanadate method. Concentration of total poly-phenols present in fruit extracts was measured by Folin-Ciocalteu method.

- Experimental procedure

SPF experiments were carried out at natural pH (pH 6.2) using 1 mgL^{-1} of each drug (SMX, DCF, CBZ and ACT) spiked in distilled water and real municipal wastewater, 5 mg L^{-1} Fe (III) and 68 to 120 mg L^{-1} H_2O_2 . Extract fruit doses were according to the following molar ratios Fe^{+3} : COPE = 0.07, 0.16 and 0.25. The SPF degradation was done with

Results and Discussion

Initially, the four pharmaceuticals were subjected to SPF in distilled water at natural pH with and without the presence of COPE. In addition, photolysis, H_2O_2 /light and COPE acting alone were also tested (Fig. 1). As seen, with the sunlight action 22% of initial pharmaceuticals charge were eliminated at 90 min. DCF is the main responsible of this achievement. In fact, 70% of this compound was eliminated in 90 min, which is due to its ability to absorb light between 254 and 290 nm.

It has been also reported that polyphenols, which are present in COPE, can act as photosensitizers and promote the formation of reactive oxygen species (ROS). Furthermore, the elimination of fluoroquinolone antibiotics, throughout ROS, has been previously reported [6]. To investigate the possible formation of ROS from COPE photolysis, a new experiment in presence of the fruit and solar light was carried out. No additional improvement on pharmaceuticals photolysis occurs in presence of COPE. This suggests that polyphenols in COPE are not able to generate ROS, which is probably related to the poor sunlight absorption of the extract (data not shown). In its turn, as

seen in Fig. 1, H_2O_2 improves significantly (from 22% to 42%) the action of the sunlight (H_2O_2 /light).

On the other hand, SPF at pH 6 is not able to degrade more than 34% of the total of pharmaceuticals concentration (Fig. 1), which is probably due to the iron precipitation. Iron particles can avoid the light penetration and decrease the efficiency of light action on the pharmaceuticals. Interestingly, the addition of COPE to the SPF significantly improves the degradation of the pollutants. In fact, when COPE is added in a molar ratio of $Fe^{+3}:COPE=1:0.16$ or more, up to ~90% of pharmaceuticals elimination is achieved after only 20 min.

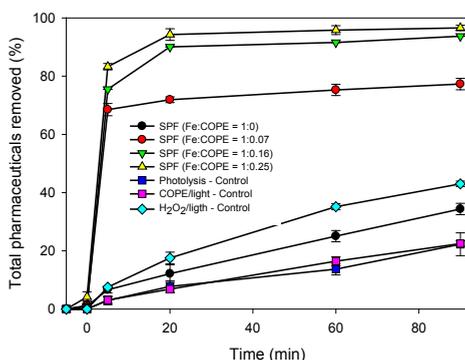


Figure 1. SPF at natural pH applied to elimination of pharmaceuticals in water. $[Fe^{+3}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$. $[Pharm]_0 = 0.0066 \text{ mM}$. $[H_2O_2]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$

Therefore, the positive effect of COPE can be due to the ability of COPE to act as iron ligand, allowing the process to occurs at pH 6. To proof this hypothesis, the dissolved iron was measured during the photo-Fenton process in presence and in absence of COPE. The results, presented in Fig. 2, show that, for all molar ratios $Fe^{+3}:COPE$ evaluated, the concentration of dissolved iron remained above 3.8 ppm during the first 20 min of illumination. In fact, in presence of the higher molar ratio of $Fe^{+3} : COPE$, 80% of the initial iron remains in solution during the hole experiment (Fig. 2). On the contrary, in absence of COPE more than 95% of iron is very quickly precipitated. It is important to note that at the end of treatment with addition of COPE, the solution pH is only slightly reduced (from 6.2 to 5.8).

According to Figure 2, when the molar ratio $Fe^{+3} : COPE$ was increased, H_2O_2 consumption also increased. This behavior is attributed to the higher availability of iron species to react with H_2O_2 .

Finally, the SPF process in presence of COPE was evaluated for the degradation of the pharmaceuticals spiked in raw municipal wastewater (secondary treatment inlet). According to figure 3, the total removal of drugs and the consumption of peroxide follow a similar behaviour.

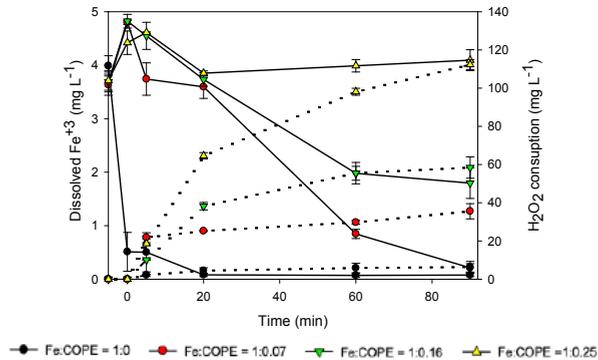


Figure 2. Behavior of dissolved iron and H_2O_2 consumption during SPF at natural pH with COPE in different molar relations $\text{Fe}^{+3} : \text{COPE}$. (·): Dissolved Fe^{+3} and (—): H_2O_2 consumption. $[\text{Fe}^{+3}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$. $[\text{Pharm}]_0 = 0.0066 \text{ mM}$. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$

With the increase of the initial concentration of iron (5 to 10 mg L^{-1}) the percentage of pharmaceuticals removal as well as peroxide consumption increases. It is necessary to clarify that the obtained removals are high (82 to 92%) and the iron remains dissolved during the first 20 min of treatment.

On the other hand, in Fig. 3, it can be also seen that an increase in the initial TOC concentration of the MWW has a negative effect on the degradation. As expected, the presence of HO radical scavengers (mainly ions such bicarbonate and carbonate) in the MWW reduces the efficiency of the process.

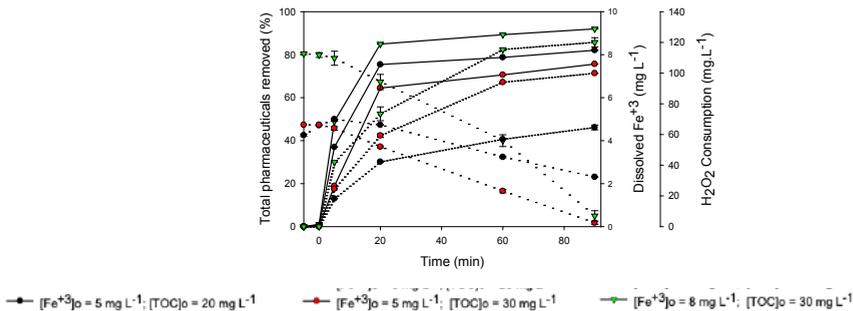


Figure 3. SPF at natural pH of MWW with four pharmaceuticals added with COPE with different initial TOC. (—): Total pharmaceuticals removed; (---): Dissolved Fe^{+3} and (....): H_2O_2 consumption. $[\text{Pharm}]_0 = 0.0066 \text{ mM}$. $\text{Fe}^{+3} : \text{COPE} = 1 : 0.16$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$

Conclusions

The COPE improves the degradation of the pharmaceuticals present in MWW by SPF at natural pH (near to 6). This is probably due to the increased solubility of iron promoted by polyphenols presents in the copoazu fruit extract. Therefore, this work shows for the first time, the use of copoazu fruit to improve the efficiency of the photo-Fenton at natural pH to remove pharmaceuticals and the viability of this process is made visible to be applied in developing countries, by valorizing materials that are otherwise considered mainly as raw matter in agroindustria or just as wastes.

Acknowledgments

The authors thank Universidad de la Amazonia for the financial support of this research within the framework of the funding of doctoral theses. The authors also thank Colciencias for the financial support through project No. 111577757323 and Universidad de Antioquia (UdeA) for the sustainability program.

References

- [1] S. Papoutsakis, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J. L. Garcia Sanchez, C. Pulgarin, and S. Malato, *Catalisys Today*, vol. 5, Feb. 2015.
- [2] S. Villegas-Guzman, P. Giannakis, R. A. Torres-Palma, and C. Pulgarin, *Applied Catalysis. B Environment.*, vol. 205, pp. 219–227, 2017.
- [3] G. Subramanian and G. Madras. *Water Research*, vol. 104, pp. 168–177, 2016.
- [4] S. Papoutsakis, C. Pulgarin, I. Oller, R. Sánchez-Moreno, and S. Malato, *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 890–896, 2016.
- [5] A. M. Botero-Coy et al., *Science Total Environmental*, vol. 642, pp. 842–853, 2018.
- [6] J. Porras, C. Bedoya, J. Silva-Agredo, A. Santamaría, J. J. Fernández, and R. A. Torres-Palma. *Water Research*, vol. 94, pp. 1–9, 2016.

Sewage Treatment Plant Effluent Containing Benzophenone-3, Fipronil and Propylparaben Treatment By Solar Photo-Fenton at Neutral pH Using Different Ferric Organic Complexes

C. E. S. Paniagua (PG)^{1*}, E. O. Marson (PG)¹, I. A. Ricardo (PG)^{1,2},
E. A. Alberto (PG)^{1,3}, M. C V. M. Starling (PQ), A. G. Trovó (PQ)¹



The degradation of benzophenone-3, fipronil, and propylparaben by solar modified photo-Fenton in sewage treatment plant effluent at neutral pH was evaluated. Different organic ligands were assessed, oxalate (Ox), citrate (Cit), nitrilotriacetic acid (NTA), ethylene diaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylene diamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS). At neutral pH, and in the presence of 200

mg L⁻¹ H₂O₂, the best ferric ion concentration was 5.6 mg L⁻¹ for all complexes. The increase of iron/ligand molar ratio presented different behavior for each complex, since the ligand may complex with free released ferric ion or compete for hydroxyl radicals. Among all complexes, FeOx was not appropriate for the treatment, degrading a maximum of 30% of the mixture of compounds and FeNTA (1:1) presented the best result (97% of compounds present in the mixture). However, acute toxicity and treatment costs studies must still be performed for a more reliable comparison between tested ligands.

(1) Federal University of Uberlândia, Institute of Chemistry, 38400-902, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

(2) Save University, Faculty of Natural and Exact Sciences, 0301-01, Chongoene, Gaza, Mozambique

(3) Serviço Distrital de Educação, Juventude e Tecnologia de Bilene, 0304-02, Macia, Gaza, Moçambique

(4) Federal University of Minas Gerais, Department of Sanitary and Environmental Engineering, 31270-010, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

*e-mail:cleiseano.paniagua2@gmail.com

1. Introduction

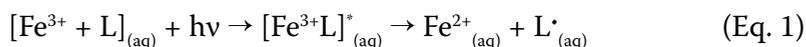
The presence of contaminants of emerging concern (CEC) in different aqueous matrices, specifically pharmaceuticals, personal care products (PPCPs) and pesticides, has been reported and documented as a current environmental problem [1]. The main source of continuous input of these products to aquatic compartments are municipal sewage treatment plants (STP), which are ineffective in removing these pollutants [2]. Among them, fipronil (FIP), oxybenzone (Benzophenone-3, BP-3) and propylparaben (PPB) have been detected in the order of $\mu\text{g L}^{-1}$ and ng L^{-1} in treated effluent [3-5].

FIP, an insecticide applied for agricultural and domestic use, is a recalcitrant compound to conventional sewage treatment and has been discharged into the environment through the recovery of treated wastewater and sewage sludge considered as suitable for application in agriculture [3].

PPB is widely used as an antimicrobial preservative in processed foods and PPCPs, and its carcinogenic and endocrine disrupting action makes it one of the most relevant CEC [4].

BP-3 shown an absorption of UV-B (280-315 nm) and UV-A (315-400 nm) light, which made it suitable to be used as a UV filter in sunscreen formulations [5]. BP-3 is also an endocrine disruptor and, added to the aforementioned deleterious effects associated to FIP and PPB, it becomes necessary to propose alternatives for the treatment of effluents containing these three pollutants.

Advanced Oxidation Processes (AOPs) which are based on the generation of highly reactive hydroxyl ($\text{HO}\cdot$) radicals have been suggested as effective alternatives to improve wastewater treatment. Among them, special attention is given to the modified photo-Fenton process in which organic iron complexes are used for the application at neutral pH as stable complexes keep iron soluble in a wide pH range and increase the efficiency of light absorption [6]. It is worth mentioning that the photolysis of these complexes leads to the formation of Fe^{2+} (Eq. 1), improving the efficiency of the photo-Fenton process (Eq. 2) [6,7].



Many studies have reported the use of organic ligands in photo-Fenton process, namely oxalate (Ox), citrate (Cit), nitrilotriacetic acid (NTA), ethylene

diaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) aiming at the decolorization of textile effluents or at simultaneous and isolated degradation of CEC in deionized water (DW) and in STP effluent [8-10].

These results motivated the evaluation of the viability of different ligands (Ox, Cit, NTA, EDTA and EDDS) in the simultaneous degradation of the aforementioned compounds, in STP effluent by solar photo-Fenton. This investigation presents several important advances in the use of ligands in the photo-Fenton process for the degradation of CEC.

2. Material and Methods

2.1 Reagents

All reagents were analytical grade. FIP (98.77 wt%) was acquired from SinochemSingbo. PPB ($C_{10}H_{12}O_3$, purity >99 wt%) ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$) and BP-3 ($C_{14}H_{12}O_3$, purity >98 wt%) were purchased from Sigma-Aldrich and a mixture of these three compounds (0.5 g L^{-1} each) was prepared in acetonitrile. Ferric nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) was purchased from Synth. NTA ($C_6H_6NNa_3O_6$, Sigma-Aldrich), EDTA disodium salt ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, Synth), EDDS trisodium salt ($C_{10}H_{13}N_2Na_3O_8$, Sigma-Aldrich), potassium oxalate monohydrate ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, Synth), sodium citrate dihydrate ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, Synth) from Synth were used as sources of ligands for the formation of complexes with Fe^{3+} . H_2O_2 (30 wt %), Na_2SO_3 and 1.10-phenanthroline ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$). Other reagents employed in this study were: potassium titanium oxide oxalate ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich) ($\geq 90\%$), hydroxylamine hydrochloride ($NH_2OH \cdot HCl$, Êxodo), HPLC-grade methanol (CH_3OH) from J. T. Baker, acetic acid (CH_3COOH) from Panreac, anhydrous sodium acetate (CH_3COONa) and sulfuric acid (H_2SO_4) from Dinâmica. All chemical solutions were prepared using ultrapure water ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) from a Milli-Q water purification system.

2.2 STP effluent

The effluent from the STP was sampled in February, 2020 at the Municipal Department of Water and Sewage located in Uberlândia, Brazil ($18^\circ 55' 08'' \text{ S}$, $48^\circ 16' 37'' \text{ W}$). The collection was carried out in the flotation channels after the following stages: preliminary treatment (bar screens + desanders),

upflow anaerobic sludge blanket (UASB), coagulation-flocculation (ferric chloride, FeCl_3) and flotation.

2.3 Photodegradation experiments

All photodegradation experiments were conducted in a dark-glass vessel (5.5 cm depth, 0.13 cm width and 5.0 cm of optical path) under magnetic stirring (350 rpm). STP (500 mL) was spiked with 0.5 g L^{-1} of a mixture of the target compounds in acetonitrile in order to obtain $100 \mu\text{g L}^{-1}$ of each CEC.

These experiments were carried out under solar radiation, during winter days, between 10 a.m. and 2 p.m. Aliquots were taken from the initial solution (-10 min), ferric complex was added to the reaction medium, and another sample was taken (-5 min), both for HPLC analysis. The oxidant was then added to solution, and samples were taken for HPLC, total iron and H_2O_2 concentration analyses after five minutes of the dark Fenton process (0 min). At this moment, the system was exposed to solar irradiation, and aliquots were taken at pre-established times (5, 10, 20, 30, 40, 50 and 60 min) for analytical measurements. Incident irradiation (W m^{-2}) was monitored by a radiometer (MU-100, Apogee) with an ultraviolet sensor (250-400 nm) and monitoring data were used to calculate the normalized irradiation time ($t_{30\text{W}}$). For the optimization of photo-Fenton operational parameters, three sets of experiments were performed: (i) first, at initial matrix pH (7.4) and in the presence of $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ with different ferric concentrations (0.7, 1.4, 2.8 and 5.6 mg L^{-1}), and at fixed Fe:Ligand molar ratios (Fe:L) (1:1 for FeCit, FeEDTA, FeEDDS, FeNTA and 1:3 for FeOx); (ii) using the matrix pH, $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and, applying the best ferric concentration, different Fe:L molar ratio were evaluated (1:2 for FeCit, FeEDDS, FeEDTA and FeNTA; 1:3 and 1:4 for FeCit and FeEDDS; 1:5 and 1:6 for FeCit and 1:6 for FeOx).

Results were expressed by total percentage degradation of the mixture of CEC which was calculated by arithmetic average, considering percentage degradation of each compound at each specific time.

2.4 Chemical and bioassay analysis

CEC concentrations during experiments were determined by a LC-6AD high-performance liquid chromatograph equipped with a UV-DAD detector, equipped with a Phenomenex C-18 column (Luna $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4.6 \text{ mm}$). Ultrapure water acidified with 0.01% (% v/v) of acetic acid (HAc) and methanol

(MeOH) were used as mobile phase. A flow rate of 1 mL min⁻¹ of 75:25 (% v/v) in STP effluent of MeOH:HAc were used for HPLC analyses of CECs during experiments. In these conditions, retention times of 5.6 ± 0.1, 9.0 ± 0.1 and 10.2 ± 0.1 min; monitored at 256, 279 and 289 nm were obtained for PPB, FIP and BP-3, respectively. Also, in these conditions, limits of detection (LOD) were 1.2 µg L⁻¹ for FIP and BP-3 and, 0.40 µg L⁻¹ for PPB and, the limits of quantification (LOQ) were 4.2 µg L⁻¹ for BP-3 and FIP and, 1.3 µg L⁻¹ for PPB. Considering the LOQ, the analytical method enabled the assessment of up to 96% of removal for BP-3 and FIP, and 99% of removal for PPB. So, up to 97% of total removal of CEC mixture may be measured by arithmetic average in this work.

3. Results and Discussion

3.1. Iron concentration

Iron concentration is one of the most relevant operational parameters in photo-Fenton process. For all ferric complexes used in this study, better degradation efficiencies were obtained with an increase of ferric iron concentration which ranged from 0.7 up to 5.6 mg L⁻¹.

For the FeEDDS (1:1), FeEDTA (1:1) and FeCit (1:1) ferric complexes, 5.6 mg L⁻¹ of Fe³⁺ presented the best results. However, the concentrations of the target compounds did not reach the respective LOQ (4.2 µg L⁻¹ for BP-3 and FIP and 1.3 µg L⁻¹ for PPB) under these conditions. For FeOx (1:3), even the highest evaluated concentration of Fe³⁺ was unable to improve process efficiency reaching approximately 30% degradation for all conditions. FeNTA complex (5.6 mg L⁻¹ of Fe³⁺) was the ferric complex with better degradation rates and reaching the LOQ of target compounds (4.2 µg L⁻¹ for BP-3 and FIP and 1.3 µg L⁻¹ for PPB) after a t_{30W} of 55.5 min. For the chosen ferric ion concentration (5.6 mg L⁻¹), FeEDDS reached 62% degradation of the mixture after a t_{30W} of 59.7 min, FeEDTA removed 97% of the target compounds after a t_{30W} of 71.9 min, and FeCit achieved a maximum CEC degradation efficiency equivalent to 37% after t_{30W} of 66.6 min.

3.2 Iron/Ligand (Fe: L) molar ratio

Different Fe/L molar ratios were assessed for each ligand tested according to the complexation reaction stoichiometry, and different behaviors were observed. A higher Fe: L molar ratio (1:6) for FeOx complex did not improve

CEC degradation, thus oxalate is not appropriate for the treatment of STP effluent containing target CEC at neutral pH. For FeEDTA and FeNTA, the Fe:L molar ratio of 1:2 was assessed, and an increase of ligand in the system did not improve the degradation efficiency for any of the complexes. This can be due to the competition for HO[•] radicals between the excess of ligands and the target compounds.

The increase of Fe:L molar ratio from 1:1 to 1:3 improved the degradation rate of target compounds in the presence of FeEDDS complex from 62% to 85%. The higher amount of EDDS in solution guarantees the complexation of free Fe³⁺ released in the reaction medium, avoiding its precipitation and recycling iron species. However, higher Fe:L molar ratio (1:4) did not show significant difference upon CEC degradation rate when compared to FeEDDS (1:3). So, a higher amount of EDDS can also act as HO[•] scavenger. So, the optimum Fe:L molar ratio for FeEDDS is 1:3. For FeCit, better degradation rates for BF-3, FIP and PPB were obtained using the Fe:L molar ratio equivalent to 1:5, which removed 84% of the target compounds at the end of the treatment time. This result demonstrates that a higher Fe/L molar ratio improves the efficiency of the process, since FeCit (1:1) only removed 37% of CEC after the same treatment time. Similarly to observations made with FeEDDS, this occurs due to the complexation of free ferric ions released in solution, thus avoiding its precipitation. Once FeCit (1:6) did not have a significant difference upon efficiency when compared to FeCit (1:5), the later (1:5) was chosen as the optimum Fe:L molar ratio for Cit to be used in further experiments.

Conclusions

The solar photo-Fenton modified with ferric organic complex presented itself as a viable alternative for FIP, PPB and BP-3 removal in STP effluent at neutral pH. At fixed H₂O₂ concentration (200 mg L⁻¹) and different Fe:L molar ratios (1:1 for FeCit, FeEDTA, FeEDDS, FeNTA and 1:3 for FeOx) the concentration of 5.6 mg L⁻¹ Fe³⁺ provided better CEC degradation rates for all assessed complexes. Higher Fe:L molar ratios provided different behavior for the evaluated ferric organic complexes. For FeEDTA, FeNTA and FeOx, an increase in the Fe/L molar ratio did not improve process efficiency, since the ligand excess acts as HO[•] scavengers. In addition, oxalate is not recommended for this application, since FeOx presented approximately 30% degradation of the CEC mixture at the end of the treatment. For FeCit and FeEDDS, higher Fe:L molar ratio improved process efficiency, because the excess of ligand can

complex with the free ferric ion released in solution, thus regenerating the iron complex to react with the oxidant. Best Fe/L molar ratios for FeCit and FeEDDS were 1:3 and 1:5, respectively. Comparing the efficiency of different ferric complexes evaluated in this study, FeNTA presented the best results as it removed 97% of the CEC mixture after t_{30W} of 64.8 min, using Fe:L molar ratio of 1:1. However, this scenario is still under evaluation as further studies considering the evaluation of acute toxicity of target-organisms and total costs of each treatment option must be performed for a more reliable comparison.

Acknowledgments

CNPq, CAPES, FAPEMIG and Multiuser Laboratory of the Institute of Chemistry (Federal University of Uberlândia).

References

- [1] M.C.V.M. Starling, C.C. Amorim, M.M.D. Leão, *Journal Hazardous Materials*, 372 (2019) 17.
- [2] W. Brack, et al., *Science of the Total Environmental*, 503–504 (2015) 22.
- [3] A.M. Sadaria, C.W. Labban, J.C. Steele, M.M. Maurer, R.U. Halden, *Water Research*, 155 (2019) 465.
- [4] J.C. Hanekamp, A. Bast, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 39 (2014) 213.
- [5] Z.R. Hopkins, L. Blaney, *Environment International*, 92–93 (2016) 301.
- [6] S.J. Mazivila, I.A. Ricardo, J.M.M. Leitão, J.C.G. Esteves da Silva, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 24 (2019) 1.
- [7] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, *Applied Catalysis. B, Environmental*, 209 (2017) 358.
- [8] D.R. Manenti, P.A. Soares, A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quiñones, R.A.R. Boaventura, R. Bergamasco, V.J.P. Vilar, *Chemical Engineering Journal*, 266 (2015) 203.
- [9] A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, *Water Research*, 43 (2009) 684–694.
- [10] S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Ruíz-Delgado, A. Cabrera-Reina, L. Cornejo-Ponce, S. Malato, *Journal of Hazardous Materials*, 372 (2019) 129.

Combination of treatment, using PAC, Fe³⁺ and Chitosan in coagulation and solar Photo Fenton in leachates of landfills case study

Liceth P Rebolledo^{1,*},

Victoria Arana Rengifo², Clara I Camacho^{1,2}.



A sanitary landfill located in Atlántico-Colombia, produces leachates with high load of recalcitrant organic matter. At present, these leachates are treated with PAC: it reduces organic matter by 20% and residual chlorine and aluminum species cause high salinity in the soil and filtration of pollutants into underground water sources. The purpose of this research was to test the efficiency of organic matter removal a laboratory scale through the COD percentage, with

three treatments: PAC, Fe³⁺ and Chitosan as coagulants; in conjunction with the photo-Fenton solar system assisted with Ferrioxalate (FFSF) that uses clean and renewable energy, with results of 63%, 80% and 85% respectively. The results obtained indicate the high favorability in the remediation of leachates produced in landfills in the department of Atlántico-Colombia, through the combination of treatments using chitosan complying with the limits required by Colombian regulations in resolution 0631 of 2015 and 1207 2014.

Introduction

The Sanitary landfills are considered as an engineering work, built as a strategy to reduce environmental pollution caused by household solid waste; However, one of the by-products that are formed are leachates that, if

(1) Universidad de la Costa, Barranquilla, Colombia.

(2) Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia.

*lrebolle5@cuc.edu.co.

they do not have adequate treatment, can contaminate groundwater, soil and air to a greater extent, contradicting the functionality for which they were designed.

Currently, a sanitary landfill in the Atlantic Department produces leachates that are treated with aluminium polychloride (PAC), a synthetic coagulant that only reduces the organic matter present by 20%, from a COD of 5400 to 4320 mg O₂ L⁻¹, indicating that it requires alternatives of effective treatments that provide ecological sustainability and greater efficiency.

Among the treatments are known; biological processes (aerobic and anaerobic) and physicochemical, such as: coagulation / flocculation [1], chemical precipitation, extraction, evaporation, ozonation, adsorption on activated carbon, advanced oxidation processes (POA) [2], membranes of ionic exchange among others.

The purpose of this research was to: a) Physicochemically characterize the leachates produced by the landfill located in the department of Atlántico / Colombia. b) Evaluate the removal efficiency of organic matter (% RMO), with three combinations of treatments with: PAC, Fe³⁺ and Chitosan as coagulants and solar Photo Fenton. c) Compare the combination of treatments with the current treatment with PAC that is executed in the landfill, in terms of efficiency and quality of the effluent, according to current legal regulations for dumping.

The evaluation of the removal efficiency of the three treatments was analysed by means of a central composite design with response surface methodology.

It is important the coupling of the solar fofenton treatment advantage the use of clean energy such as solar and the assembly of a central parabolic collector (CPC), mitigates the impacts produced by global warming, and facilitates the absorption of ultraviolet rays in the process catalytic photo.

Material and Methods

Landfill Leachate

The leachate was obtained from the municipal sanitary landfill located in Tubará city (Atlántico, Colombia. According to the physic chemical properties of leachate, it can be classified as stabilized (Table 1).

Table 1.Physicochemical properties of landfill leachate.

Parameter	Value
Temperature (°C)	30
pH	8.3
Conductivity (mS cm ⁻¹)	23.8
Dissolved oxygen (mg L ⁻¹)	1.7
Turbidity (NTU)	354
Salinity (ppt)	13.5
Total dissolved solids (g L ⁻¹)	15.5
BOD ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	426
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	6200
BOD ₅ /COD	0.07
Al (mg L ⁻¹)	1595
Cr (mg L ⁻¹)	0.52
Fe (mg L ⁻¹)	11.4
Cu (mg L ⁻¹) <	0.02
Pb (mg L ⁻¹) <	0.10
Cd (mg L ⁻¹) <	0.02
Na (mg L ⁻¹)	3243
Ca (mg L ⁻¹)	95.9

Analytic Measurements

Measurements of temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen, salinity and total dissolved

solids were performed using a multiparameter analyzer (556 MPS, YSI, Yellow springs, USA, Accuracy +-2%). Turbidity was measured using a portable turbidity meter (2100 Q, Hach Company, Loveland, USA, Accuracy +_ 2%). Biology Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD) were determined according to APHA Standard Methods (5210 D. Respirometry Method and 5220D. Closed Reflux, Colorimetric Method). A thermo-reactor (ECO 25, VELP Scientifica, Usmate Velate, Italy, Accuracy and a UVIS spectrophotometer (Genesys 10 S, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA, Accuracy < 2%) at a wavelength of 600 nm were used to determine COD.

Combination of Treatments

Three different combinations of processes were performed: (i) Treatment: Coagulation/sedimentation using PAC followed by solar photo-Fenton process (ii) Treatment 2: Coagulation/sedimentation using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ followed by ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process, and (iii) Treatment 3: coagulation/sedimentation using Chitosan followed by ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process to evaluate the efficiency of removal organic matter, carried out in a lab-scale photoreactor.

Lab-Scale Photoreactor

A compound parabolic collector (CPC) was used as a photoreactor to perform the experiments.

The CPC consists of three polymethyl methacrylate tubes (length 40 cm, internal diameter 25 mm and thickness 3 mm) connected in series and exposed to an anodized aluminum reflecting surface, with an inclination of 10.9° corresponding to the local latitude and exposed surface area 0.36 m^2 . The photoreactor has a recirculation tank of 2 L and a recirculation pumps with a flow rate of 18 L min^{-1} . The total radiation accumulated in the photo-reactor was measured using a digital radiometer (UV513AB, General Tools & Instruments, New York, EE. UU., Accuracy $\pm 4\%$) mounted in the same inclination. The amount of accumulated UV energy ($\text{QUV}_n \text{ kJ L}^{-1}$) in the time interval was calculated according to Equation (1)

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \left[\Delta t_n (UV_{g,n}) \frac{A_{colector}}{V_{Total}} \right]$$

Where, QUV_n is accumulated radiation per unit volume in the range of n-1 (kJ L^{-1}); QUV_{n-1} is accumulated radiation per unit volume in the range of n -1 (kJ L^{-1}); Δt_n is elapsed time in interval n (s); $UV_{g,n}$ is incident radiation (kW m^{-2}); A_r is exposed surface of reactor (m^2); V_t total volume treated (L).

Solar Photo-Fenton Experiments

The solar photo-Fenton experiments were performed in a photoreactor installed at the roof of the Universidad de la Costa CUC (Barranquilla, Colombia). For the solar photo-Fenton experiments, the effluents pre-treated with PAC coagulant was added to the recirculation tank of the CPC unit, which was

homogenized in the darkness and pH was adjusted to 3.0 (the photo-Fenton processes are performed efficiently at acidic conditions, prevented iron and other metallic ions from precipitating as insoluble species).

The pre-determined concentrations of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 were added and the amount of accumulated radiation UV energy was established according to the time intervals of solar exposure (Equation (1)). Finally, the sample was taken for analyses of COD.

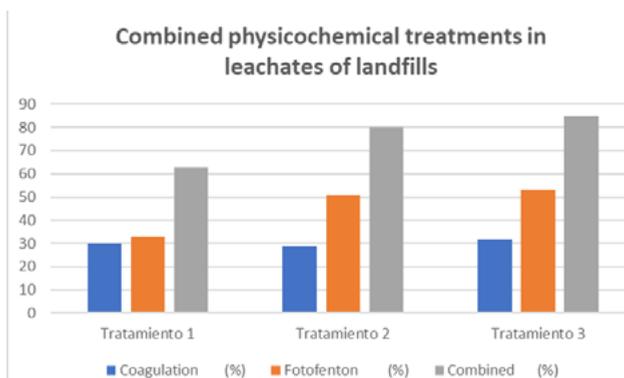
For the ferrioxalate-induced solar photo-Fenton experiments, the effluents pre-treated with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ coagulant was added to the recirculation tank of the CPC unit, the mixture was homogenized by recirculation in the darkness and the pH was adjusted to the predetermined values. The ferrioxalate complex was prepared as literature reported. The amount of H_2O_2 was added to the photoreactor after the addition of the Fe^{2+} and $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ until reach the concentration established for each substance. The final solution was exposed to the accumulated UV energy of 167 kJ L^{-1} , then the sample was taken and the COD was analyzed

Results and Discussion

Landfill leachate has a COD higher than 5000 mg L^{-1} and a BOD_5/COD ratio less than 0.10 (Table 1). This indicates the presence of persistent organic compounds and non-biodegradable

substances. Therefore, effective treatment is required, such as combined physicochemical treatments, Graph 1 on the combination of technologies allows to appreciate the efficiency of treatments.

Grafic 1. Combined treatment in leachates of landfills



The evaluation of the removal efficiency of the three treatments was analyzed by means of a central composite design with response surface methodology.

(i) Treatment: For the analysis with PAC with a percentage of organic matter removal of 30%, with optimal conditions: pH 8, dose 0.615 g L^{-1} followed the solar Photo Fenton it reaches a removal of 63%; with an optimum of $13.3 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$; $2.56 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$

(ii) Treatment: For the analysis of coagulation with Fe^{3+} with a percentage of organic matter removal of 29%, with optimal conditions: pH 7 doses of $2.5 \text{ g L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ followed the solar fenton reaches a removal of 80%; with an optimum of $10.8 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and $1.97 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ and $5.91 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

(iii) Treatment: For the coagulation analysis with chitosan, an, optimal percentage of 32% was obtained with, pH 4 a dose of 100 mg / L . Followed solar fenton reaches a removal of 85%; with optimal conditions: pH: 5.00, dose of H_2O_2 : $2, 10 \text{ g L}^{-1}$ and the $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ratio: $0.86 / 2.59 \text{ g L}^{-1}$.

The three treatment being more efficient and chitosan is used is a biodegradable polymer promoted by the new technology called ecological soil restoration [3] it reduction of the environmental footprint produced by synthetic polymers such as iron sulfates, iron chloride and PAC, which have sanitary problems, such as sulfides, generating sludge with high carcinogenic load and high levels of pipe corrosion that increase treatment costs.

In addition, the formation of a bidentate complex with oxalic acid stabilizes the Fe^{2+} cation, providing photocatalysis with a greater quantum yield and the possibility of working at neutral pH, such as pH 6, required by government dumping regulations inscribed in the Resolution 631 of 2015 and 1207 of 2014 of Colombia. It should be noted that residual iron is biodegradable and safe for environmental matrices [4]

Conclusions

The characterization makes it possible to identify that the filling must adjust coupled treatment systems that allow improving the percentage of organic matter removal. The combination of technology such as coagulation and solar Photo Fenton contributes to the reduction of organic matter in leachate.

Three alternative combined treatments were assessed for reduction of COD in leachate from the sanitary landfill located in Atlántico-Colombia. At the

sanitary landfill located in Atlántico-Colombia, coagulation with PAC is currently used, obtaining a 20% reduction of COD (final COD of 4960 mg O₂L⁻¹). Under these conditions, the effluent from the treated leachate cannot be discharged into public wastewater (COD legal limit is 2000 mg O₂ L⁻¹).

The use of natural coagulants that reduce the footprint of Environmental pollution is important.

Acknowledgments

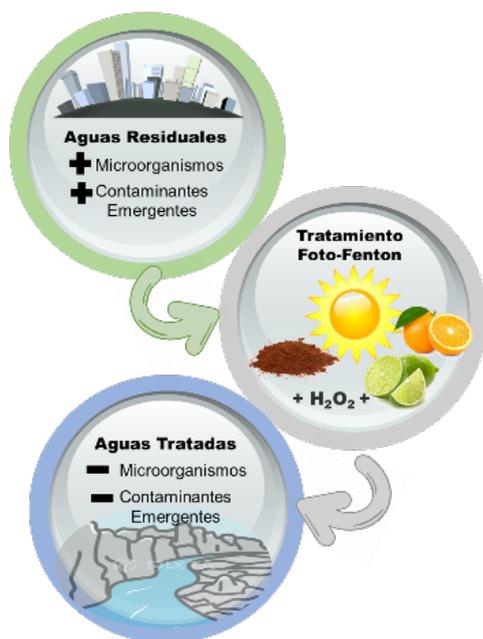
Feel free to contact the organizing committee for any further information.

References

- [1] Bakraouy, H., Souabi, S., Digua, K., Dkhissi, O., Sabar, M., & Fadil, M. (2017). Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation-flocculation process using experimental design methodology. *Process Safety and Environment Protection*, 109, 621-630.
- [2] Lak, M. G., Sabour, M. R., Ghafari, E., & Amiri, A. (2018). Energy consumption and relative efficiency improvement of Photo-Fenton–Optimization by RSM for landfill leachate treatment, a case study. *Waste management*, 79, 58-70.
- [3] Yang, Z., Haijiang, Z., Yan, L., Wu, H., Yang, H., Wu, Q., Li, H., Li, A., & Cheng, R. (2014). Valuation of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation performance, low toxicity and good floc properties. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 480-488.
- [4] Vilar, V.J.P., Rocha, E.M.R., Mota, F.S., Fonseca, A., Saraiva, I., & Boaventura, R.A.R. (2011). Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water research*, 45, 2647-2658.

Una propuesta “verde” del proceso Foto-Fenton en el tratamiento de aguas residuales municipales empleando recursos naturales

*P. Villegas-Guzman¹, S. Giannakis², C. Pulgarin²,
R. Torres-Palma³.*



Esta investigación presenta un novedoso proceso “verde” de foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales empleando el sol, fuente natural de hierro y productos agroindustriales. El uso de hierro mineral, en lugar de sales de hierro, promovió la inactivación de *E. coli*. Además, la adición de ácidos orgánicos (cítrico, tartárico y ascórbico) mostró una mejora significativa del proceso, alcanzando la inactivación total. Dos productos naturales ricos en ácidos orgánicos (limón y naranja), fueron probados como aditivos. La formación de complejos fotoactivos con el mineral hierro y los ácidos orgánicos de los productos promueven

un Fenton homogéneo. El proceso propuesto fue probado contra diferentes efluentes secundarios de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales. La inactivación bacteriana se alcanzó, sin rebrote de microorganismos, después de 48, eliminado el 40% del total de contaminantes emergentes identificados y casi el 50% de remoción COT.

(1) Universidad de la Amazonia, carrera 11 # 5–69, Florencia, Colombia, p.villegas@udla.edu.co.

(2) Escuela Politécnica Federal de Lausana, EPFL-SB-ISIC-GPAO, Station 6, CH-1015, Lausana, Suiza.

(3) Universidad de Antioquía UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia

Introducción

El proceso foto-Fenton se ha convertido en la alternativa más interesante para el tratamiento de aguas residuales debido a su simplicidad y fácil aplicación. Debido a la fotoactividad de los complejos férricos, este proceso se considera catalítico incrementando la eficiencia de la reacción clásica de Fenton. La formación de estos complejos mediante ligandos orgánicos favorece la solubilidad del hierro a pH cercanos de la neutralidad, contrarrestando una de las principales limitaciones de este proceso. Además, el uso de ligandos orgánicos permite el uso de luz solar como fuente de radiación dada foto-actividad de los complejos férricos formados favoreciendo la implementación del proceso.

Diferentes compuestos orgánicos han mostrado su eficiente acción como ligandos, en especial con grupos carboxílicos, entre otros. De esta manera, se identifica la posible aplicación de productos naturales como la naranja y el limón, ricos en ácidos orgánicos, como fuentes de ligandos para la formación de órgano-complejos férricos foto-activos bajo radiación de luz solar.

Por otra parte, el estudio de fuentes de hierro se hace interesante en procura de mejorar la viabilidad del proceso, en especial fuentes de Fe^{3+} , debido a ser ésta la forma más abundante del hierro. Además, fuentes naturales de hierro presentan mayor estabilidad frente a la radiación, la oxidación en medio natural y las variaciones de pH.

Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es evaluar un proceso Foto-Fenton empleando radiación solar, una fuente natural de hierro y aditivos naturales de la naranja y el limón, para la eliminación microbiológica y de contaminantes emergentes (CE) de aguas residuales municipales a pH cercano a la neutralidad.

Materiales y Métodos

Se empleó un simulador solar (Hanun) equipado con una lámpara de xenón de 1500 W con 560 cm² de área de iluminación, 600 W/m² de intensidad, 0.5% de UVB y 5-7% de UVA. 100 mL del agua a tratar (10^6 CFU/mL *E. coli*), se mezcla inicialmente con los aditivos naturales, 500 µL de suspensión del material de hierro (100 µg/10 mL) y peróxido de hidrógeno 25 ppm. Los ensayos preliminares fueron realizados con agua residual sintética mientras que para los ensayos de aguas reales, se empleó un efluente secundario de la planta de tratamiento de aguas municipales Vidy (Lausana, Suiza).

El material de hierro fue tomado de la mina de hierro de Colombia ubicada en Duitama (Boyacá). Los aditivos naturales fueron extractos acuosos de las cáscaras de limón y naranja y los jugos de estos [1]. La cuantificación de *E. coli* se realizó con base en el método de dispersión en plato [2]. El seguimiento a la carga orgánica se realizó mediante COT, COD y UPLC/MS-MS. Se realizó seguimiento al hierro disuelto y el peróxido de hidrógeno consumido por los métodos de ferrozina y oxisulfato de titanio, respectivamente.

Resultados y Discusión

Con el fin de evaluar el efecto de la utilización de la fuente natural de hierro (M-Fe) en el proceso foto-Fenton, se determina la inactivación bacteriana en aguas residuales simuladas, empleando *E. coli* como objetivo, en presencia de aditivos naturales de limón (L) y naranja (O) en forma de extracto (EX) y jugo (J) y bajo radiación de luz solar (Fig. 1). Las adiciones de los agentes naturales no modificaron significativamente el pH de la solución y los experimentos fueron llevados a cabo a pH cercano a la neutralidad.

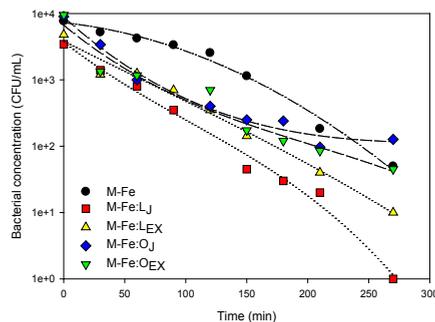


Figura 1. Inactivación bacteriana por foto-Fenton solar con productos naturales. M-Fe: mineral natural de hierro, L: limón, O: naranja, EX: extracto acuoso, J: jugo.

Los resultados muestran de manera promisorio que el sistema propuesto promueve la inactivación bacteriana en todos los casos estudiados. Sin embargo, el solo uso del material de hierro (M-Fe) demostró una eficiencia más lenta que en los casos de los aditivos naturales. La presencia de los aditivos naturales sea a modo de extracto o la adición directa de los jugos de limón o naranja, favorecen significativamente el proceso, acelerando la inactivación y alcanzando incluso la inactivación completa de la bacteria de estudio como en el caso del extracto de limón (M-Fe:L_{EX}).

Para comprender la evidente mejora de los aditivos naturales se debe considerar la composición de los aditivos, la cual se constituye de diferentes ácidos orgánicos, entre otros, como ácidos cítrico, tartárico y ascórbico [3]. Los dos primeros, presentan alta capacidad quelante del Fe^{3+} , permitiendo la permanencia del hierro en solución a pH cercanos a la neutralidad. Además, los complejos cit- Fe^{3+} y tra- Fe^{3+} presentan alta foto-actividad bajo acción de radiación solar [4], lo cual conlleva a la rápida reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, en presencia de H_2O_2 , promueve la reacción Fenton clásica, generando eficientemente radicales hidroxilo, además de especies radicalarias orgánicas del ligando que eventualmente podría contribuir a la inactivación bacteriana.

Por otra parte, al ácido ascórbico es conocido como un fuerte agente reductor [5], que además de tener capacidad quelante, su carácter reductor conlleva a la transformación del Fe^{3+} a Fe^{2+} , consecuentemente promueve la reacción Fenton y producir eficientemente $\bullet\text{OH}$.

Los resultados indican que el efecto positivo de la complejación del hierro para llevar a cabo el proceso foto-Fenton, supera en gran medida el efecto negativo que se presenta por la adición extra de materia orgánica de los aditivos naturales correspondiente a los demás componentes presentes.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se pone a prueba la capacidad del sistema foto-Fenton solar en aguas residuales reales usando un efluente secundario de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales. Se encontró total inactivación bacteriana, sin rebrote de microorganismos después de 48 h. Además, se determinaron los contaminantes emergentes (CE) presentes en el efluente, encontrando 21 fármacos diferentes. El seguimiento a la remoción de estos CE se presenta en la figura 2.

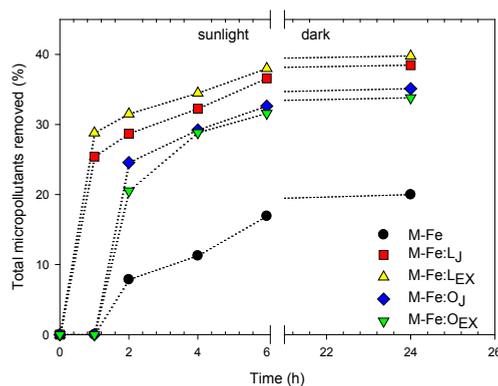


Figura 2. Eliminación de CE totales por foto-Fenton solar con productos naturales.

Los resultados indican que el proceso es promueve la remoción de sustancias recalcitrantes a tratamientos convencionales, logrando hasta 40% de eliminación de CE totales. Se observó una mayor eficiencia del proceso por la adición de los productos naturales en especial en los casos del limón. Se demuestra la eficiencia de los órgano-complejos de hierro descritos anteriormente y su capacidad para reducir el Fe^{3+} del material natural del hierro, promoviendo un Fenton clásico homogéneo.

Finalmente, el alcance del proceso se evaluó en relación con la oxidación de la materia orgánica global haciendo seguimiento a la demanda química de oxígeno (COD) y carbono orgánico total (COT) (Fig. 3A y 3B, respectivamente).

De acuerdo con los resultados, el sistema resulta eficiente para la oxidación de la materia orgánica presente en el efluente secundario, alcanzando remociones de COD hasta de 50%, además de poder promover la mineralización de parte de la materia orgánica, alcanzando hasta 40% de remoción de TOC. Se observa además que el proceso puede promover la oxidación de la materia orgánica incluso en ausencia de la luz solar, sugiriendo una continuidad de la reacción Fenton clásica.

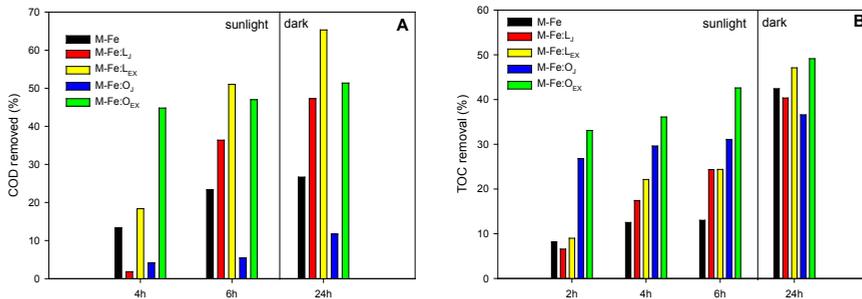


Figura 3. Remoción de COD y TOC por foto-Fenton solar con productos naturales.

Conclusiones

En esta investigación se logra evidenciar una nueva forma de llevar a cabo el proceso foto-Fenton solar empleando materiales naturales como fuente natural de hierro y aditivos provenientes del limón y la naranja como precursores del proceso foto-Fenton, otorgando así la característica de ser un proceso “verde”. El proceso mostró ser eficiente para promover la inactivación bacteriana con una mejoría por la presencia de los aditivos naturales tanto en

forma de extracto acuoso o el jugo mismo de éstos. La eficiencia del proceso se atribuye a la facilidad de algunas especies de los productos naturales para actuar como agentes quelantes del Fe^{3+} del material del hierro, principalmente los ácidos cítrico, tartárico y ascórbico. La eficiencia del sistema fue evaluada en un efluente secundario real, mostrando capacidad para la inactivación bacteriana sin recrecimiento. Además, se logró la eliminación de casi el 40% del total de contaminantes emergentes identificados, principalmente de productos farmacéuticos, con alta eficiencia de oxidación de la materia orgánica logrando hasta 50% de mineralización, con actividad incluso con interrupción de la radiación solar.

Agradecimientos

Se agradece a la Agencia de Desarrollo y Cooperación de Suiza (SDC) y al Fundación Nacional de Ciencia de Suiza (SNSF) por su apoyo en el proyecto No 146919.

Referencias

- [1] P. Villegas-Guzman, S. Giannakis, R.A. Torres-Palma, C. Pulgarin, *Applied Catalysis B Environmental*, 205 (2017) 219.
- [2] S. Giannakis, E. Darakas, A. Escalas-Canellas, C. Pulgarin, *Journal of Photochemical and Photobiology A*, 280 (2014) 14.
- [3] R.M. Uckoo, G.K. Jayaprakasha, B.S. Patil, *Journal of Food Composition and Analysis*, 42 (2015) 63.
- [4] Y. Baba, T. Yatagai, T. Harada, Y. Kawase, *Chemical Engineering Journal*, 277 (2015) 229.
- [5] J. Bolobajev, M. Trapido, A. Goi, *Chemical Engineering Journal*, 281 (2015) 566.

2.3 Fotocatálisis



Effluent Treatment Applying Combinations of Conventional Processes and Advanced Oxidative Processes

R. C. R. Silva¹, M. R. A. Silva¹.



Figure 1. Landfill effluent samples after photo-Fenton process treatment.

The generation of solid waste and industrial effluents is one of the biggest concerns of industrial managers, since the contamination of water by toxic and / or recalcitrant species causes great environmental impacts. In this context, Advanced Oxidative Processes (AOPs) have stood out as alternative methods in the treatment of wastewater and industrial effluents. This research presents a proposal for the treat-

ment of leachate from a landfill that accepts industrial and sanitary waste. The general objective of this is to treat the landfill using the photo-Fenton process, adding, in the future, to a biodigestion process, in order to evaluate the efficiency of the photo-Fenton process in the degradation of pollutants. After carrying out the experiments, the ideal concentration of the photo-Fenton reagents was found and the removal of 84,6% of the COD was achieved during 15 minutes of irradiation from the UV lamp. In addition, through the biodigestion process, there was an enormous production of biogas in the raw effluent.

Introduction

The development of the population in urban areas and the growing consumption of industrialized products have increased the generation of solid waste, which for the most part is destined for landfills. In these landfills, contaminants

(1) Federal University Itajubá, Av. BPS, 1303, 37500-901, Itajubá, Brazil, miladyapolinario@hotmail.com.

are generated, such as leachate that presents an environmental problem because of its high potential for contamination. Thus, in order to achieve the standards required by Brazilian's law and obtain environmental licensing for these landfills, it is necessary to have an effluent treatment system. In order to comply with this demand from city halls, analyzing problems in the treatment by conventional biological and physical-chemical processes, it is essential to look for efficient treatment alternatives within a standard of technical and economic sustainability.

In this field of research, Vilar et al. (2011) studied the application of the photo-Fenton process to the leachate generated at the Planalto Beirão landfill in the city of Porto in Portugal, in a pilot plant with a capacity of 30L at the University of Porto, operating in batch and containing a collector (0.59m^2) for the capture of sunlight, thus obtaining a removal of 40% of the TOC, 82% in the reduction of polyphenols and 83% of the aromatics contained in the treated leachate after 2 hours of reaction [1].

Thus, Advanced Oxidative Processes (AOPs) appear as a promising alternative, as they are based on the generation of the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$). These processes are applied through appropriate techniques to eliminate compounds resistant to primary (physical and chemical) and secondary (biological) treatments, and can be applied to inorganic or organic compounds (biodegradable or not) (PASCOAL et al., 2007) [2]. The photo-Fenton process, in turn, demonstrates advantages over the Fenton process, among which, there is the applicability of sunlight as an energy source for the system (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006) [3], the largest generation of hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$), due to the combination of the Fenton reagent with ultraviolet (UV) radiation, in addition to the lower use of the reagent iron and less generation of sludge (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008) [4]. Furthermore, its efficiency has already been proven in relation to other POAs, as found by Primo, Rivero and Ortiz (2008), who studied the efficiency of several POAs in terms of removing Chemical Oxygen Demand (COD) from landfill leachate and concluded that the increasing order of efficiency of the processes was: $\text{UV} < \text{UV} / \text{H}^2\text{O}_2 < \text{Fenton} (\text{Fe}^{2+} / \text{H}^2\text{O}_2) < \text{Fenton-like} (\text{Cu}^{2+} / \text{H}^2\text{O}_2) < \text{photo-Fenton} (\text{UV} / \text{Fe}^{2+} / \text{H}^2\text{O}_2)$. Thus, in this research, the treatment of leachate from a landfill containing industrial and sanitary waste was studied using photo-Fenton.

Objectives

The mainly objective of this work is evaluate the efficiency of photo-Fenton processes for the treatment of industrial and sanitary leachate aiming the union of this process with biodigestion. The specific objectives are aimed at evaluating the efficiency of photo-Fenton process in leachate degradation, the efficiency of biodigestion and biogas generation after degradation, and determine the best order of treatment processes: photo-Fenton followed by biodigestion or biodigestion followed photo-Fenton.

Material and Methods

The experiments were carried out using leachate from a sanitary and industrial landfill, without dilution. Thus, two experimental procedures were performed separately for the treatment of this effluent. In the first treatment, the photo-Fenton process was applied and in the second, the biodigestion process.

For the photo-Fenton process, firstly, 0.250 L of effluent sample was collected (no coagulation pre-treatment was applied). To this solution was added ferrous sulfate and the pH adjusted to 2.5 with sulfuric acid solution. The reaction was started when hydrogen peroxide was added to the solution (5 to 100 mol L⁻¹). Different concentrations of the photo-Fenton reagents were studied at different times. The experiments were carried out with artificial radiation. The experiments were carried out in a batch-type photo-reactor on a laboratory scale. In this reactor, the lamp (with a maximum wavelength of 365 nm) was introduced into the borosilicate glass and effectively cooled by the flow of water that circulates through the double-walled compartment (adapted from [5]). This reactor was immersed in a 1 L beaker containing the target degradation solution. Control experiments were performed using only hydrogen peroxide, radiation and / or catalyst. The removal of COD [6] was used to monitor the degradation efficiency as it is the main parameter observed by the environmental legislation for the release of this effluent. In all samples, the pH value was raised to 10 before measuring the parameters, in order to avoid the Fenton reaction after the samples were removed. Subsequently, the solution remained intact until the hydrogen peroxide was extinguished. Hydrogen peroxide was determined in all samples using the metavanadate method [7]. The samples were filtered with 0.45 μm membranes (Modern Chemistry) before each determination.

Solutions were diluted (1/10) to COD determination since the initial COD value was so high.

Before carrying out the experimental treatment procedure using biodigestion, a bibliographic review was carried out about the types of manure that could be inserted in the biodigester, the types of bacteria present in the digester, the biogas production time, biogas filtration procedures and the combustion efficiency of the same. For each batch of test, 9 bottles of 500mL were used, which were separated into 3 groups with raw effluent; supernatant and with precipitate. Then, 3L of the raw effluent sample was coagulated (the type of coagulant used does not interfere with the biodigestion process). Of these 3L, 1.5L of the supernatant sample (which were divided into 3 bottles of 500mL) and 1.5L of precipitate sample (also divided into 3 bottles of 500mL) were removed. The 9 samples of the effluent were stored in the biodigester. The biodigester was built with temperature control and thermal insulation; inside, an electrical resistance and a thermometer were used to collect the temperature, in addition, an automatic temperature controller was adapted so that the sample was biodegraded in the ideal temperature range for the study. After that, the biodigester was put into operation. The first batch had a retention time of 45 days and the temperature was 30°C. The second batch had a retention time of 45 days and the temperature was 55°C. Soon after, a syringe was used to collect the gaseous part of the samples for analysis. The biogas from the samples was stored in a flask.

Results and Discussion

The effluent was taken to the Environmental Quality Studies Center at the Federal University of Itajubá (Brazil). The industrial and sanitary leachate received has a dark color, some particles in solution and a strong odor. The average pH value of the solutions was determined 8,28. The initial COD value was $12760 \text{ mgL}^{-1} \pm 500 \text{ mgL}^{-1}$.

From the determination of COD of the experiments carried out with the photo-Fenton process, after testing different Fe/H₂O₂ concentrations, the optimal value to Fe²⁺ and H₂O₂ was $0,1768 \text{ mol L}^{-1}$ and $0,0069 \text{ mol L}^{-1}$. Figure 2 shows the results of the removal of COD for experiments applying the ideal concentration of photo-Fenton reagents. It can be noted that between the time of 0 to 15 minutes of treatment of the effluent, 84% of the COD was removed. In addition, it was observed that after 15 minutes of reaction the

rate of degradation decreases. Thus, after this period of time, there is no significant increase in the removal rate. The color change of the solution was also observed (Figure 1) and the odor was completely removed.

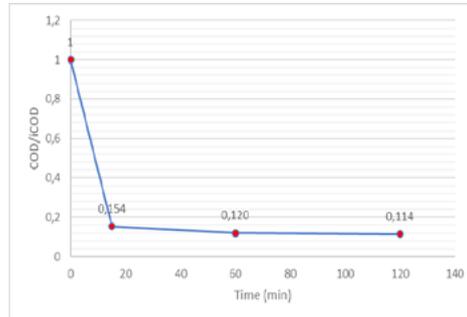


Figure 2. COD removal from the raw effluent solution treated with photo-Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1768 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,0069 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5$; $[\text{COD}] \text{ initial} = 12760 \text{ mg L}^{-1}$ Solution volume 250mL. Source: Personal Colletion.

In biodigestion, it was possible to visualize a large production of biogas in the raw effluent and the clarification of the effluent after treatment (Figure 3). The experiments need to be repeated in order to collect physical and chemical data.



Figure 3. Landfill effluent samples after Biodigestion treatment

Although the results presented do not come from the combination of the two processes, it was still possible to point out the viability of these two treatments. Also, the results presented show that the photo-Fenton reaction accelerates the degradation process of organic matter in addition to presenting high efficiency in the removal of COD in a short interval of reaction time.

Conclusions

Leachate from sanitary and industrial landfills has a high organic load and complex molecules then, effective treatment is therefore sought. For this, in this research, the processes of photo-Fenton and biodigestion were analyzed.

In the biodigestion process, it was observed the large production of biogas in the raw effluent and its clarification, however it was not possible to carry out the physical-chemical analysis. The biogas produced is an alternative for the reuse of industrial effluent, and can be used in the production of energy that will be applied in the industrial plant itself.

In the photo-Fenton process, after several tests carried out an optimum condition reagents for the treatment of sanitary and industrial wastewater was found, it being $0.1768 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ to $0.0069 \text{ mol L}^{-1}$ of H_2O_2 . Photo-Fenton treatment showed high efficiency, reaching 84,6% COD removal in a short reaction period of irradiation (15min), clarification of the effluent and odor elimination. For future work, the aim is to link the photo-Fenton process to the biodigestion process; determine the best treatment order and evaluate the efficiency in the generation of biogas.

Acknowledgments

R Silva wishes to thank the Federal University of Itajubá for the granted scholarship.

References

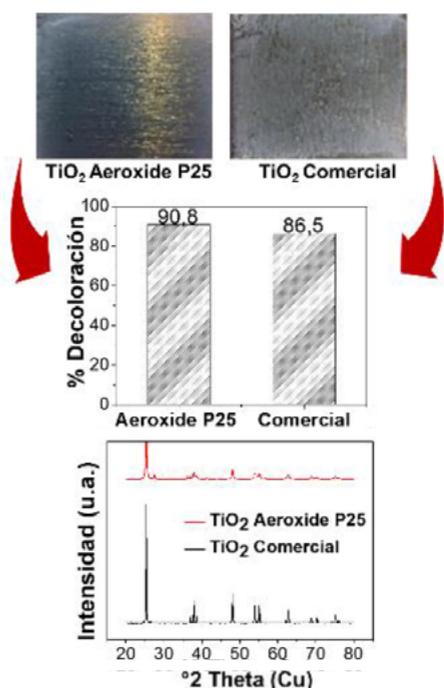
- [1] VILAR, J.P.V.; MOREIRA J.M.S.; BOAVENTURA RAR. Solar photo-Fenton as a pré-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a plot with CPCs. *Journal of Hazardous Materials*, p. 228-234, 2011.
- [2] X. PASCOAL, Salomão de Andrade et al. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, pp. 1082-1087, Oct. 2007. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500006&lng=en&nrm=iso>. access on 02 Mar. 2021. ha, 2006, 10.
- [3] PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton

Reaction and Related Chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, n. 1, pp. 1–84, jan. 2006.

- [4] PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1-2, pp. 834–42, 1 maio 2008.
- [5] M. T. Silva, E. Noulib, N. P. Xekoukoulotakisb, D. Mantzavinob, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 11.
- [6] APHA Standard Methods, 22nd ed., Method 5220 D-1997. American Public Health Association (APHA), Water Environment Federation (WEF) American Water Works Association (AWWA) (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed.; Baltimore, MD, USA, 2.54, 5.2–5.6
- [7] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, W. C. Paterlini, *Talanta*, 66 (2005) 86.

Evaluación de películas de TiO_2 Aeroxide®P25 y Comercial soportadas en acero inoxidable 316 (AISI316) para la degradación fotoelectrocatalítica de Rojo reactivo 239 (RR239).

Daniel Borrás^{1,2*}, Lina Castañeda¹, Eduardo Hernández¹, Sara Herrera³, Wilber Silva², Dora Carmona¹



La degradación de RR239 se realizó mediante un proceso de fotoelectrocatalisis con lámpara UV donde se evaluaron películas de dos fases activas: TiO_2 Aeroxide®P25 y TiO_2 Comercial soportadas en placas de AISI316 como fotoánodos y un electrodo de platino como cátodo a 1,1 V durante 1 hora. Los fotoánodos fueron construidos depositando los materiales en polvo sobre placas de AISI316 por el método de electroforesis, variando las condiciones de voltaje (10 V): continuo (no pulsado) y discontinuo (pulsado). Posteriormente, las placas fueron tratadas térmicamente a temperaturas de 250 y 350° C. Como resultado, el empleo de ambos materiales permitió alcanzar

porcentajes de degradación de color superiores al 80%. Por otro lado, las condiciones de pulsado en la electroforesis, así como la temperatura del tratamiento térmico en la construcción de los electrodos tienen gran incidencia sobre la decoloración del RR239. Adicionalmente, se realizó la caracterización de los

(1) Grupo de Investigaciones Ambientales,

(2) Grupo Óptica y Espectroscopía,

(3) Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales. Universidad Pontificia Bolivariana Circular 1 #70-01, Medellín, Colombia.

*daniel.borras@upb.edu.co.

materiales por difracción de rayos X (DRX), y el cálculo del ancho de banda mediante espectrofotometría UV-Vis. De acuerdo con los resultados, el TiO₂ Comercial es una alternativa de sustitución del TiO₂ Aeroxide®P25 en aplicaciones fotoelectrocatalíticas para la degradación de RR239 en las condiciones evaluadas, debido a su capacidad de decoloración comparable y bajo costo.

Introducción

Los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se han convertido en métodos fundamentales para la descontaminación de aguas residuales, debido a su buena capacidad de eliminar contaminantes persistentes como los colorantes. Entre los PAOs, la fotoelectrocatalisis se ha caracterizado como una tecnología promisoría en degradación de colorantes. Al respecto, Paschoal et al. [1] emplearon un fotoánodo de Ti/TiO₂ para degradar Rojo ácido 151 y Tamol®, logrando 100% de decoloración y una disminución del 95% del carbono orgánico total (COT).

El uso de fotocatalizadores con fases activas requiere de su inmovilización sobre una superficie, que le permita captar la radiación electromagnética y a la vez conducir los electrones generados. La electroforesis (EPD por sus siglas en inglés) para la inmovilización de TiO₂ en un soporte tiene ventaja frente a otros métodos debido a su versatilidad, simplicidad y bajo costo. Un método de depositación con EPD que puede generar cambios significativos en las características del recubrimiento es la manera de aplicación del voltaje, siendo continuo (no pulsado) o discontinuo (pulsado), este último es de gran interés dado que la depositación por electroforesis de corriente directa pulsada aumenta la homogeneidad de los recubrimientos, como lo demuestran Naim et al. [3] en un estudio de depositación de nanopartículas de TiO₂.

Además del proceso de depósito, un factor relevante para el escalado de los procesos fotoelectrocatalíticos es la relación entre eficiencia y costo del fotocatalizador, es decir, buena capacidad para generar radicales hidroxilos (OH•) y un costo favorable. Una forma para determinar la eficiencia fotocatalítica es el índice de producción OH•, el cual consiste en una medida relativa a la velocidad de producción de OH•. Este índice fue establecido por Xiang et al. [4], y lo utilizaron para la comparación de varios fotocatalizadores inmovilizados. El TiO₂ Aeroxide®P25, fue catalogado bajo este índice, como el más eficiente, seguido del TiO₂ anatasa con un índice de 72 % respecto al Aeroxide®P25. El objetivo de esta investigación es comparar dióxido de titanio Aeroxide®P25

y Comercial con respecto a sus propiedades fotocatalíticas y la degradación fotoelectrocatalítica de RR 239.

Materiales y Métodos

Los materiales de partida se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) para la determinación de las fases presentes en los polvos de TiO_2 , Aeroxide®P25 y Comercial, y la cuantificación de planos característicos de alta actividad fotocatalítica. Para el cálculo del ancho de la banda prohibida óptica se utilizó el método gráfico de Tauc, midiendo la absorbancia en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm con un espectrofotómetro UV-Vis (*Termo Scientific Genesys 6*).

El procedimiento de depositación (EPD) se realizó evaluando: (i) el tipo de fotocatalizador (TiO_2 Aeroxide®P25 y TiO_2 Comercial), (ii) forma de aplicación de voltaje en la electroforesis (continuo o pulsado), y (iii) la temperatura de tratamiento térmico (250 y 350 °C). El procedimiento se realizó en un volumen de 90 cm³ de metanol (99%) en una celda de 5,2 cm de diámetro interno, ambos electrodos de AISI316 y una distancia entre estos de 2 cm. El procedimiento EPD se realizó con suspensiones coloidales (10 g L⁻¹) de TiO_2 Comercial (*Smart Chemicals*), y otra de TiO_2 Aeroxide®P25 (*Sigma Aldrich*) en metanol, respectivamente, las cuales se sometieron a sonicación en un equipo *Optic ivymen system CY-500* por 15 min.

A partir de una revisión bibliográfica [5] y de estudios preliminares se definieron como condiciones de la electroforesis 10 V y 30 s, asegurando la formación de películas delgadas, y evitando el macro – agrietamiento. La aplicación del voltaje en continuo se realizó por 30 s, y por pulsado en tres intervalos de 10 s con pausas de 2 s, empleando una fuente de poder *BK Precision 9185*. Ambos procedimientos se realizaron sin agitación en un área de depositación de 3 cm² aproximadamente. Posterior al proceso de depositación, se realizó un tratamiento térmico en mufla a 250 °C y 350 °C por 1 h y un posterior lavado con agua destilada para eliminar TiO_2 residual. La nomenclatura de las muestras está dada por el tipo de material (A: Aeroxide® o C: comercial), temperatura (250 o 350) y tipo de electroforesis (NP: no pulsado o P: pulsado); por ejemplo, la muestra “C250P” correspondería al fotoánodo de TiO_2 Comercial elaborado a 250 °C de manera pulsada.

Se realizó el proceso de degradación por fotoelectrocatalisis en 50 mL de una solución de RR239, de concentración nominal inicial de 2 mg L⁻¹, en un

vaso de precipitado Pyrex® con agitación magnética. Se utilizaron los fotoánodos construidos y un cátodo de platino con un voltaje aplicado de 1,1 V, bajo iluminación UV a 365 nm (MAGNAFLUX ZB- 100F, 100W). El procedimiento se llevó a cabo en un cuarto aislado lumínicamente. Se midió la absorbancia al inicio y al final del proceso, a 519 nm (longitud de onda característica del RR239) empleando un espectrofotómetro UV-Vis . Se calculó el porcentaje de pérdida de decoloración (%Dec) como parámetro de comparación, según la ecuación (1).

$$\%Dec = \frac{C_I - C_F}{C_I} \times 100 \quad (1)$$

Donde C_I es la concentración inicial y C_F final después de una hora de degradación, en mg L^{-1} , calculadas de la curva de calibración de absorbancia-concentración ($R^2 > 0,998$).

Resultados y Discusión

Caracterizaciones de los fotocatalizadores.

Estudios previos han establecido que las fases cristalinas del fotocatalizador son fundamentales en la actividad fotocatalítica de éste. En este sentido, se procede a realizar un análisis por DRX dando como resultado una proporción de fases Anatasa-Rutilo de 87,6-12,4% para el TiO_2 Aeroxide®P25 y Anatasa de 100% para el TiO_2 Comercial. Ambos fotocatalizadores presentan los planos característicos {101}, {001}, {010}, que son asociados a la alta reactividad, siendo de mayor proporción en el comercial. Sin embargo, la presencia del plano {110} del rutilo tiene una sinergia importante logrando una mayor reactividad el Aeroxide®P25. Otra característica importante para analizar la actividad fotocatalítica es el ancho de banda óptica, del espectro de absorción para (a) TiO_2 Aeroxide®P25 y (b) TiO_2 Comercial (Figura 1) se obtuvo para el TiO_2 Aeroxide®P25 un máximo de absorción en 320 nm, el cual transformado mediante el método de Tauc corresponde a un valor de ancho de banda de 3,32 eV, de manera similar, se observa el máximo de absorción de 359 nm en TiO_2 Comercial, correspondiente a 1,69 eV de ancho de banda. El TiO_2 comercial absorbe radiación en un intervalo más amplio de longitudes de onda que el TiO_2 Aeroxide®P25, incluyendo parte del espectro visible, lo que podría indicar que es posible aprovechar una mayor parte del espectro de radiación solar. Teniendo en cuenta la proporción de fases de ambos fotoca-

talizadores y valores reportados en la literatura [6], el método empleado en este estudio da valores de ancho de banda razonables para el TiO₂ Aeroxide®P25, pero no para el TiO₂ Comercial, por lo que es necesario validar este análisis con otro método de cuantificación de ancho de banda, como es la reflectancia difusa.

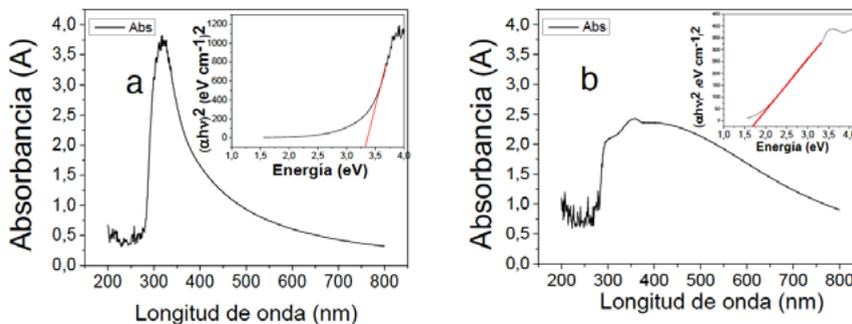


Figura 1. Espectro de absorción entre 200 y 800 nm para (a) TiO₂ Aeroxide®P25 (b) TiO₂ Comercial.

Caracterización de los fotoánodos

En la Figura 2 se muestran las imágenes de los recubrimientos C250P, C350NP, A250P y A250NP. Se observa de manera cualitativa una mayor homogeneidad en los recubrimientos elaborados mediante la técnica de pulsado (Figura 2a y 2c), acorde con lo encontrado en la literatura, y se debe a que la deposición por pulsos permite que grupos de pequeñas partículas individuales se depositen en el sustrato de acero inoxidable más rápido que los grandes aglomerados de partículas de catalizador, generando un recubrimiento con pocas irregularidades [7]. Esta tendencia se mantuvo en ambos catalizadores, no obstante, fue más evidente en el catalizador de TiO₂ Comercial como se observa en las Figura 2a y 2b.

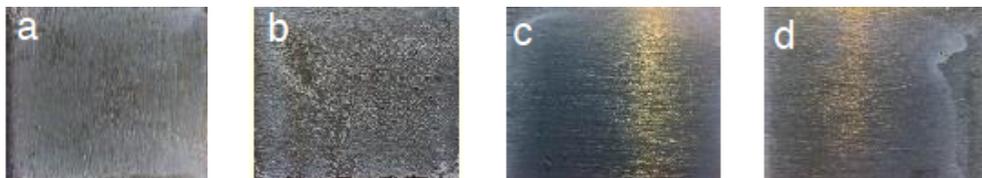


Figura 2. Registro fotográfico de los recubrimientos (a) C250P, (b) C350NP, (c) A250P y (d) A250NP.

Degradación fotoelectrocatalítica

El porcentaje de decoloración fotoelectrocatalítica para los fotoánodos construidos, (a) TiO_2 Aeroxide®P25 y (b) TiO_2 Comercial se muestra en la Figura 3. Se encuentra que para ambos materiales se da un mayor porcentaje de decoloración en los recubrimientos elaborados mediante la técnica de pulsado, debido probablemente a la mayor homogeneidad del recubrimiento. Además, se observa el comportamiento de la decoloración con la temperatura del tratamiento térmico, evidenciándose que a 250°C se alcanza una mayor decoloración que a 350°C para ambos materiales, lo cual corresponde con lo reportado en [8]. Los mejores resultados de decoloración se dieron en las muestras C250P y A250P, con 86,5% y 90,8%, respectivamente. Es de resaltar que, en ambos fotocatalizadores el porcentaje de decoloración es similar, a las condiciones evaluadas, indicando que el fotoánodo con TiO_2 Comercial podría ser una opción para sustituir al TiO_2 Aeroxide®P25 en aplicaciones de degradación fotoelectrocatalítica de RR239.

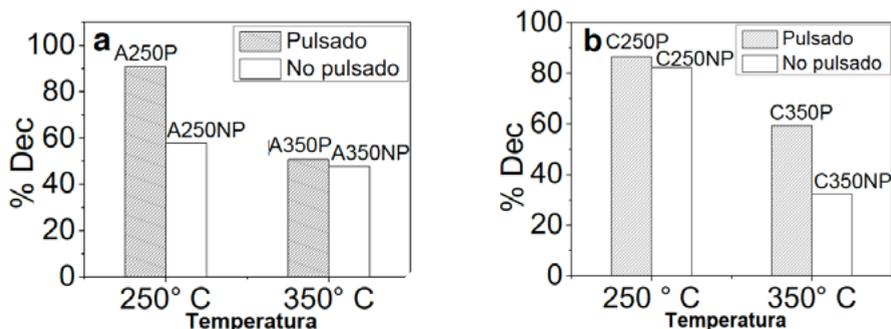


Figura 3. Porcentaje de decoloración (a) Aeroxide®P25 y (b) TiO_2 Comercial

Conclusiones

Bajo las condiciones evaluadas de depositación y degradación, las películas de TiO_2 Comercial parecen ser una alternativa para sustituir películas de TiO_2 Aeroxide®P25 en aplicaciones fotoelectrocatalíticas para la degradación de RR239, debido a su capacidad de decoloración y bajo costo. En ambos fotocatalizadores el método de depositación por pulsos generó menos irregularidades en los recubrimientos y un mayor porcentaje de decoloración.

El TiO_2 Comercial presentó absorción de radiación en la región del espectro visible mientras que el TiO_2

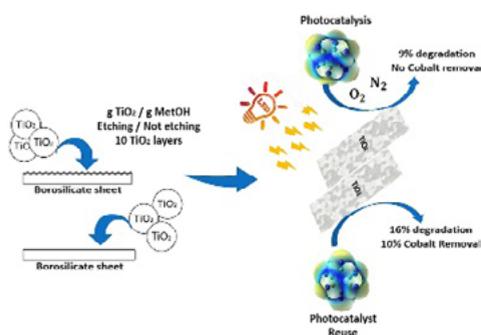
Aeroxide®P25 mostró una baja absorción en dicho espectro. Sin embargo, se recomienda validar con otro método, como reflectancia difusa, para el TiO₂ Comercial, puesto que el valor calculado del ancho de banda no concuerda con lo reportado en la literatura.

Referencias

- [1] F. M. M. Paschoal, M. A. Anderson, and M. V. B. Zanoni, "Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 531–537, 2009.
- [2] J. C. Cardoso, N. Lucchiari, and M. V. B. Zanoni, "Bubble annular photoelectrocatalytic reactor with TiO₂ nanotubes arrays applied in the textile wastewater," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 1177–1184, 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.04.010.
- [3] M. N. Naim, M. Iijima, H. Kamiya, and I. W. Lenggoro, "Electrophoretic packing structure from aqueous nanoparticle suspension in pulse DC charging," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 360, no. 1–3, pp. 13–19, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.01.057.
- [4] Q. Xiang, J. Yu, and P. K. Wong, "Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 357, no. 1, pp. 163–167, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.01.093.
- [5] S. Obregón, G. Amor, and A. Vázquez, "Electrophoretic deposition of photocatalytic materials," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 269, pp. 236–255, 2019, doi: 10.1016/j.cis.2019.05.003.
- [6] R. Go, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO₂ : a comparative study," pp. 1–7, 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [7] M. Ammam, "Electrophoretic deposition under modulated electric fields: A review," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 20, pp. 7633–7646, 2012, doi: 10.1039/c2ra01342h.
- [8] A. H. C. Chan, J. F. Porter, J. P. Barford, and C. K. Chan, "Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Coatings for Photocatalytic Oxidation of Benzoic Acid," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 7, pp. 1758–1765, 2002.

Photocatalytic degradation of cobalt cyanocomplexes in a novel LED photoreactor using TiO₂ supported on borosilicate sheets.

S. Joven-Quintero¹, S. Castilla-Acevedo¹, L. Betancourt-Buitrago²,
R. Acosta-Herazo², F. Machuca-Martinez²



The photocatalytic degradation of hexacyanocobaltate ion ([Co(CN)₆]³⁻) was studied using TiO₂ supported on borosilicate films. The highest percentage of TiO₂ release was obtained under a ratio of 0.36 g TiO₂/g methanol (MetOH). Under ten supported layers, the modification of substrate roughness does not influence the TiO₂ detachment. In

the first photocatalytic tests, a better degradation performance is achieved by direct photolysis than by photocatalysis, taking into account the concentration of CN⁻ released. However, no decrease in the concentration of cobalt in solution was observed. On reuse of the films, a 10% decrease in cobalt concentration was achieved and 14% CN⁻ was released from the cyanocomplex. Simplified kinetic analysis shows similar kinetic parameters, in the presence or absence of O₂, however, in the presence of TiO₂, both processes have different kinetic parameters.

Introduction

Hexacyanocobaltate ion ([Co(CN)₆]³⁻), is one of the strongest compounds found in gold mining wastewater. The cobalt content, the toxicity of free cyanide and the stability constant of the cyanocomplex ($K_a=64$), represent one of the highest values among these compounds [1,2]. The photocatalytic degradation of real mining wastewater has been evaluated using solar light and TiO₂ immobilized in PVC plates, obtaining 99% of elimination of free cyanide

(1) Universidad de la Costa, Calle 58 #55-66, Barranquilla, Colombia, sjoven@cuc.edu.co (2) Universidad del Valle, Calle 13 #100-00, Cali, Colombia

in 17 days [3]. Copper cyanocomplexes have been degraded using TiO_2 immobilized in Raschig rings, achieving a removal of 100% in 180 min [4,5]. The photocatalytic degradation of different metal cyanocomplexes such as gold [6], iron [7–9], cobalt and nickel [10], has also been evaluated, being cobalt cyanocomplexes the most difficult compounds to degrade. Nevertheless, the photocatalytic degradation of cobalt cyanocomplexes by immobilized TiO_2 and using LED lights has not been explored. In this study, the photocatalytic degradation of cobalt cyanocomplexes was evaluated using TiO_2 Degussa-P25 impregnated in borosilicate sheets by immersion (dip-coating). The experimental design was divided into three parts. In the first instance, the effect of operational parameters such as the ratio of g TiO_2 /g MetOH in the precursor suspension and the type of surface of the sheet (etched and non-etched) on the immobilization of the semiconductor, was studied. Then, the detachment of the nanomaterial from the sheets was evaluated. And finally, the performance for the degradation of $([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-})$ at lab scale under UV-A LED radiation was studied considering four cases: i) UV+ O_2 ii) UV+ TiO_2 + O_2 iii) UV+ N_2 iv) UV+ TiO_2 + N_2 . Insights on the probable mechanisms involved are given based on the experimental observations and a simplified kinetic analysis.

Material and Methods

Deionized water type II, acetone (Fischer Scientific, 99.7%) and ethanol (Fischer Scientific, 90%) were used to clean the sheets before the impregnation. TiO_2 Aeroxide P25 from Evonik, Methanol (ME) (Honeywell, 99%), deionized water type II, nitric acid (Fisher Scientific, 69.3%) and NaOH (AppliChem PanReac, 99%) was used to prepare the precursor suspension for the impregnations. For the etching of the borosilicate sheets, a layer of the chemical paste was applied on the surface and it was dried for 40 min at 25 °C. Then, the chemical paste was removed using deionized water type II until a remanant paste was not observed. The sheets were immersed in an aqueous solution of acetone (20% v/v) and ethanol (20% v/v) and were introduced in an ultrasonic bath for 15 min to remove organic and inorganic compounds from its surface. In the impregnation procedure, the TiO_2 was added to a methanol-water solution and the suspension was introduced in an ultrasonic bath for 15 min. Then, the amount required of HNO_3 0.1 N was added to adjust the pH to 3 and solution was stirred at 800 rpm for 1 h. Two ratios of g TiO_2 /g methanol (0.09 and 0.36) were considered for a total amount of 6 g TiO_2 . For all the photocatalytic evaluation, it was used 1L of 32 mg/L $([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-})$

(Fischer Scientific, 97%) under constant stirring at 400 rpm during 210 min of treatment at pH 13. The irradiation power was set up at 30 W/m², and it was measured at 1 cm of the LEDs. The experimental set up for the detachment and degradation test is shown in Fig. 1.

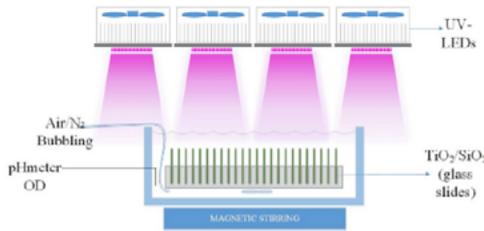


Figure 1. Experimental set up for the photocatalytic degradation tests.

Results and Discussion

Fig. 2a and Fig. 2b show the average amount of nanomaterial coated in the sheets per layer under the ratios g TiO₂ /g MetOH previously established. It was found that the highest quantity of TiO₂ impregnated was achieved under 0.36 g TiO₂/g MetOH ratio in both types of surfaces. 66.2 mg of TiO₂ were supported on the substrates etched (Fig. 2a), in comparison to 49.2 mg impregnated in the sheets whose surface was not modified (Fig. 2b). At 0.09 g TiO₂ /g MetOH ratio, the amounts of coating were 42.2 mg for the not etched sheets (Fig. 2b), and 38.1 mg for the etched glass (Fig. 2a).

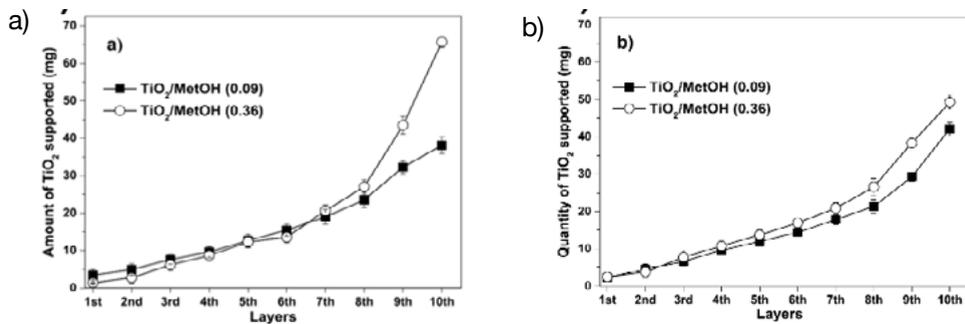


Figure 2. Performance of the TiO₂ impregnation in the borosilicate sheets.
a) Etched surface (ES). b) Not etched surface (NES).

The lowest amount of nanomaterial supported at 0.09 g TiO₂/g MetOH ratio indicates that at higher concentrations of methanol in solution, the less will

be the amount of TiO_2 impregnated independently if the substrate surface is modified or not. This behavior could be explained by the fact that at higher concentrations of MetOH in water, the porosity of each layer impregnated is higher due to surface tension gradient driven flows and the preferential evaporation of alcohol in the solvent evaporation step [11]. Fig. 3 shows the TiO_2 detachment percentage for both types of surfaces and at both g TiO_2 /g MetOH ratios studied. The results show that the detachment percentage was directly proportional to the amount of TiO_2 supported. This means that the highest TiO_2 loss percentages correspond to the parameters were the highest amount of coating was obtained in the previous section. Considering the cited research [12,13], it is reasonable to say that substrates with higher amounts of TiO_2 would have more particles attached by Van der Waals forces and those will be easier to peel off by fluid shear forces than those chemically bonded to the borosilicate.

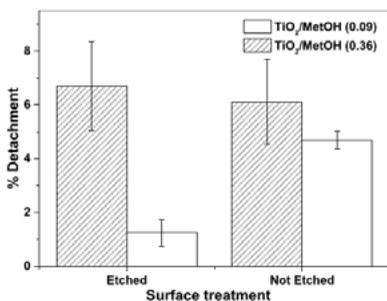


Figure 3. Detachment percentages for both g TiO_2 /g MetOH ratios and types of surfaces.

Fig. 4a and Fig. 4b show the free cyanide concentration during the irradiation time for photolysis and TiO_2 photocatalysis in the presence and absence of O_2 .

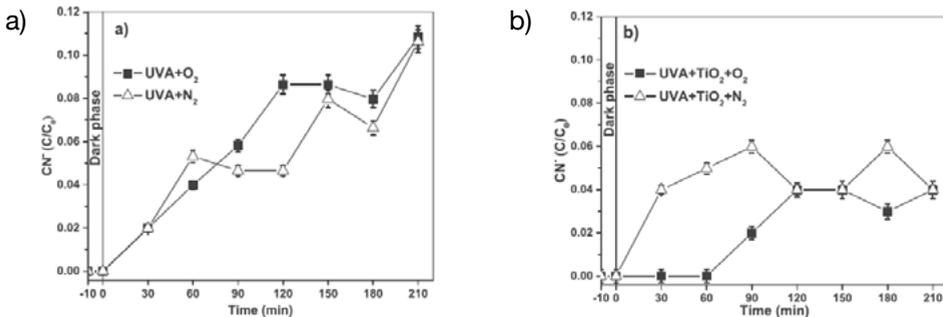


Figure 4. Free cyanide concentration during photolysis and photocatalysis in the presence or absence of O_2 . a) Photolysis. b) Photocatalysis.

As compared to the direct UV photolysis of $([Co(CN)_6]^{3-})$, lower concentrations of CN^- were achieved for the TiO_2 -impregnated sheets in the presence of oxygen. In a nitrogen atmosphere, the overall performance of the TiO_2 -photocatalysis is slightly enhanced. The outstanding performance of the direct UV photolysis over the TiO_2 - photocatalysis on the photodegradation of strong cyanocomplexes has been previously reported in the literature for the iron-III cyanocomplex $([Fe(CN)_6]^{3-})$ [14]. One reason for this finding is that the TiO_2 photocatalyst competes for the absorption of photons with the cyanocomplex resulting in detrimental for the overall performance of the process. This is evidenced by the low release of free cyanide in the photocatalytic process when it is compared with the direct UV photolysis.

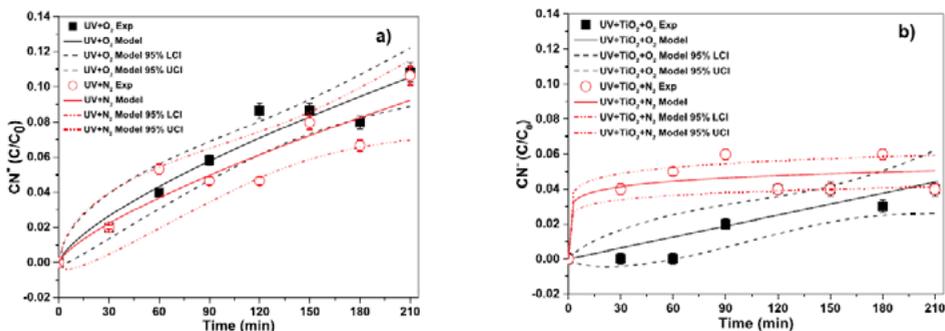


Figure 2. Experimental and estimated profiles of the free cyanide concentrations during irradiation time. The 95% confidence bands of the model are included. a) Photolysis. b) Photocatalysis.

The results obtained suggest some insights about the mechanisms involved in the photodecomposition of the cobalt cyanocomplex and the production of cyanide. For instance, the fitted kinetic parameters for both $UV+O_2$ and $UV+N_2$ are very similar, which means that the same mechanism is followed for the decomposition of the cobalt cyanocomplex to free cyanide independently of the presence of oxygen.

Conclusions

Our study shows the UV-LEDs and supported TiO_2 -impregnated sheets are an economical and effective alternative to degrade the cobalt III cyanocomplex commonly contained in mine wastewater. Despite of the slow rate

degradation, when the sheets are reused, it achieved both the removal of the dissolved cobalt and oxidation of released cyanide. This could avoid the post-treatment recovery of the photocatalyst due to the high adherence of semiconductor obtained. Also, the implementation of this photoreactor design on less complex matrices may lead to better performances.

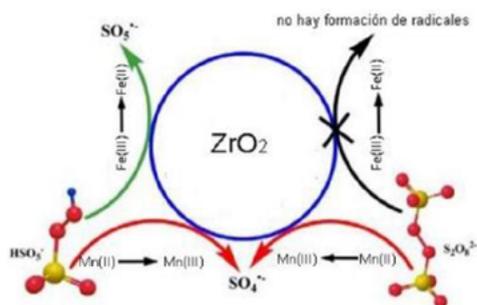
References

- [1] M.D. Adams, *Impact of recycling cyanide and its reaction products on upstream unit operations*, Miner. Eng. 53 (2013) 241–255
- [2] A.W. Adamson, A. Chiang, *Aqueous cobalt(III) cyano complexes*, J. Am. Chem. Soc. 4740 (1969) 5467–5475.
- [3] W.S. Rader, L. Solujic, *Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents*, Environ. Pollut. 90 (1995) 331–334.
- [4] A. Bozzi, I. Guasaquillo, *Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts*, Appl. Catal. B Environ. 51 (2004) 203–211.
- [5] M. Barakat, *Removal of toxic cyanide and Cu(II) Ions from water by illuminated TiO₂ catalyst*, Appl. Catal. B Environ. 53 (2004) 13–20.
- [6] R. Van Grieken, J. Aguado, *Photocatalytic gold recovery from spent cyanide plating bath solutions*, Gold Bull. 38 (2005) 180–187.
- [7] R. Van Grieken, J. Aguado, *Photocatalytic degradation of iron–cyanocomplexes by TiO₂ based catalysts*, Appl. Catal. B Environ. 55 (2005) 201–211.
- [8] M.J. Lopez-Munoz, R. Van Grieken, *Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts*, Catal. Today 101 (2005) 307–314.
- [9] K. Winkelmann, V.K. Sharma, *Reduction of ferrate(VI) and oxidation of cyanate in a Fe(VI)-TiO₂-UVNCO- system*, Chemosphere 72 (2008) 1694–1699.
- [10] K. Osathaphan, K. Ruengruethan, *Photocatalytic degradation of Ni(I-I)-Cyano and Co(III)-cyano complexes*, Water. Air. Soil Pollut. 224 (2013).
- [11] C.J. Brinker, G.C. Frye, *Introduction, Fundamentals of Sol-Gel dip coating*, Thin Solid Films 201 (1991) 97–108.

- [12] M.J. Sampaio, C.G. Silva, *Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation*, Chem. Eng. J. 224 (2013) 32–38.
- [13] W. Qiu, Y. Zheng, *A comprehensive assessment of supported titania photocatalysts in a fluidized bed photoreactor: photocatalytic activity and adherence stability*, Appl. Catal. B Environ. 71 (2007) 151–162.
- [14] J. Aguado, R. Van Grieken, *Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts*, Catal. Today 75 (2002) 95–102.

ZrO₂ sulfatada promovida con Fe(III) y Mn(II). Caracterización y aplicación en la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos.

C. M. Loffredo¹, M. Dennehy¹, M. Alvarez².



Se preparó un catalizador de ZrO₂ sulfatada promovida con Fe(III) y Mn(II), a través del método de impregnación a humedad incipiente. El óxido se caracterizó mediante técnicas convencionales y se evaluó como catalizador en la degradación de disoluciones acuosas de tres contaminantes orgánicos: ácido benzoico (AB), catecol (C) y ácido

cinámico (AC). Se aplicaron procesos de oxidación avanzada utilizando dos oxidantes diferentes. La eficiencia de la degradación se evaluó a través de espectroscopía UV-Vis. Se realizaron experiencias de estabilidad en términos de lixiviado metálico, y con distintos agentes atrapadores de radicales para identificar las principales especies radicalarias responsables de la degradación. En base a estos resultados, se propusieron los mecanismos de activación de los diferentes sistemas estudiados dependiendo del oxidante empleado.

Introducción

Las aguas residuales provenientes de diferentes industrias agroalimentarias, en particular los molinos de elaboración de productos derivados de las olivas tienen contaminantes muy variados. Entre los diversos compuestos orgánicos que estos efluentes residuales (conocidos por sus siglas en inglés:

(1) INQUISUR, Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina, cm.loffredo@hotmail.com

OMW, “Olive Mill Wastewater”) pueden contener, se destacan compuestos derivados del catecol (1,2-dihidroxibenceno, C), de ácido cinámico (ácido E-3-fenil-2-propenoico, AC) y compuestos derivados del ácido benzoico (AB). Estos compuestos constituyen una fracción recalcitrante de las OMW y su degradación en agua se ve dificultada, por lo que su vertido y descarga directa en suelos y cuerpos de agua naturales ya se consideran inaceptables.

Entre los diferentes procesos para el tratamiento de estos contaminantes, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), en particular los basados en radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) están ganando atención de manera creciente como una solución efectiva [1]. Los iones peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-) y persulfato (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) son los precursores del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Ambos son oxidantes fuertes, aunque su reacción directa con la mayoría de los contaminantes es lenta. Sin embargo, una vez activados, pueden generar $\text{SO}_4^{\bullet-}$ altamente reactivos. Existe una amplia variedad de métodos de activación (calor, UV, condiciones alcalinas, iones de metales de transición). Por ende, el desarrollo de activadores eficientes, de bajo costo y ambientalmente amigables para el proceso de generación de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ resulta beneficioso para idear estrategias efectivas y económicas de remediación de aguas contaminadas.

En este trabajo se estudia la aplicación de un catalizador heterogéneo de Fe(III) y Mn(II) para las reacciones de degradación tres contaminantes que pueden estar presentes en las OMW. Se pretende que dichos catalizadores sean eficaces en reacciones en fase acuosa, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Materiales y Métodos

Preparación del óxido. La deposición de Fe y Mn se realizó antes de la sulfatación del soporte $\text{Zr}(\text{OH})_4$, por impregnación a humedad incipiente, utilizando soluciones de nitratos de Fe(III) y Mn(II), de concentración apropiada para lograr una carga nominal de 2% de cada metal (Fe_2Mn_2). La sulfatación posterior se realizó por el mismo método con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. El sólido se secó a temperatura ambiente, y posteriormente se calcinó a 600 °C durante 4 h.

Caracterización. El contenido metálico determinó por espectroscopia de absorción atómica (EAA), a partir de la disolución del sólido en HF, usando un espectrómetro GBC Modelo B-932. Los diagramas de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro PANAnalyticalX'Pert Pro, con radiación

CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) entre 10° - 80° de 2θ . Las medidas de XPS se realizaron en un espectrómetro PHI 548, usando radiación no monocromática Al K α (1486,6 eV). Se registraron los espectros de alta resolución de C 1s, O 1s, Mn 2p y Fe 2p, y las energías de enlace se recalibraron sobre la base de la línea C 1s a 284,8 eV. El análisis de se realizó con el software OriginPro 9.0.

Actividad catalítica. Se realizaron ensayos de estabilidad a valores de pH 3 y 6, a través de medidas del lixiviado de los iones metálicos, en los líquidos residuales de los ensayos correspondientes. En una experiencia típica, se colocó una masa determinada de catalizador en un reactor con agua, manteniendo las relaciones en masa de las experiencias de degradación. El reactor se termostató a 30°C , con agitación constante y el pH se ajustó con soluciones de H_2SO_4 ó NaOH 1 M. Se tomaron alícuotas a las 2 y 4 h, sobre las que se determinó el contenido de Mn y Fe por EAA. El catalizador se evaluó en la degradación de AB (30 ppm), AC (20 ppm) y C (50 ppm), con dos oxidantes diferentes: PS y PMS Las reacciones se realizaron en un reactor de vidrio, a 30°C sin ajuste de pH. Se agregó oxidante y catalizador en la solución anterior, bajo agitación mecánica constante, con una relación en masa oxidante:catalizador 1:3. A intervalos de tiempo prefijados, se extrajeron alícuotas de la solución, se filtraron a través de una membrana Nuclepore y los sobrenadantes se midieron en un espectrómetro UV-Visible Cecil 2021. La identificación de radicales se realizó en sendas experiencias presencia de ter-butanol (TBOH) y etanol (EtOH), manteniendo las proporciones de reacción, con el agregado de alcohol en relación oxidante: alcohol 1:150.

Resultados y Discusión

El diagrama de DRX muestra picos a valores de 2θ de $30,2^\circ$ (101), 35° (110), $50,2^\circ$ (112) y $60,2^\circ$ (211), coincidentes con una estructura cristalina de zirconia en fase tetragonal (JCPDS 79-1769). El perfil no muestra picos atribuibles a óxidos cristalinos de Fe o Mn, lo que indicaría el alto grado de dispersión de los metales sobre el soporte. Los resultados de EAA arrojan que el contenido metálico real coincide con el contenido metálico nominal. Los espectros XPS en la región Fe2p y Mn2p muestran la presencia de especies superficiales de Fe(II) y Fe(III), y de Mn(II), respectivamente. Los resultados de estabilidad demostraron que el porcentaje de lixiviado de Mn resultó $< 10\%$, y el de Fe $< 0,1 \%$, para ambos valores de pH, confirmando la estabilidad del catalizador para ser aplicado en la reacción de interés.

La degradación catalítica de los contaminantes se monitoreó por espectroscopía UV-Vis, en función de la modificación/disminución de la intensidad de las bandas principales de los contaminantes modelo.

El espectro de absorción UV del AB exhibe dos bandas características, centradas a 228 y 272 nm, mientras que el C y el AC, presentan bandas con sus máximos localizados en 275 nm y 279 nm respectivamente, características de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en compuestos aromáticos. Las experiencias control utilizando sólo los oxidantes en ausencia de catalizador mostraron leves cambios en la concentración de los contaminantes. La presencia simultánea del catalizador y de PS (Figuras 1a, 1b y 1c) y PMS (Figuras 2a, 2b y 2c) generó una mejora significativa en la degradación de C y AC; sin embargo, no se encuentran cambios significativos en los perfiles de degradación del AB, luego de 180 min de reacción.

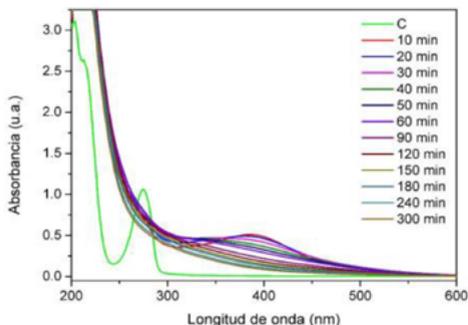


Figura 1. a) Experiencia de degradación de C/PS

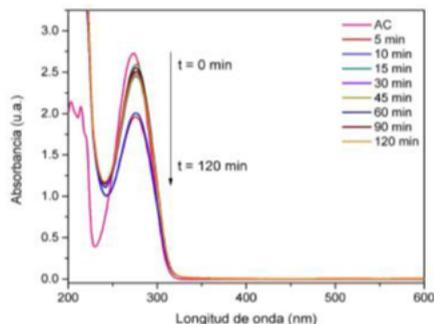


Figura 1. b) Experiencia de degradación de AC/PS

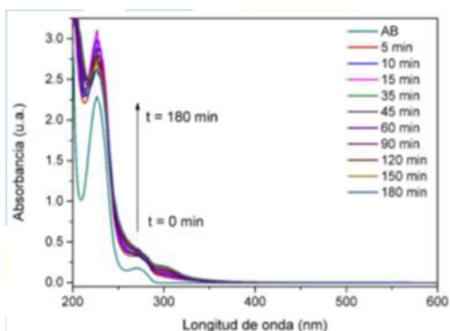


Figura 1. c) Experiencia de degradación de AB/PS

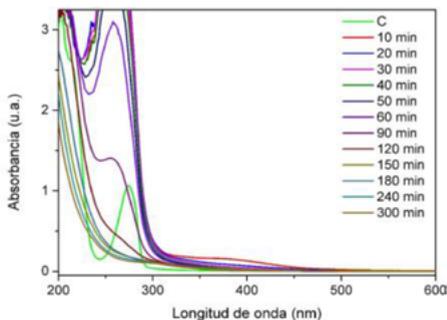


Figura 2.a) Experiencia de degradación de C/PMS

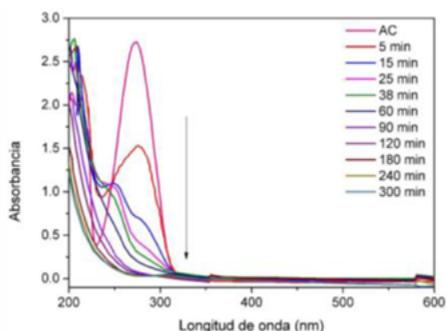


Figura 2.b) Experiencia de degradación de AC/PMS

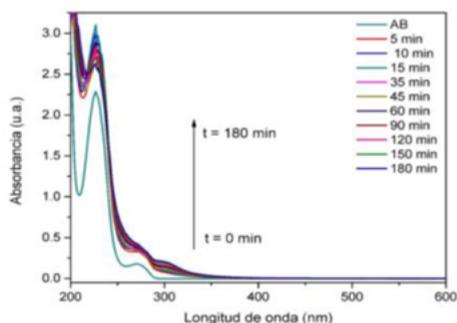


Figura 2. c) Experiencia de degradación de AB/PMS

En lo que respecta al C, pudo observarse la disminución y desaparición de su banda característica a 275 nm al avanzar el tiempo de reacción, tanto con PS como con PMS. Durante el transcurso de la reacción aparece una banda alrededor de 385 nm, de intensidad variable, que luego desaparece con el tiempo, conjuntamente con el desarrollo de color en el líquido de reacción. Estas observaciones sugieren que el mecanismo de degradación de C involucraría un paso de formación de quinonas [2].

El comportamiento diferente de los contaminantes en las mismas condiciones de reacción podría estar condicionada por su estructura química, ya que el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, una especie electrofílica, tiene predilección por reaccionar con grupos electrodonores. Con sustratos con grupos sustituyentes electroattractores la reacción del radical es más lenta.

Las experiencias de identificación de los radicales involucrados en la degradación se realizaron con el sistema que presentó mejor actividad: AC/PMS/Fe2Mn2. En el caso de la reacción en presencia de EtOH, inhibidor tanto de radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$, y OH^{\cdot} , el perfil de AC no presenta cambios significativos luego de 3 h de reacción. Por otra parte, en la experiencia con TBOH, selectivo atrapador de radicales OH^{\cdot} se observa una disminución más marcada de la intensidad de la banda de 279 nm. Este hecho indicaría no sólo que la reacción ocurre por vía radicalaria, sino que tanto los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ como OH^{\cdot} serían los principales responsables de la transformación del sustrato.

De acuerdo al análisis de los resultados se propone el siguiente mecanismo de activación de PMS:

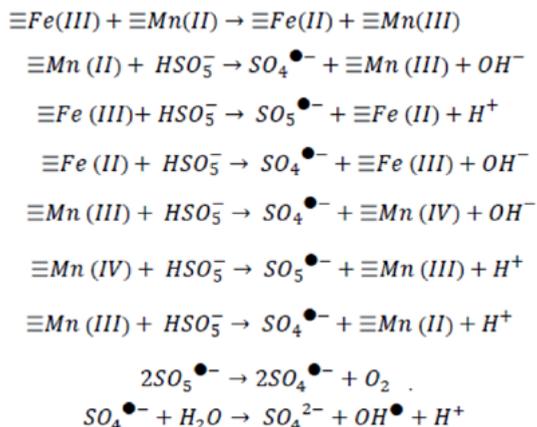


Figura 3. Posible mecanismo de activación de PMS.

Conclusiones

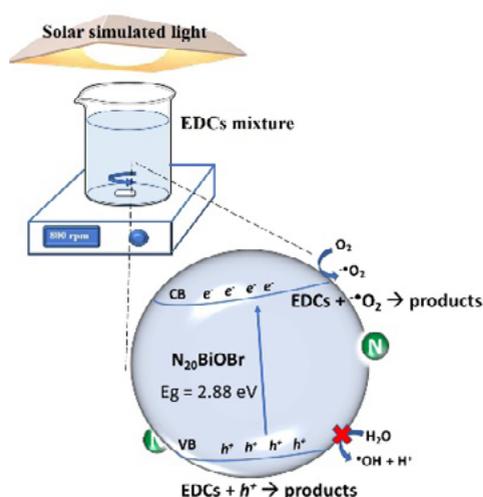
El catalizador de Fe y Mn soportado sobre ZrO₂ resultó estable y activo hacia la degradación a través de POA de sustratos contaminantes que pueden estar presentes en OMW. Esta eficiencia es producto del efecto sinérgico derivado de los diferentes roles de Mn y Fe. La transferencia de electrones entre las especies de Fe y Mn en el soporte posibilita la generación de radicales y la regeneración de los sitios activos del catalizador. La degradación por radicales SO₄^{•-}, especies electrofílicas, está condicionada por la estructura química de los sustratos contaminantes.

Referencias

- [1] F. Delgado, V. Gutierrez, M. Dennehy, M. Alvarez, Biochar, 2 (2020) 319.
- [2] A. Dieza, S. Schlichter, V. Tomanech, E. V. Pannunzio Miner, M. Alvarez, M. Dennehy, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 3690.

Photocatalytic Removal of Four Endocrine-Disrupting Compounds Using N-doped BiOBr Under Simulated Solar Irradiation

K. López-Velázquez¹, J. L. Guzmán-Mar¹, M. L. Maya-Treviño¹,
M. Villanueva-Rodríguez¹.



In this work, the semiconductor N-doped BiOBr synthesized by microwave method was employed as photocatalyst for degradation of four endocrine-disrupting compounds (estradiol, ethinylestradiol, bisphenol A, and 4-tert-octylphenol) in aqueous solution under simulated solar irradiation. Results showed that the semiconductor $N_{20}BiOBr$ was highly efficient for the complete degradation of four pollutants in 240 min, reaching 53.5% of mineralization, and reducing the toxicity of the mixture until moderate levels (from 90% to 47.5% of bioluminescence

inhibition of *V. fischeri*). Moreover, scavenger tests revealed that superoxide radicals ($O_2^{\cdot-}$) and photo-holes (h^+) were the main species involved in the degradation of the pollutants, and a possible photocatalytic mechanism was proposed. Finally, $N_{20}BiOBr$ showed excellent chemical and photocatalytic stability after four reuse cycles, revealing its potential application for water decontamination processes.

(1) Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, 66455. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. minerva.villanuevadr@uanl.edu.mx

Introduction

The endocrine-disrupting compounds (EDCs) are exogenous substances or a mixture of substances that alter the structure or function(s) of the endocrine system and cause adverse effects on several organisms, their progeny, populations, or subpopulations [1]. Among the different EDCs, estradiol (E2), ethinylestradiol (EE2), octylphenol (4TOP), and bisphenol A (BPA) are widely distributed in the environment, mainly in aquatic ecosystems, and have attracted special attention due to the potential risk they pose to the health of aquatic organisms and humans, even at low concentrations such as ng/L. Several studies have reported that these EDCs may generate different adverse effects on exposed organisms, including feminization and masculinization, deficiencies in the sexual, prostate, brain, and immune development, gonadal atrophy, infertility, precocious puberty, and different types of cancer (prostate, testicles, breast, ovaries, among others) [2]. Steroidal estrogens have become an emerging and serious concern. Worldwide, steroid estrogens including estrone, estradiol and estriol, pose serious threats to soil, plants, water resources and humans. Indeed, estrogens have gained notable attention in recent years, due to their rapidly increasing concentrations in soil and water all over the world. Concern has been expressed regarding the entry of estrogens into the human food chain which in turn relates to how plants take up and metabolize estrogens. Objectives In this review we explore the environmental fate of estrogens highlighting their release through effluent sources, their uptake, partitioning and physiological effects in the ecological system. We draw attention to the potential risk of intensive modern agriculture and waste disposal systems on estrogen release and their effects on human health. We also highlight their uptake and metabolism in plants. Methods We use MEDLINE and other search data bases for estrogens in the environment from 2005 to the present, with the majority of our sources spanning the past five years. Published acceptable daily intake of estrogens ($\mu\text{g/L}$).

To remove these pollutants from water sources, different advanced technologies like heterogeneous photocatalysis have been evaluated, where TiO_2 is the main semiconductor studied. However, its applicability is limited due to the use of UV irradiation ($E_g = 3.2 \text{ eV}$). Recently, semiconductors such as BiOBr ($E_g = 2.7 \text{ eV}$) have demonstrated high photocatalytic activity under visible light and solar simulated irradiation, moreover, the photoca-

talytic activity of BiOBr may be improved by doping with elements such as N [3]. Therefore, BiOBr semiconductors constitute a potential option for environmental applications due to the high photocatalytic activity and the possibility to use visible light or solar light as an energy source. Due to the environmental problem of EDCs in water, the main objective of this work was to evaluate the efficiency of photocatalyst N-doped BiOBr to remove a mixture of four EDCs in water under solar simulated irradiation.

Materials and Methods

N_x BiOBr materials ($x = 10$ and 20 wt% N) were synthesized as follows: 3 mmol of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 mmol of CTAB, and appropriate amounts of urea (8 and 17 mmol) were dissolved in 60 mL of ethylene glycol by ultrasound. The solution was transferred to the MARS 6 microwave system (CEM Corp. USA) which was operated at 160°C for 20 min and 450 W. Subsequently, the synthesis vessels were cooled to room temperature, and materials were recovered by centrifugation, were washed repeatedly with ethanol and distilled water, and finally dried in an oven at 80°C . Materials obtained were denoted as N_{10} BiOBr and N_{20} BiOBr. Pristine BiOBr was prepared as a reference. The characterization of materials was carried by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis/DRS).

The photocatalytic experiments were performed in a 100 mL Pyrex reactor where each catalyst (100 mg) was dispersed in 100 mL of EDCs solution (5 mg/L of each one, pH 6.5). The solution was stirred for 30 min in the dark to ensure adsorption-desorption equilibrium between the catalyst and EDCs. Subsequently, was exposed under solar simulated irradiation (Suntest XLS+, 30 W/m^2 , $\lambda = 300\text{-}800 \text{ nm}$, 240 min). Aliquots were taken at constant intervals (every 60 min) and the catalyst was removed by centrifugation. The quantification of EDCs was performed by HPLC-PDA (YL9100, Young Lin) and mineralization was estimated from the abatement of total organic carbon (TOC).

The toxicity of EDCs mixture was assessed at different reaction times, using the marine bacterium *Vibrio fischeri* as biomodel (DeltaTox II kit, Modern Water). The analyses were performed according to the protocol established by the manufacturer.

Results and Discussion

Figure 1 shows the diffraction patterns of prepared materials, and the tetragonal phase of BiOBr (JCPDS 00-001-1004) was identified in all materials, and no signals attributed to impurities were observed. However, peaks (102) and (110) were displaced towards lower 2θ angles and could be related to the incorporation of N in BiOBr [4]. Moreover, N incorporation in BiOBr increased the intensity of signals (102) and (110), which may be associated with the increase of crystallinity.

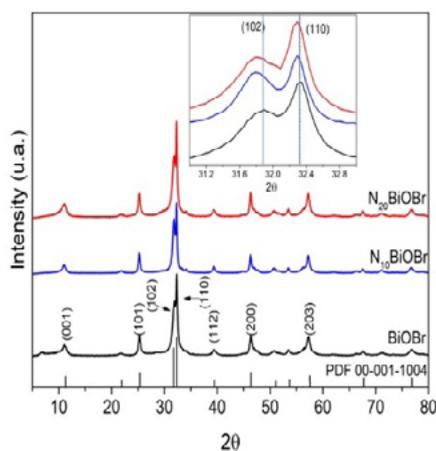


Figure 1. Diffractograms of BiOBr, N_{10} BiOBr and N_{20} BiOBr.

SEM analysis showed that the three synthesized materials have similar shapes, constituted by flower-like spherical particles with diameters between 1 and 5 μm , assembled by nanoplates in the form of intertwined petals forming an open porous structure (Figure 2a-c). This morphology is mainly influenced by the method of synthesis.

The UV-Vis/DRS analyses (Figure 2d) revealed that N_x BiOBr material presents a slight shift towards the visible region, which could favor its photocatalytic activity. Likewise, from the Kubelka-Munk plot, E_g values were estimated for BiOBr, N_{10} BiOBr, and N_{20} BiOBr, being 2.89, 2.88, and 2.87 eV, respectively.

Furthermore, the chemical states of elements in each material were studied by XPS (Figure 3), confirming the presence of Bi, O, Br, and the incorporation of N in BiOBr structure (signals to 402.8 y 398.6 eV) with possible Bi-O-N or Bi-N interactions [5].

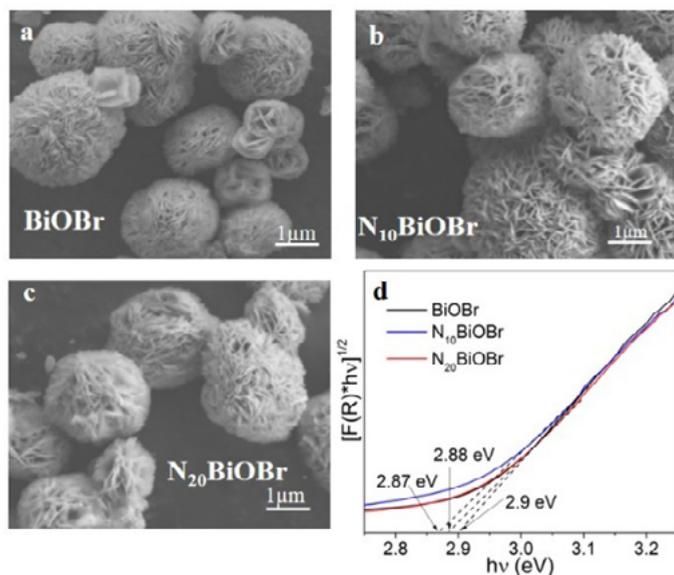


Figure 2. (a-c) SEM images of prepared materials d) plot of $[F(R)hv]^{1/2}$ vs $h\nu$.

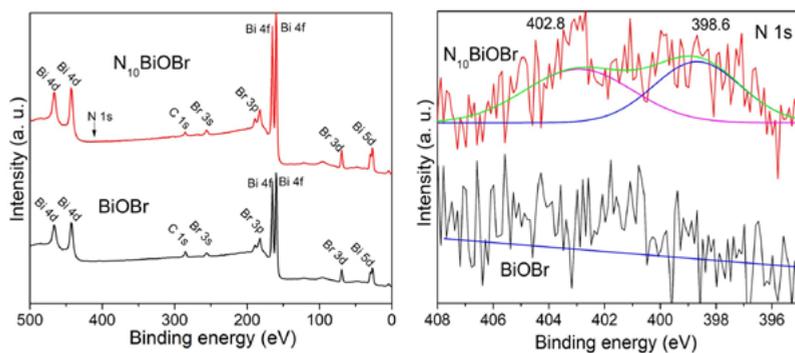


Figure 3. XPS spectra of BiOBr and N_{10} BiOBr.

On the other hand, the photocatalytic tests for EDCs degradation showed that N incorporation in BiOBr has a positive effect on the photocatalytic activity under solar simulated irradiation. BiOBr catalyst degraded from 24.6% (EE2) to 68.4% (4TOP) in 240 min, and N_{10} BiOBr catalysts degraded the mixture from 76.3% (BPA) to 88.4% (EE2). However, the best results were obtained with N_{20} BiOBr catalyst, achieving total degradation of the four EDCs. The mineralization levels for the mixture of EDCs were 35.6, 33.2, and 53.3% for BiOBr, N_{10} BiOBr, and N_{20} BiOBr in 240 min, respectively (Figure 4). The enhancement of photocatalytic activity of BiOBr was associated with the

N incorporation, which could promote the effective separations of photoinduced e^- and h^+ by generating active sites for e^- capture on BiOBr structure [3].

Moreover, control tests revealed that the four EDCs are highly stable under solar simulated light (removal $\leq 10\%$ for each one), and the adsorption of EDCs in the materials was low (from 4% (BPA) to 14% (4TOP)). This indicated that the EDCs degradation occurs by the activation of these semiconductors under solar simulated light.

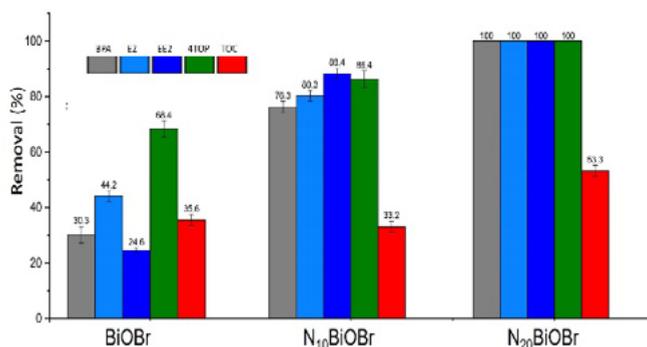


Figure 4. Degradation of four EDCs using the prepared photocatalyst.

In this work, N₂₀BiOBr was considered the most appropriate photocatalyst for the complete removal of four EDCs under solar simulated irradiation. Moreover, using this photocatalyst, the toxicity for *V. fischeri* was reduced from 90% to 47.5% and was expressed as bioluminescence inhibition (BI) (Figure 5a). The moderate toxicity of the final effluent suggests the presence of persistent by-products to the photocatalytic treatment whose degree of toxicity was lower than that of the original mixture. Similar results were obtained for Frontistis et al., during the removal of EDCs [6].

These results were better than the study carried out for Chang et al., who degraded a mixture of four EDCs (BPA, 4NP, 4TOP and sodium pentachlorophenate (NaPCP)) and they achieved low removal of these pollutants (from 10% (4TOP) to 35% (NaPCP)) using BiOBr catalyst under Xe lamp [7], however, they did not study the mineralization and toxicity of the EDCs mixture.

The involved species in EDCs degradation were identified by scavenger tests, using isopropanol, benzoquinone, and formic acid as quenchers of $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and h^+ , respectively. Results revealed that $\text{O}_2^{\cdot-}$ and h^+ were the main active species responsible for the degradation of the four EDCs under solar

simulated light (Figure 5b), while the effect of $\cdot\text{OH}$ for EDCs removal was minimal, and a possible mechanism for activation of $\text{N}_{20}\text{BiOBr}$ was proposed in the graphical abstract. Finally, the reuse test during four consecutive cycles showed the high chemical and photocatalytic stability of $\text{N}_{20}\text{BiOBr}$ for degradation of four EDCs (Figure 5c).

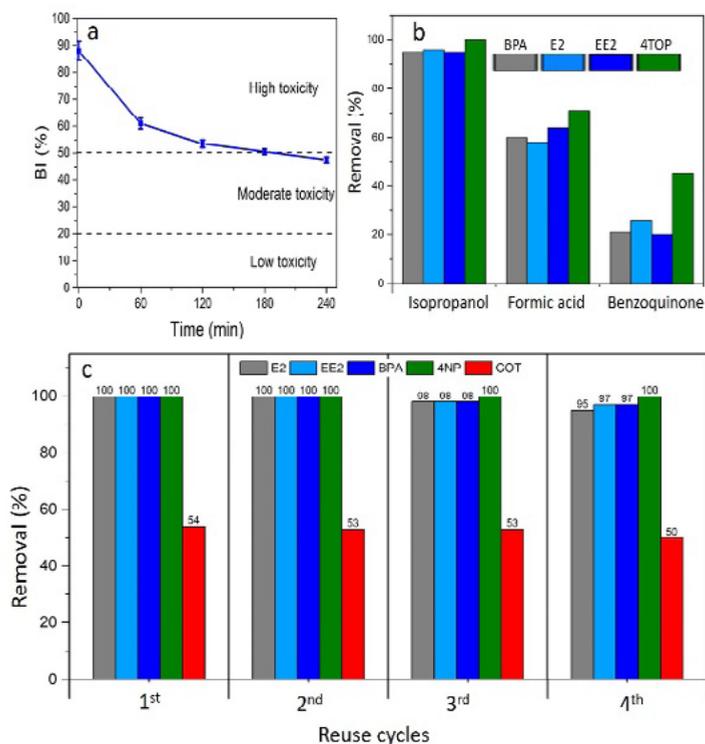


Figure 5. a) Reduction of the toxicity, b) scavenger tests, and c) reuse cycles using $\text{N}_{20}\text{BiOBr}$.

Conclusions

The incorporation of N in BiOBr semiconductor improved its photocatalytic activity, achieving the complete degradation of four EDCs, and 53.3% of mineralization in 240 min using the catalyst $\text{N}_{20}\text{BiOBr}$ under solar simulated irradiation. Also, the toxicity of the EDCs mixture was reduced until moderate levels, and $\text{O}_2^{\cdot-}$ and h^+ were identified as the main species involved in the degradation of EDCs. $\text{N}_{20}\text{BiOBr}$ photocatalyst showed excellent photocatalytic stability and is a promising option for environmental applications in EDCs degradation under solar simulated light.

Acknowledgments

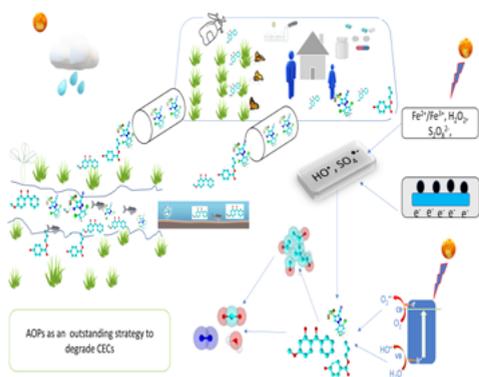
The authors thanks to Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). This work was financially supported by the project PAICyT-UANL (CE868-19). López-Velázquez acknowledges the scholarship from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México, 736037).

References

- [1] ECHA & EFSA; No 528/2012 and (EC) No 1107/2009, (Pre-Publication Version; June 2018). 16 (2018) 1–135.
- [2] M. Adeel, X. Song, Y. Wang, D. Francis, Y. Yang, *Environ. Int.* 99 (2017) 107–119.
- [3] M.X. Song, M. Du, Q. Liu, F. Xing, C. Huang, X. Qiu, *Catal. Today.* (2018) 335, 193-199.
- [4] G. Jiang, X. Li, Z. Wei, T. Jiang, X. Du, W. Chen, *Powder Technol.* 260 (2014) 84-89.
- [5] P.Q. Wang, J.Y. Liu, Y.Q. Hu, Y. Bai, Z. Fan, *Micro Nano Lett.* 7 (2012) 876-879.
- [6] Z. Frontistis, N.P. Xekoukoulotakis, E. Hapeshi, D. Venieri, D. Fatta-Kassinos, D. Mantzavinos, *Chem. Eng. J.* (2011).
- [7] X. Chang, J. Huang, C. Cheng, Q. Sui, W. Sha, G. Ji, S. Deng, G. Yu, *Catal. Commun.* 11 (2010) 460–464.

A Review on Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Benzophenone-3, Fipronil and Propylparaben in Aqueous Matrices: Operational Parameters, Pathways and Toxicity Change

C.E.S. Paniagua¹, E.A. Alberto^{1,2}, I.A. Ricardo^{1,3}, D.L.P. Macuvele^{4,5},
M.C.V.M. Starling⁶, A.G. Trovó¹



Contaminants of emerging concern, specifically benzophenone-3, fipronil and propylparaben are known to be refractory to natural biological degradation and conventional water treatments. Their presence in aqueous matrices may cause damage to the aquatic biota. For these reasons, it is important to adopt promising technologies for their degradation in environmental matrices. Advanced

oxidation processes have been suggested as alternatives for the degradation of these compounds. This paper aims to review the advanced oxidation processes used for the degradation of benzophenone-3, fipronil and propylparaben in aqueous matrices. The review focused on the description of the discussion of operational parameters, toxicity changes and proposals for the initial mechanism pathways for the degradation of these compounds. Furthermore, the current status of these processes in relation to their new development and use,

(1) Institute of Chemistry, Federal University of Uberlândia, 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil, clei-seano.paniagua2@gmail.com.

(2) District Service of Education, Youth and Technology of Bilene, 0304-02, Macia-Gaza, Mozambique.

(3) Faculty of Natural and Exact Sciences, Save University, 0301-01, Chongoene-Gaza, Mozambique.

(4) Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Catarina, 88040-970, Florianópolis-SC, Brazil.

(5) Department of Science, Engineering, Technology and Mathematics, University of Rovuma, 1111-01, Lichinga-Niassa, Mozambique.

(6) Federal University of Minas Gerais, Department of Sanitary and Environmental Engineering, 31270-010, Belo Horizonte, MG, Brazil.

as well as their merits and limitations, are presented. Finally, this study also provides recommendations and directions for future research for the application and improvement of advanced oxidation processes.

1. Introduction

In recent years, environmental concerns related to the frequent detection of contaminants of emerging concern (CEC) in aqueous matrices rose significantly. Benzophenone-3 (BP-3), fipronil (FIP) and propylparaben (PPB) are examples of CEC which attracted much attention [1]. These compounds were detected in the order of ng L^{-1} and μgL^{-1} in environmental matrices [2] and their residues may lead to environmental impacts to biota due to their endocrine disrupting activity and disorders related to the production of estrogen. Advanced oxidation processes (AOPs), based on the generation of highly reactive hydroxyl ($\text{HO}\cdot$) and sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) radicals have been identified as effective technologies for CEC degradation in aqueous matrices. However, as far as we know, no review studies have yet dedicated to evaluate the effectiveness AOPs as effective strategies to degrade BP-3, FIP and PPB in aqueous matrices. To fill this gap, this study aims at reviewing the application of AOPs for the degradation of BP-3, FIP and PPB with a focus on the discussion of operational parameters, toxicity changes and proposals for the initial mechanisms of degradation of these compounds through the identification of the main transformation products (TPs). The main aspects pertaining to this review are: (i) it provides a database for future research aiming at the improvement of AOPs in the treatment of effluents containing all or part of the selected compounds, (ii) it brings a synthesis of research efforts related to the application of AOPs for the degradation of selected compounds, and (iii) it compares and discusses the intricacies of the different AOPs applied for the degradation of the selected compounds, (iv) it highlights the most recent advances in the domain of each of the evaluated advanced oxidation process and (v) it directs future research through the identification of gaps resulting from the application of AOPs.

2. Material and Methods

This work is a result of a literature search, during which articles from google scholar and web of science were carefully selected, discussed, and analysed. Keywords such as, benzophenone degradation/removal, fipronil degradation/removal, propylparaben degradation/removal were used to guide the search.

However, other papers from the aforementioned database and which had an impact and important contribution to the progress of the research were also included in this review. The choice of BP-3, FIP and PPB as target CEC in this review is due to their wide use and occurrence in aquatic compartments at unsafe levels of concentration to the environment, and to the scarcity of studies related to the treatment of aqueous matrices containing these contaminants.

3. Results and Discussion

3.1. Advanced Oxidation Processes (AOPs)

3.1.1 Fenton reaction

A complete degradation in deionized water (DW) and 75% removal of chemical oxygen demand (COD) in industrial wastewater were obtained, respectively, for BP-3 and FIP at pH 2.9-3.0 [3,4]. However, at pH above 3.0, a low degradation efficiency (63%) of PPB was obtained due to the precipitation of iron in insoluble hydroxides, thus decreasing the production of HO[•] radicals. Photo-Fenton process can be enhanced with the introduction of organic iron complexes as they increase iron solubility within a wider pH range. Fe³⁺/Citrate complex was used for FIP degradation in sewage treatment plant (STP) effluent at pH 6.0 in different molar ratios between 1:1 and 1:4 to avoid iron precipitation. These ratios represent concentrations which do not compete with the target compound for HO[•] radicals[5]. The best molar ratio corresponded to 83% FIP degradation using 1:3 molar Fe³⁺/Citrate ratio. Furthermore, the photoelectron-Fenton process allowed for complete degradation of BP-3 in STP effluent at pH 3.0[6], and the merits of this process also include the involvement of other processes (adsorption, anodic oxidation and flocculation).

3.1.2 Heterogeneous photocatalysis and photo-peroxidation

The increase in the number of thin layers of TiO₂ from 1 to 3 under the lighting mechanism led to complete degradation of 9.13 μg L⁻¹ of BP-3 in swimming-pool waters at pH 7.0 after 6 min of irradiation, using 20 mg L⁻¹ H₂O₂ and a UV-A lamp (6 W, λ = 360 nm) [2]. Therefore, the addition of H₂O₂ to the photocatalytic system prevents electron-hole recombination by accepting photogenerated electrons from the conduction band and acts

towards the production of additional hydroxyl radicals. The combination of $20 \mu\text{gL}^{-1}$ of H_2O_2 with UV-C radiation provided by a low-pressure mercury lamp (8 W, $\lambda = 254 \text{ nm}$) improved reaction kinetics with complete degradation of 0.01 ng L^{-1} of BP-3 in swimming-pool waters, against 20 to 60% obtained under UV-C photolysis[7]. Similar results (100% BP-3 degradation) were obtained using $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ and $\text{UV-C}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes in real swimming pool waters[2]. However, the $\text{UV-C}/\text{H}_2\text{O}_2$ process was considered as more technically feasible than the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ due to secondary pollution caused by catalyst leaching to the solution and the possible inactivation of the catalyst surface.

3.1.3 Sulfate radical based AOPs (SR-AOPs)

Heat, metal ions and light have already been used to activate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and all three activation methods significantly increased the degradation of BP-3 in DW and PPB in tap water[8,9]. Furthermore, Fe^{2+} has the greatest promotion effect and is an environmental friendly and more economical species when compared to other transition metal ions. 90% degradation of PPB in DW was obtained after activation of persulfate with magnetite nanomaterials[10]. In addition, zero-valent iron was more effective in activating persulfate than artificial UV-A light reaching 98.5% degradation of PPB in tap water[8]. On the one hand, the pseudo-first-order degradation rate constant of BP-3 in DW was reduced by 54% in seawater for individual systems via $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. On the other hand, the reaction in wastewater was 10-fold slower than in DW and this slowness is attributed to the presence of inorganic ions and natural organic matter in wastewater, which appear to interact with sources of oxidants and catalysts[11].

3.1.4 Other AOPs

Other AOPs, namely sonochemistry, ozonation, electrochemical oxidation and photolysis of hypochlorite ion ($\text{UV-C}/\text{ClO}^-$), have also been applied for the degradation of BP-3, FIP and PPB in aqueous matrices (Figure 1). In general, AOPs are affected by the matrix composition. The competitive action of some inorganic ions (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} and HCO_3^-) present in the matrix is the main obstacle, since they act as HO^\bullet radical scavengers and/or absorb light. However, this same influence has not yet reached consensus in the case of sonochemical treatment. The HCO_3^- ion reacts with HO^\bullet to produce the $\text{CO}_3^{\cdot-}$, which can migrate to the bulk solution and promote pollutant degradation.

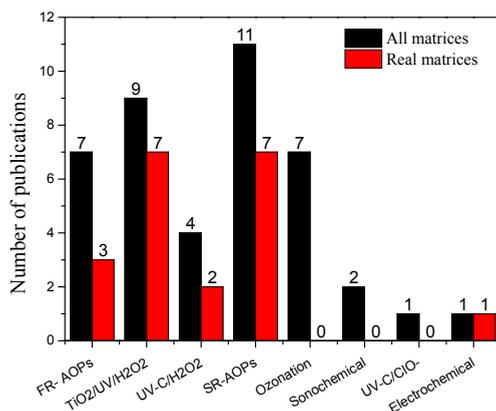


Figure 1. Number of publications per AOP applied for the degradation of BP-3, FIP and PPB in different aqueous matrices

3.2. Pathways and Toxicity changes

3.2.1 BP-3

Several TPs (chlorinated compounds) have been identified during the degradation of BP-3 including its degradation pathways (aromatic electrophilic halogenation, hydroxylation, demethylation and direct oxidation) [2,5]. The inhibition of bioluminescence emitted by *V. fischeri* was detected when the organism was exposed to TPs produced from the degradation of BP-3 can under UV irradiated AOPs due to additional oxidation by the reactive radicals promoted by radiation [12]. Toxic TPs and residual estrogenicity were removed from the final effluent produced by nanofiltration (NF) membrane in a NF-Membrane/laccase/S2O8²⁻ system. Thus, producing a high-quality permeate suitable, respectively, for disposal and water reuse applications [13]. An EC₅₀ of 1.7 mg L⁻¹ (5 min) and of 2.07 mg L⁻¹ (15 min) was found for BP-3 and, the toxicity profile decreased at the beginning of BP-3 degradation growing after 30% removal [14].

3.2.2 FIP

Many TPs (including FIP-sulfone, FIP-sulfide, FIP-desulfinyl and FIP-carboxamide) have been identified [4,5,15,16] during FIP degradation, and the HO· attack occurred preferentially in the pyrazole ring [5]. A decrease in acute toxicity for *A. salina* from 100% to 13% was observed during the degradation of FIP by the photo-Fenton process [4]. Low toxicity was also presented

in relation to *V. fischeri* both by the untreated effluent and by the compounds identified during FIP photocatalytic degradation [16].

3.2.3 PPB

The potential risk of PPB for humans and aqueous organisms was investigated using a PPB treated solution, and estrogenic activity decreased as PPB was degraded. Meanwhile, acute toxicity at three trophic levels first slowly increased and then rapidly decreased as the total organic carbon decreased during photocatalytic degradation [17]. Furthermore, degradation products less toxic than PPB for fish, daphnids and green algae have also been elucidated.

4. Conclusions

CEC, such as BP-3, FIP and PPB are currently in the spotlight due to their frequent detection in aqueous matrices. AOPs are outstanding strategies to degrade these types of contaminants. So far, the degradation efficiency of these CEC are still low and many works do not treat these contaminants in real samples. Based on the recent literature, more works are still needed to turn AOPs to large scale applications. Furthermore, a toxicity reduction was also reported after treatment of these CEC by AOPs. This is an interesting aspect, because it shows the interaction between toxicity tests and the impact of contaminants to aquatic organisms. However, mechanistic aspects regarding toxicity reduction, remain unclear.

Acknowledgments

CNPq, CAPES and FAPEMIG.

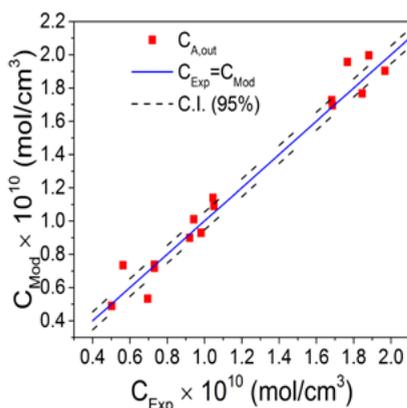
References

- [1] M.C.V.M. Starling, C.C. Amorim, M.M.D. Leão, J. Hazard. Mater. 372 (2019) 17–36.
- [2] M. Celeiro, et al., J. Photochem. Photobiol. A Chem. 351 (2018) 95–107.
- [3] H. Zúñiga-Benítez, C. Aristizábal-Ciro, G.A. Peñuela, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 59 (2016) 380–388.

- [4] B.M. Costa Filho, et al., *J. Environ. Manage.* 174 (2016) 71–78.
- [5] O. Gomes Júnior, et al., *J. Environ. Manage.* 269 (2020) 110756.
- [6] Z. Ye, et al., *J. Clean. Prod.* 208 (2019) 1393–1402.
- [7] M. Celeiro, et al., *J. Chromatogr. A.* 1596 (2019) 8–19.
- [8] P.H. Palharim, C.A.L. Graça, A.C.S.C. Teixeira, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (2020) 22214–22224.
- [9] X. Pan, et al., *Chemosphere.* 196 (2018) 95–104.
- [10] V. Matthaïou, et al., *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 728–739.

Modelling and Experimental Validation of a Reaction Chamber Simulating Indoor Air Decontamination by Photocatalytic Paint

F. Salvadores¹, O. M. Alfano¹, M. M. Ballari¹.



Graphical Abstract: Experimental vs. predicted outlet concentrations of acetaldehyde.

A photocatalytic paint was developed for air decontamination under different operating conditions in a reactor chamber that simulates a room. An experimental design was used to be able to cover a wide range of indoor air conditions (irradiation level, air flow rate, relative humidity and inlet pollutant concentration). The new insight is the proposal of a model able to predict the outlet concentration of the pollutant from the reactor. The inputs for the model are: i) properties of the paint, ii) radiation source, iii) information related to

the reactor (superficial area, flow rate, etc.), iv) intrinsic photocatalytic degradation kinetics of the pollutant. The lowest outlet pollutant concentration was found for the highest irradiation level, and low air flow rate and relative humidity. The model used to predict the experimental acetaldehyde outlet concentration presented a good agreement. Knowing the input information required by the model, the proposed methodology can be adopted to predict the air decontamination in real applications of photocatalytic paints.

Introduction

In 2020, people have increased their time at home due to the COVID-19 pandemic. In this situation, is necessary to ensure excellent indoor air quality.

(1) INTEC (Universidad Nacional del Litoral – CONICET), Ruta Nacional 168, Km. 0–Paraje “El Pozo”, Santa Fe, Argentina, fsalvadores@intec.unl.edu.ar

Air pollutants can cause sick building syndrome (headache, eye irritation, fatigue, dizziness, etc.) and other diseases. An effective method to eliminate air contaminants is heterogeneous photocatalysis, being titanium dioxide (TiO_2) one of the most used and studied [1]. Due to its relatively low cost and chemical stability, TiO_2 is being used for the development of photocatalytic construction materials with air-purifying properties [2]. In this field, air decontamination using photocatalytic paints is a state-of-the-art technology [3]. To further increase the knowledge, understanding the role of different factors in the photocatalytic oxidation of air pollutants is essential. For this purpose, the formulation and validation of mathematical models based on intrinsic kinetics is crucial.

In this work a photocatalytic paint was developed and tested under different operating conditions for acetaldehyde removal in a reactor chamber that simulates an indoor environment. For this purpose, irradiation level, air flow rate, relative humidity and pollutant concentration were changed according to an experimental design. The new insight in this study is the employment of a model based on first principles to predict the outlet reactor concentration of acetaldehyde. For this purpose, the optical properties of the paint coating and an intrinsic kinetic expression for the degradation of acetaldehyde were used [4] along with the solution of mass and radiation balance equations in the photoreactor.

Material and Methods

The experimental reactor chamber is an approximate scale 1:10 of a regular room ($50 \times 35 \times 30 \text{ cm}^3$). The floor and walls are made of stainless steel, while its upper part is made up of a removable transparent acrylic window. Above the acrylic, five fluorescent lamps (General Electric T8 18W/54) of visible light are located. The radiation flux on the reactor walls was determined with a portable spectrometer Ocean Optics USB 2000+UV-Vis-ES. Acetaldehyde gas stabilized in nitrogen (300 ppm, PRAXAIR) was mixed with air, at the desired humidity, and fed to the reactor as a model pollutant. A fan is placed inside the reactor to ensure good mixing of the air. Two sample points are located at the inlet and outlet pipes of the reactor. The acetaldehyde concentration at the sample points was determined taking a gas sample and by direct injection in gas chromatograph with a flame ionization detector (FID). Figure 1 shows the experimental setup.

The formulated paint consisted in a mixture of water (30% w/w), polymeric resin (33.4% w/w) and dispersive agent (0.6% w/w), while the dispersed solids were the extender (CaCO_3 , 18% w/w) and the photocatalytic TiO_2 (18% w/w). A commercially available TiO_2 doped with carbon (KRONOClean 7000) was used for the paint formulation in replacement of rutile TiO_2 pigment. More details of the photocatalyst can be found somewhere else [4,5].

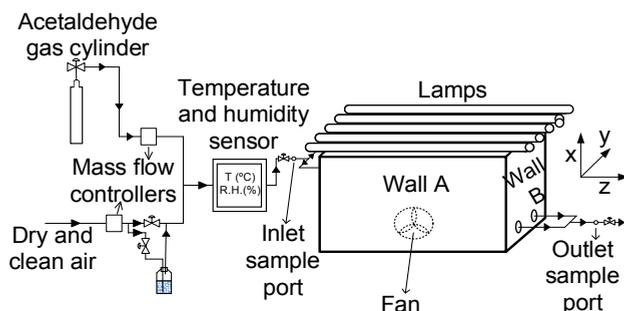


Figure 1. Experimental setup

The photocatalytic paint was deposited on paper sheets using an aerograph and dried during 24h at room conditions. These papers were used to cover the walls of the reactor chamber. Before the operation of this system, the paint was irradiated with visible light lamps for 8h. In this process, the superficial organic compounds of the paint were degraded and the TiO_2 particles protruded, allowing the contact between the air pollutants and the photocatalyst [4,5].

A spectroradiometer Optronic OL Series 750 with an integrating sphere OL 740-70 was used to measure the diffuse reflectance and transmittance of the paint coating on acrylic plates.

A D-optimal experimental design was used to fully cover a wide range of different operating conditions with a reduced number of experiments and minimal variance. For this purpose, the irradiation level (22.4, 50.7 and 100%), the air flow rate (2500 and 5000 cm^3/min) and the relative humidity (28-61%) were determined as numerical factors, while the inlet acetaldehyde concentration (1.04 and $2.08 \times 10^{10} \text{mol}/\text{cm}^3$) was considered as a categorical factor.

Based on the measurements of the optical properties of the paint coating the fraction of radiation absorbed by the photocatalytic paint film is calculated as [4,5]:

$$A_{paint,\lambda} = 1 - T_{paint,\lambda} - R_{paint,\lambda} \quad (1)$$

where $T_{paint,\lambda}$ and $R_{paint,\lambda}$ are the spectral diffuse transmittance and diffused reflectance of the coating.

The Local Superficial Rate of Photon Absorption (LSRPA) is calculated as:

$$e_s^a(\underline{x}) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} A_{TiO_2,\lambda} q_{w,\lambda}(\underline{x}) d\lambda \quad (2)$$

where λ_{min} is the minimum emission wavelength of the lamp, λ_{max} is the maximum wavelength at which the photocatalyst presents activity, and $q_{w,\lambda}(\underline{x})$ is the radiation flux on the photoreactor wall at the position \underline{x} . The spectral radiation flux on a surface can be calculated based on the Extended Superficial Diffuse Emission (E-SDE) source model [6,7].

The rate of acetaldehyde decomposition using photocatalytic paints was previously developed for a continuous flat plate photoreactor and different operating conditions [4]:

$$r_{Acet}(\underline{x}) = -\frac{\alpha_1 C_A}{1 + K_{H_2O} C_{H_2O}} (e_s^a(\underline{x}) - e_{s,min}^a) \quad (3)$$

where α_1 is a group of kinetic parameters ($3.28 \times 10^8 \text{cm}^3/\text{Einstein}$), C_A is the concentration of acetaldehyde, C_{H_2O} is the concentration of water in gas phase and K_{H_2O} its absorption equilibrium constant ($1.15 \times 10^6 \text{cm}^3/\text{mol}$). Finally, $e_{s,min}^a$ represents the minimum LSRPA necessary to produce the photoreaction under certain conditions [8].

The photoreactor chamber was modelled as a continuous stirred tank reactor (CSTR). To validate this hypothesis a step stimulus-response method with an inert tracer was performed. Then, the mass balance of acetaldehyde is:

$$\frac{dC_{A,out}(t)}{dt} V_R = C_{A,in} Q - C_{A,out}(t) Q - A_R (r_A(\underline{x})) \quad (4)$$

where V_R and A_R are, respectively, the volume and area of the reactor, Q is the air flow rate, and subscripts *in* and *out* refers to inlet and outlet sample ports. The initial condition to solve this differential equation is:

$$C_{A,out}(t = 0) = C_{A,in} \quad (5)$$

Results and Discussion

The radiation flux was measured with the spectroradiometer in different points on the reactor walls and the E-SDE was solved. The comparison of the measurements and the solution of the emission model in one lateral wall of the reactor (wall B) is shown in Figure 2. It can be seen that the radiation flux is decreasing from the top of the reactor ($x=30\text{cm}$), where the lamps are closer, to the bottom ($x=0\text{cm}$). On the other hand, in the center of the y axis ($y=17.5\text{cm}$), the radiation flux is maximum due to the contribution of the 5 lamps, while it is lower in the extremes ($y=0\text{cm}$ and $y=35\text{cm}$).

The employed kinetic parameters of Eq. (3) were the previously reported [4], with the exception of the minimum LSRPA, which was estimated for the present photoreactor using the non-linear generalized reduced gradient regression algorithm. For this system, the calculated was $4.78 \times 10^{-12}\text{Einstein/cm}^2/\text{s}$.

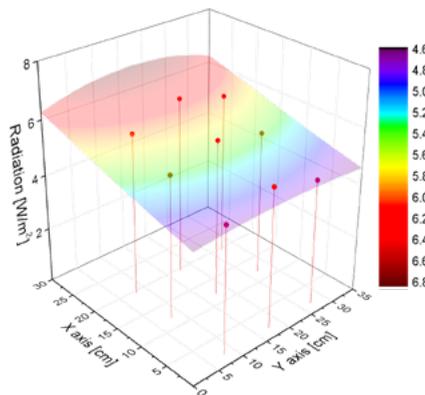


Figure 2. Radiation flux measured (dots) and calculated with the E-SDE source model(surface) on wall B.

The graphical abstract shows the acetaldehyde outlet concentrations measured in 16 experiments and those predicted by the model. The total RMSE was 10.70%, which indicates a good agreement between the experimental data and those calculated with the model.

Figure 3 shows the theoretical surface of the outlet acetaldehyde concentration maintaining the air flow rate and the inlet concentration, and varying the relative humidity and the irradiation level, along with the measured experimental values.

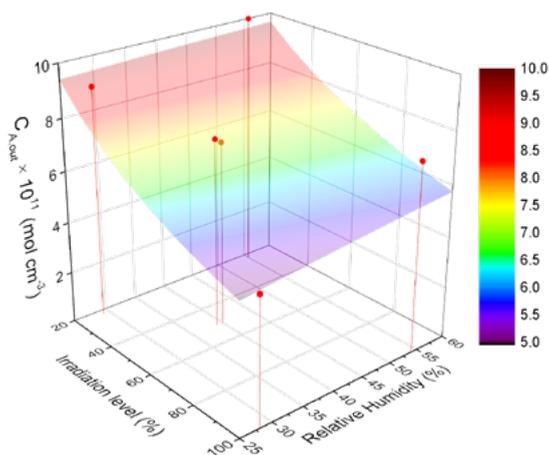


Figure 3. Measured (dots) and predicted (surface) $C_{A,out}$ for $Q=2500 \text{ cm}^3/\text{min}$ and $C_{A,in}=1.04 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^3$.

It can be seen that the higher the irradiation level and the lower the relative humidity, the acetaldehyde concentration decreases, i.e. the reaction rate increases. The same behaviour is observed when the inlet concentration and air flow rate are changed (data not shown). The highest conversion was found for high irradiation level and acetaldehyde concentration, and low air flow rate and relative humidity.

Conclusions

A photocatalytic paint was tested for acetaldehyde removal in a reactor that simulates a room. An experimental design was used to investigate the role of irradiation level, air flow rate, relative humidity and inlet pollutant concentration. It was found that, for both pollutant concentrations assayed, the highest air decontamination corresponds to low air flow rate, low relative humidity and high irradiation. In addition, a model is proposed to calculate the outlet concentration of the pollutant from the reactor. The main strength of the model is that it is based on information that can be known beforehand. The RMSE between measured and predicted pollutant concentrations was 10.7%, indicating good agreement. Intrinsic kinetics models are essential to increase the understanding of photocatalytic oxidation of air pollutants and to predict the air decontamination by photocatalytic paints in real scale

Acknowledgments

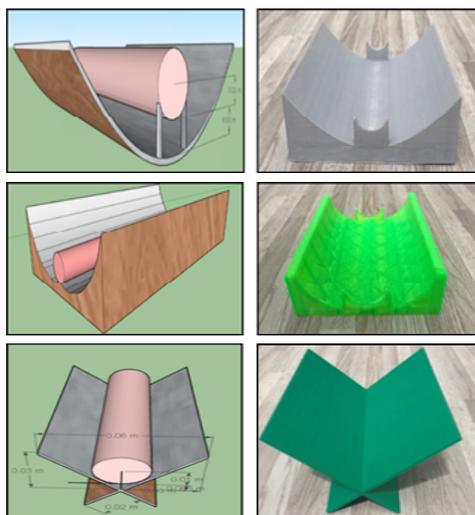
The authors are grateful to Universidad Nacional del Litoral, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas and Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica of Argentina for financial support. Kronos is thanked for the provided photocatalyst. BASF Argentina is thanked for the provided resin and dispersant agent.

References

- [1] A. H. Mamaghani, F. Haghghat, C-S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, 269 (2020) 118735.
- [2] Z. Wang, F. Gauvin, P. Feng, H.J.H.Brouwers, Q. Yu, *Construction and Building Materials*, 263 (2020) 120558.
- [3] J. Morin, A. Gandolfo, B.Temime-Roussel, G. Brochard, V.Bergé, S.Gligorovski, H.Wortham, *Building and Environment*, 179 (2020) 106979.
- [4] F. Salvadores, O.M. Alfano, M.M. Ballari, *Applied Catalysis B: Environmental*, 268 (2020) 118694.
- [5] F. Salvadores, M. Reli, O.M. Alfano, K. Kočí, M. M. Ballari, *Frontiers in Chemistry*, 8 (2020) 1.
- [6] G.E. Imoberdorf, H.A. Irazoqui, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 6075.
- [7] A.E. Cassano, C.A. Martín, R.J. Brandi, O.M. Alfano, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2155.
- [8] J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J.J. Rodríguez, C. Belver, *Catalysts* 9 (2019) 52.

Comparison of radiation collector systems in the degradation of Contaminants of Emerging Concern (CEC) by solar heterogeneous photocatalysis

*J. Pino-Arango¹, F. Granda-Ramírez¹, M. Barrera¹, S. Castrillón¹,
L. Rueda¹, G. Hincapié.Mejía¹.*



Wastewater with Contaminants of Emerging Concern (CEC) can be generated. Heterogeneous Photocatalysis (HP) with TiO_2 is one of the Advanced Oxidation Processes (AOPs) most suitable for water treatment with CEC. In this research, three CEC Safranin T (SF), Sulfacetamide (SAM) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation was evaluated by HP in a quartz wall reactor. 365 nm wavelength radiation was used and the best operating conditions was determined under the high flow and aeration configuration,

obtaining a removal rate of 48.05% for SF. Under these conditions, degradation of SF, SAM and 2,4-D under solar radiation in 4 configurations of radiation collector systems, Flat Plate Collectors (FPC), V Collectors (VC), Parabolic Cylinder Collectors (PC) and Compound Parabolic Cylinder Collector (CPC) were compared until reaching the same value of accumulated energy (122.77 kJ/m^2).

Introduction

Currently, there is a growing interest in Contaminants of Emerging Concern (CEC) whose presence in the environment has largely gone unnoticed in

(1) Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, Cra 78 N° 65 – 46, Medellín, Colombia. juanpablopinoarango@gmail.com.

terms of distribution and / or concentration [1]. These involve a wide range of chemical compounds that are used in daily life, including medicines, personal hygiene products, soaps, surfactants, industrial additives, plasticizers, pesticides and a wide variety of chemical compounds that are present in the environment [2]. Many of these pollutants are not eliminated through conventional systems; and, for the most part, correspond to substances not regulated by the environmental authorities. Among the dyes belonging to the CEC group, is Safranin T (SF), which is a biological dye that is frequently used to dye tissues, the detection of structures in eukaryotic and prokaryotic cells and also, its most common use It is in Gram staining [3]. 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid is one of the most widely used compounds in commercial herbicides, being responsible for causing devastating effects on the environment, especially in aquatic ecosystems and human health. Due to its persistent nature, it is not degraded efficiently by wastewater treatment plants, and it is necessary to use other more effective degradation methods such as Advanced Oxidation Processes [4]. On the other hand, Sodic Sulfacetamide (SAM) is an ophthalmic drops or ointment in the treatment of eye infections, it is provided orally for the treatment of acne and seborrheic dermatitis, and is rapidly excreted in the urine and it can be found in soap, shampoo, cream and washing solutions [5].

Advanced Oxidation Processes (AOP) are defined as effective methods for the removal of a large number of persistent contaminants. These make changes in the chemical structure of pollutants until they reach mineralization, transforming organic matter into Carbon Dioxide and water [4].

In the case of Heterogeneous Photocatalysis (HP), the semiconductor most used in photocatalytic applications is TiO_2 , particularly the P-25 manufactured by the Evonik commercial house, which has presented a higher photocatalytic activity, is not toxic, is stable in aqueous solutions and It is not expensive [5]. In photocatalytic process with TiO_2 in aerobic environments, when ultraviolet light radiation striking a surface of a semiconductor, this one is capable of generating electron-hole pairs and Reactive Oxygen Species (ROS) such as hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), superoxide anions ($\bullet\text{O}^{2-}$), hyperoxide radicals ($\bullet\text{OH}_2$) or Hydrogen Peroxide (H_2O_2) [6].

In photocatalytic processes with TiO_2 , in addition to properly locating the catalyst (either dispersed or through the implementation of supports) it is necessary to achieve an efficient exposure to the useful light, to ensure an

adequate process, said exposure can be carried out using systems of radiation collectors. Globally, various collector designs have been proposed which seek to increase efficiency and reduce the costs of photocatalytic systems for decontamination and water treatment [7].

Due to the problem that has triggered the generation of CEC, in recent years, proposals have been proposed for the treatment of these compounds through the AOP. Through this research, a comparison of 4 configurations of radiation collectors (FPC, VC, PC and CPC) covered with a reflective material was performed, in which the most efficient collection system for the degradation of the SF, SAM and 2,4 -D using solar radiation was determined.

Material and Methods

In this research were used TiO₂ P-25 (Evonik), Safranin T (Carlo Erba, 100%), as a source of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, a commercial herbicide PROFIAMINA® 720 SL was used with a content of 720 g/L thereof and Sodium sulfacetamide was provided by Corpaul (Medellín, Colombia). To the reaction system a 1-liter reservoir was used to contain the solution to be treated, this solution is recirculated by an immersion pump (JAD Reference FP-750) to the cylindrical reactor with quartz walls (internal diameter 2.0 cm, external diameter 2.2 cm and length of 13 cm). This reactor has an effective irradiation volume of 35.5 cm³. The system was equipped with an UV lamp (MoodLites, maximum emission wavelength at 365 nm and 13 W of power) to determine the best reaction conditions and thus proceed to degrade the CEC with solar irradiation.

For all tests, 500 mL of a solution at 20 ppm of the pollutants was prepared, corresponding to the amounts found in previous studies [8]. Initially, for determination of the best degradation conditions using UV lamp, SF was used. Subsequently, the high and low flow rates were determined by averaging nine measurements, obtaining the values of 94.84 ml/s and 30.73 ml/s. Likewise, the effect of the presence of oxygen in the system through an air supply was evaluated with an aerator pump (Jeneca Reference AP-9800 with a flow at 1.6 l/min). Variations in flow rate and aeration (Table 1) were made with the objective of finding a reactor operating condition that allows the best possible degradation of the contaminant.

Table 1. Experimental desing to determinate the best operation conditions.

Exp.	Air	Q (ml/s)	Rad (13 W 365 nm)	TiO ₂ (1 g/l)
C1	NO	High		X
C2	NO	Low	X	
C3	NO	High	X	
E1	NO	Low	X	X
E2	NO	High	X	X
E3	YES	Low	X	X
E4	YES	High	X	X

Source: Authors.

TiO₂ was dispersed in the system with a concentration of 1 g/l [8]. A dark absorption test was initially applied to establish the affinity between safranin and the catalyst, additionally, the evaluation of the pollutant photolysis operating at high and low flow rates was made. The HP was evaluated by varying the flow rate and the presence of air as described in Table 1, and with the best operating conditions found, 4 radiation Collectors configurations FPC, VC, PC, CPC coated with an aluminum reflective material were analysed. Collectors designed were made through 3D modeling with SketchUp® software and the elaboration was done with a Fused Form 600® brand 3D filament printer, using a PLA filament.

Once the best reaction conditions had been established, the treatments of the waters contaminated with SF, SAM and 2,4-D were carried out under solar irradiation, comparing the removals of the pollutants to an accumulated energy in the system of 122.77 kJ/m².

Results and Discussion

For stage 1, SF Dark adsorption showed a 9.8% of contaminant adsorbed in the catalyst, establishing that there is an affinity between SF and TiO₂ that favors its degradation. Through the photolysis experiments, a higher degradation of SF at a high flow rate was determined obtaining a removal of 8.68%, while a 2.98% at a low flow rate was obtained. According to the results obtained it was determined that the presence of oxygen favors the degradation of the contaminant. On the other hand, it was determined that the high

flow rate (94.84 ml/s) gives a greater degradation of the contaminant. This flow has a speed 3 times higher compared to the low flow (30.73 ml/s), this indicates that the solution to be treated experiences a longer contact time with the radiation which allows a greater degradation and efficiency of the system. Analyzing the flow and aeration parameters, the best operating condition for degradation was provided by the E4 (Table 1) experiment (48.05%) set by a high flow rate and air supply. Figure 1 shows the degradation behavior of the 3 pollutants in the optimal conditions found for SF, showing the resistance that these molecules show to being degraded, which is improved when was used the collectors in solar degradation.

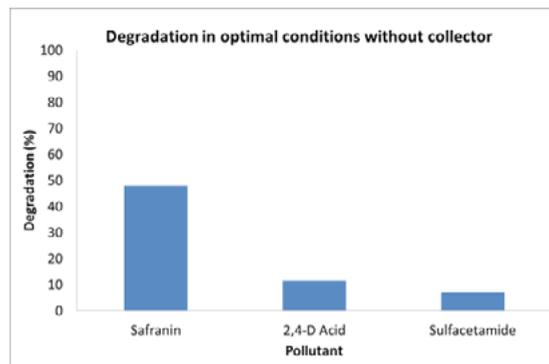


Figure 1. CEC degradation in best conditions. Source: Authors.

To determine the impact of the use of solar collectors, the collector impact ratio factor (CIRF) was determined by dividing the degradation obtained with each collector by the degradation obtained with the system without a collector (Figure 2).

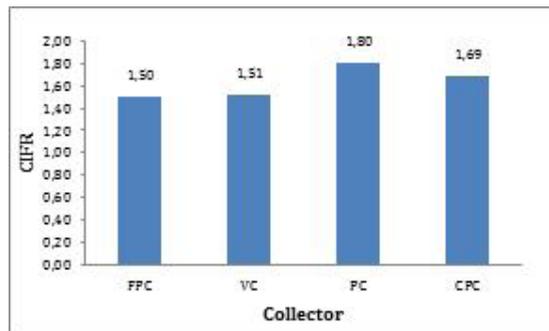


Figure 2. Collector Impact Ratio Factor (CIRF) to SF photodegradation using solar radiation. Source: Authors.

As can be seen in Figure 2, the use of radiation collectors increased the SF degradation by more than 50%, which is in accordance with that reported in the literature [8], [9].

Conclusions

Aeration supplied to the degradation system allows greater degradation of Safranine due to the formation of the superoxide anion radical $O_2^{\bullet-}$ which potentiates degradation.

It was possible to determine that the high flow favors the degradation of the pollutant since this, having a speed 3 times higher than the low flow, allows a longer exposure time of the solution to be treated to the radiation, thus achieving a better degradation of the pollutant.

With respect to the operating conditions for the degradation of Safranina, it was possible to determine that a high flow rate and the aeration supply is the best operating condition, reaching a removal of 48.05% (E4) without the use of a radiation sensor.

Using solar radiation intensified with collectors improves the release of pollutants, especially with the most resistant molecules under the conditions evaluated.

The use of radiation collectors improves the photocatalytic processes in the degradation of CEC.

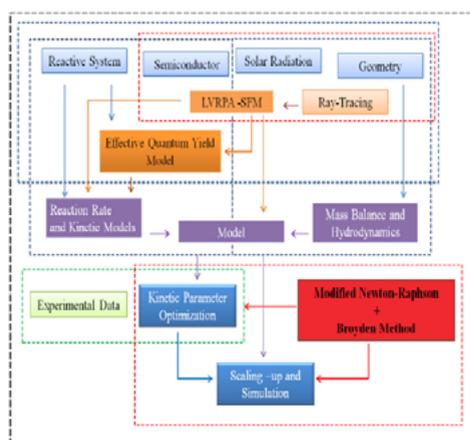
References

- [1] W. Tanga, Y. Zhanga, J. Bai, J. Li, J. Wang, L. Li, T. Zhou, S. Chen, M. Rahim, B. Zhou. *Separation and Purification Technology*. 234(1) (2020) 116032.
- [2] R. Rodil, E. Villaverde, D.Sáa, J. Cobas, J. Quintana, R. Cela, N. Carro. *Environment International*. 129 (2019) 364.
- [3] H. Aguirre. *Investigación en Discapacidad*. 1(2) (2012) 83.
- [4] Samir, R., Essam, T., Ragab, Y., & Hashem, A. *Bulletin of Faculty of Pharmacy*, (2015). 53(2), 77–82.
- [5] H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui, and M. Bouhelassa, *Mar. Pollut. Bull.*, 126 (2018) 557.

- [6] D. Kanakaraju, B. Glass, M. Oelgemöller. *Journal of Environmental Management*. 219(1) (2018) 189.
- [7] D. Zhu, Q. Zhou. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 12 (2019) 100255.
- [8] X. Doménech, W. Jardim, M. Litter. *Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes*. M. Blesa (Eds.). España, Ciemat, 2004, 7.
- [9] J. Blanco, S. Malato, J. Peral, B. Sánchez, A. Cardona. M. Blesa (Eds.). España, Ciemat, 2004,305.
- [10] C. Granda-Ramírez, G. Hincapié-Mejía, E. Serna-Galvis, R. Torres-Palma. *Water Air Soil Pollut*, 228:425 11 (2017) 11270.

Estrategia Metodológica para Modelado Matemático de Desactivación Fotocatalítica del TiO₂ P25 Degussa por Adsorción Molecular

M. Martinez-Calvo¹, J. Colina-Marquez¹,
M. Mueses¹.



Fuente: Adaptado de [1].

La fotocatalisis heterogénea ha probado ser efectiva en el tratamiento de aguas que poseen ciertos contaminantes que por otros medios no pueden ser degradados. Para el tratamiento de estos contaminantes se requiere el conocimiento de los factores de mayor afectación en el proceso fotocatalítico como lo son los efectos de radiación, los difusivos, la adsorción molecular, cinética de reacción, geometría del reactor, entre otros, que son pertinentes a la hora de

realizar un modelado matemático de estos sistemas.

En este trabajo se presenta la estrategia metodológica para el planteamiento de un modelo matemático robusto y generalizado para describir los mecanismos de la adsorción molecular y evaluar su efecto en la desactivación fotocatalítica del TiO₂-P25 además de su influencia en la cuantificación de la LVRPA, propiedades ópticas del sistema, y la velocidad de reacción global. Se espera obtener un modelo capaz de describir de manera satisfactoria la desactivación del TiO₂-P25 y su posible generalización a otros semiconductores.

Introducción

La fotocatalisis solar heterogénea se ha convertido en una alternativa viable para la eliminación de contaminantes presentes en fase acuosa, usando semi-

(1) Universidad de Cartagena, Grupo de Investigación Modelado & Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación (MAOx), Avenida del Consulado Calle #30 No.48-152, Cartagena de Indias, Colombia, jvenecian@unicartagena.edu.co.

conductores que adsorben de manera eficiente la radiación solar [1]. Estos procesos son fuertemente dependientes de los mecanismos difusionales de transporte de materia y de la cinética de adsorción molecular, siendo éste un fenómeno competitivo e incluso controlante de la velocidad de reacción [2].

La evaluación del tratamiento de contaminantes o de aguas residuales, aunque en principio considera la cuantificación de la adsorción molecular, se limita a hacerlo en el equilibrio y no en función de la cinética como proceso competitivo, sin considerar su efecto en el ensuciamiento de la superficie y por tanto la desactivación del semiconductor [3].

Por esta razón, se requiere la estructuración de un modelo matemático para la descripción y predicción de la adsorción molecular, que permita adicionalmente calcular el ensuciamiento, pérdida de la superficie activa, los cambios de la energía de banda gap, propiedades ópticas de adsorción de energía radiante y su efecto sobre la velocidad volumétrica local de absorción de fotones y la cinética de la reacción. [4].

Metodología

La descripción matemática de esta investigación está basada en el algoritmo propuesto por Mueses y Colaboradores [1] para modelado de reactores y procesos fotocatalíticos heterogéneos a gran escala.

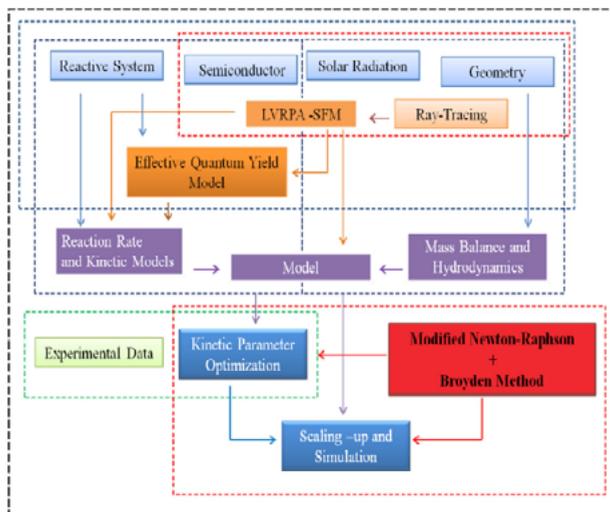


Figura 1. Esquema metodológico para modelado del proceso de fotocatalisis con efectos de adsorción molecular.

El modelo de adsorción molecular se incluye en la fase de “Sistema Reactivo” y su estructura matemática se establece en el módulo de velocidad de reacción y modelado cinético. Se estructurará las ecuaciones del mecanismo de adsorción basados en un análisis y modificación del mecanismo generalizado de procesos de fotocatalisis heterogénea, mostrado en la Figura 2.

Reaction Scheme ^a		
Activation	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	[1]
Adsorption	$\text{O}_L^{2-} + \text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_L\text{H}^- + \text{Ti}^{\text{IV}} - \text{OH}^-$	[2a]
	$\text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} - \text{H}_2\text{O}$	[2b]
	$\text{Site} + R_j \leftrightarrow R_{j,\text{ads}}$	[3]
	$\text{OH}\cdot + \text{Ti}^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot$	[4]
Recombination	$e^- + h^+ \rightarrow \text{heat}$	[5]
Hole trapping	$\text{Ti}^{\text{IV}} - \text{OH}^- + h^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot$	[6a]
	$\text{Ti}^{\text{IV}} - \text{H}_2\text{O} + h^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot + \text{H}^+$	[6b]
	$R_{i,\text{ads}} + h^+ \leftrightarrow R_{i,\text{ads}}^+$	[7]
Electron trapping	$\text{Ti}^{\text{IV}} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$	[8a]
	$\text{Ti}^{\text{III}} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} - \text{O}_2^-$	[8b]
Hydroxyl attack	Case I $\text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot + R_{i,\text{ads}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + R_{i,\text{ads}}$	[9]
	Case II $\text{OH}\cdot + R_{i,\text{ads}} \rightarrow R_{j,\text{ads}}$	[10]
	Case III $\text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH}\cdot + R_j \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + R_j$	[11]
	Case IV $\text{OH}\cdot + R_j \rightarrow R_j$	[12]

^a Extracted from Turchi and Ollis (1).

Figura 2. Mecanismo de reacción fotocatalítica para TiO_2 . Adaptado de Turchi y Ollis 1990[5].

Resultados y Discusión.

A continuación se establecen los resultados previos de la fase de modelado matemático, para campo radiante y el análisis matemático del modelo difusional y de desactivación.

Campo Radiante:

El Campo radiante es uno de los factores de mayor estudio en el área de modelado de foto-reactores solares CPC. Mueses y Colina [6-11] han cuantificado el campo radiante en reactores solares por acoplamiento de modelos de emisión y absorción-distribución, utilizando modelos atmosféricos empíricos (emisión) y el modelo de seis flujos, SFM o modificaciones del mismo (SFM-HG – emisión/scattering), adicionalmente, la Técnica de Trazado de Rayo (Ray-Tracing) como condición de frontera de los dos modelos.

La LVRPA o el e_{λ}^a , lo cual nos determina el número de los fotones absorbidos por la unidad del tiempo y de volumen. La LVRPA es descrita mediante la ec. (1) y su determinación teórica requiere el uso de un modelo radiativo de transferencia.

$$e_{\lambda}^a(x, t) = \int_{l_{\min}}^{l_{\max}} \int_{\Omega} \kappa_{\lambda} I(x, \Omega) d\Omega dl \quad (1)$$

Donde κ_{λ} es el coeficiente el volumétrico de absorción para el sistema y I_{λ} es la irradiación del fotón.

Para el uso de este modelo se considera una distribución uniforme de las partículas de catalizador en suspensión con características ópticas invariantes; se desprecia la absorción de energía por el fluido o las paredes del reactor, la radiación UV absorbida por el catalizador con longitud de onda menores a 385 nm y la reflectancia de la superficie del colector se considera constante [12].

La LVRPA se calcula utilizando el enfoque de Six Flux Model modificado con Henyey-Greenstein, SFM-HG [13], en la dirección del flujo fotónico incidente la cual es:

$$LVRPA = \frac{I_0}{\lambda_{\text{cor}} \omega_{\text{cor}} (1-\gamma)} \left[\left(\omega_{\text{cor}} - 1 + \sqrt{1-\omega^2} \right) e^{\frac{I_0}{\lambda_{\text{cor}}}} + \gamma \left(\omega_{\text{cor}} - 1 - \sqrt{1-\omega^2} \right) e^{\frac{I_0}{\lambda_{\text{cor}}}} \right] \quad (1)$$

I_0 en la ecuación corresponde a la componente del flux radiación solar incidente que choca con la pared del reactor, la cual puede ser radiación directa o difusa. La cual puede cambiar debido a condiciones climáticas.

El promedio volumétrico de la LVRPA se calculara mediante la Ec. (2):

$$VRPA = \langle LVRPA \rangle_{VR} = \frac{\int_0^R \int_0^{2\pi} LVRPA(C_{\text{cat}}, r, \varphi) r dr d\varphi}{\int_0^R \int_0^{2\pi} r dr d\varphi} \quad (2)$$

Modelo Difusional:

La estructura matemática generada a partir del mecanismo de reacción fotocatalítica (Figura 2) debe ser acoplada a un modelo difusional, con la finalidad de poder definir todos los fenómenos posibles de difusión y equilibrio en una

cinética de adsorción fluido-sólido, se deben tener en cuenta tres procesos que se llevan de manera simultánea como lo son: el transporte de masa externo, difusión intrapartícula y la adsorción en un sitio activo. Además, la difusión intrapartícula puede ocurrir por difusión en el volumen del poro, difusión superficial o por una combinación de estas [14][15]. El modelo utilizado se obtiene haciendo las siguientes suposiciones:

I) La difusión intrapartícula ocurre por difusión en el volumen del poro y por difusión superficial, II) La velocidad de adsorción en un sitio activo es instantánea, se alcanza el equilibrio y III) Las partículas del TiO_2 -P25 son esféricas. Así, efectuando un balance de masa en la solución, se obtiene la ecuación diferencial ordinaria siguiente:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_l(C_A - C_{Ar}|_{r=R_p}) \quad (3)$$

La Ec. (3) indica que la velocidad de decaimiento de la concentración del contaminante emergente en la solución es igual al transporte de masa del contaminante desde el seno de la solución hasta la superficie externa de la partícula de TiO_2 -P25.

Con la condición inicial, siendo C_A concentración del contaminante en solución acuosa (mg/L), C_{A0} concentración inicial del contaminante en solución acuosa (mg/L), $C_{Ar}|_{r=R_p}$ concentración del contaminante en la superficie externa de la partícula, $r = R_p$ (mg/L), k_l el coeficiente de transporte externo de masa en fase líquida (cm/s), m la masa del catalizador (adsorbente), g_s el área externa por unidad de masa de adsorbente (cm^2/g) y V el volumen de la solución (mL).

Realizando un balance de masa sobre un elemento diferencial esférico dentro de la partícula, se obtiene la ecuación siguiente:

$$e_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + r_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 (D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + D_s r_p \frac{\partial q}{\partial r}) \right] \quad (4)$$

Donde C_{Ar} es la concentración del contaminante dentro de la partícula a una distancia r (mg/L), D_{ep} el coeficiente de difusión efectivo (cm^2/s), D_s el coeficiente de difusión superficial (cm^2/s) ξ_p la fracción hueca de las partículas la densidad de las partículas del adsorbente (g/cm^3), q la masa del contaminante adsorbida por unidad de peso del adsorbente (mg/g) y r la distancia radial (cm).

En la Ec. (4), El lado izquierdo nos indica que el contaminante dentro de la partícula se acumula en el volumen y en la superficie de los poros, mientras que el lado derecho indica que el transporte intrapartícula del contaminante se debe a la difusión en el volumen de poro y a la difusión superficial.

Las condiciones iniciales para resolver la Ec. (4) son las siguientes:

$$t = 0, C_{Ar} = 0, 0 \leq r \leq Rp \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} \Big|_{r=0} = 0 \quad (6)$$

$$D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=R} + D_s r_p \frac{\partial q}{\partial r} = k_i (C_A - C_{Ar} \Big|_{r=Rp}) \quad (7)$$

Las Ecs. (5)-(7) indican que al inicio no había contaminante acumulado en la partícula de catalizador, no existe flujo de masa de contaminante en el centro de la partícula ($r = 0$) y el flujo de masa debido al transporte externo que llega a la superficie de la partícula ($r = Rp$), es igual al transporte intrapartícula que está entrando a los poros.

Si se considera que la velocidad de adsorción sobre un sitio activo es instantánea, entonces existe un equilibrio local entre la concentración de contaminante en la solución dentro del poro y la masa de contaminante adsorbida sobre la superficie del catalizador. Este equilibrio se representa por la isoterma de adsorción, la cual es la relación matemática entre C_{Ar} y q .

Utilizando una ecuación cinética generalizada para el equilibrio en la adsorción llamado Mixed Order Model (MO) [16], el modelo es representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = K'_1(q_e - q) + K'_2(q_e - q)^2 \quad (8)$$

donde q_e es la masa del contaminante adsorbida por unidad de peso del adsorbente en equilibrio (mg/g), K'_1 la constante de equilibrio para pseudo primer orden (1/min), K'_2 la constante de equilibrio para pseudo segundo orden (g/mg.min).

Este modelo puede representar cualquiera etapa del proceso de adsorción en función de la transferencia de masa, la difusión del adsorbato y/o la adsorción del adsorbato sobre los sitios activos domina el proceso de adsorción, y una concentración arbitraria del contaminante en la solución.

Modelo de Desactivación Fotocatalítica:

La inclusión de los fenómenos de la desactivación del catalizador en la reacción la cinética complica el tratamiento del modelo matemático, porque la dependencia del tiempo de la actividad del fotocatalizador hace necesario el uso de los modelos dinámicos para el reactor. Así como el esfuerzo computacional se ve incrementado al resolver estos modelos.

Varias clasificaciones para la desactivación catalítica existen tales como: envenenamiento, fouling y sinterización. Se va a considerar independientemente el concepto de envenenamiento, debido que por este mecanismo se llega a una ecuación semiempírica que asocia la cinética de reacción.

Como una molécula de veneno (P) es depositada en un sitio activo vacante:



La rata de envenenamiento viene dada por:

$$r = K_+ c_p c_v - K_- c_p^* \quad (10)$$

Donde c_p^* y c_v denotan la concentración de veneno depositado en la superficie y los sitios activos libres respectivamente.

Introduciendo ecuaciones de balance masas y equilibrio para las moléculas de veneno y sitios activos se tiene la siguiente ecuación para la actividad catalítica [17]:

$$\frac{da}{dt} = -k'(a - a^*)^n \quad (11)$$

Donde a^* es la actividad asintótica, para una adsorción irreversible $a^* = 0$, teniendo en cuenta que k' es independiente del tiempo, se puede resolver fácilmente por variables separables, llegando a la siguiente solución:

$$a(t) = a^* + (a_0 - a^*)e^{-k't}, n = 1 \quad (12)$$

$$a(t) = a^* + \left[(a_0 - a^*)^{1-n} + k'(n-1)t \right]^{1/(1-n)}, n \neq 1 \quad (13)$$

La función de la actividad catalítica es combinada con la velocidad de reacción dando como resultado:

$$r_j = a(t)r_{oj} \quad (14)$$

Siendo r_{oj} es la velocidad de reacción inicial intrínseca de la reacción.

La investigación permitirá obtener un modelo matemático robusto.

Conclusiones

La estructura metodológica propuesta permitirá una adecuada formulación del modelo matemático para fenómenos competitivos de adsorción molecular en procesos de fotocatalisis solar y su efecto en la cuantificación de la LVRPA, las propiedades ópticas y la velocidad de reacción global.

Agradecimientos

Muchísimas gracias al grupo de Investigación Modelado y Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación (MAOx) de la Universidad de Cartagena , a los Profesores Miguel Ángel Mueses y José Colina por su Apoyo y su orientación . Muchísimas Gracias.

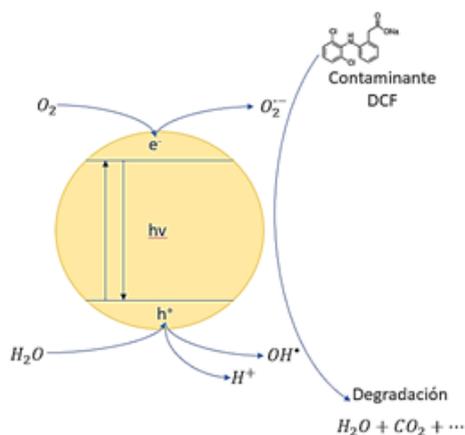
Referencias

- [1] M. Mueses, F. Machuca, G. Li Puma, *Chemical Engineering Journal*, 215-216 (2013) 937-947.
- [2] S. Malato, J. Blanco, D. C. Alarcón, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, *Catalysis Today*, 122 (2007) 137-149.
- [3] A. E. Cassano, O. M. Alfano, *Catalysis Today*, 58 (2000) 167-197.
- [4] M. A. Mueses, F. Machuca, G. Li Puma, *Chemical Engineering Journal*, 215 (2013) 937-947.
- [5] C. Turchi, D. Ollis, *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 178-192.
- [6] J. A. Colina, A. F. López, F. Machuca, *DYNA*, 77 (2010) 132-140.
- [7] J. A. Colina, F. Machuca, G. Li Puma, *Environmental Science Technology*, 43 (2009) 8953-8960.
- [8] J. A. Colina, D. Caraballo, F. Machuca, *Applied Mathematical Modelling*, 40 (2016) 4812-4821.
- [9] M. A. Mueses, F. Machuca, A. Hernandez, G. Li Puma, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 442-451.
- [10] H. Otalvaro, M. A. Mueses, F. Machuca, G. Li Puma, *Chemical Engineering Journal*, 315 (2017) 283-295.
- [11] R. Herazo, M. A. Mueses, F. Machuca, G. Li Puma, *Chemical Engineering Journal*, 356 (2019) 839-849.

- [12] J. Diaz, J. Lara, M. Mueses, A. Hernández, G. Li Puma, F. Machuca, *Chemical Engineering Journal*, 381 (2020) 122520.
- [13] R. Acosta, J. Monterroza, M. Mueses, F. Machuca, G. Li Puma, *Chemical Engineering Journal*, 302 (2016) 799-807.
- [14] C. J. Geankoplis, R. Leyva-Ramos, *Chemical Engineering Science*, 40 (1985) 1-59.
- [15] R. Ocampo, R. Leyva, P. Alonso, J. Rivera, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 133-141
- [16] X. Guo, J. Wang, *Journal of Molecular Liquids*, 288 (2019) 111100.
- [17] F. Sandelin, P. Oinas, T. Salmi, J. Paloniemi, H. Haario, *Chemical Engineering Science*, 61 (2016) 4528–4539.

Análisis Cinético de la Oxidación de Diclofenaco Mediante el Acople de Fotocatálisis Heterogénea y Oxidación Fotosensibilizada

M. Maza-Caraballo¹, P. Pérez-Alvear¹,
J. Díaz-Ángulo², M. Mueses¹



En este trabajo se presenta el estudio cinético de la degradación de Diclofenaco por medio de fotosensibilización asistida con TiO_2 implementando el efecto de sensibilizadores orgánicos en la absorción de fotones y el ataque de especies reactivas de oxígeno para la oxidación de este fármaco. El procedimiento metodológico de esta investigación se fundamentará en un diseño computacional, en donde el modelado cinético de las especies reactivas (Diclofenaco y colorantes

orgánicos-sensibilizadores orgánicos) acoplado al sistema químico con el ataque oxidativo del radical anión superóxido, considerando la evaluación del campo radiante para la cuantificación de la LVRPA, el ajuste de parámetros cinéticos y el análisis de sensibilidad, permita la proposición de un mecanismo de reacción para una mejor descripción fenomenológica del proceso fotocatalítico.

Introducción

Una problemática que se ha venido presentando en los últimos tiempos es la contaminación de aguas a causa de los Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal (PFCP); varios de estos compuestos se utilizan en la medicina humana

(1) Grupo de Investigación Modelado & Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación, Programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Apartado Aéreo 1382 – Postal 195, Cartagena de Indias, Colombia.

(2) GIDEM TecnoParque Astin, Cali, Colombia. mmazac@unicartagena.edu.co, ppereza@unicartagena.edu.co, mmueses@unicartagena.edu.co, jdiazan@sena.edu.co

y veterinaria (i.e., antibióticos, fármacos estimulantes, agentes reductores de lípidos sanguíneos y antiinflamatorios), muchos otros en productos para el cuidado de la piel, cremas hidratantes, protectores solares, que gracias a la actividad diaria se convierten en la principal vía de liberación hacia los entornos acuáticos [1]. Las principales fuentes de vertimiento de estos compuestos provienen de los hogares, hospitales, industrias y las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR); estos últimos resultan ser los más influyentes en cuanto a contaminación de aguas por parte de productos farmacéuticos se refiere [2]. Muchos de estos productos suelen comportarse como agentes antimicrobianos recalcitrantes, por tal motivo, su eliminación a través de métodos de degradación biológico y métodos convencionales (i.e., por las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales) llegan a ser ineficientes, en este sentido, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOx) se presentan como alternativa sostenible y renovable para el tratamiento no convencional de Micro Contaminantes Orgánicos (MCO) para la descontaminación de sustancias tóxicas inmersas en entornos acuáticos [3].

La idea de implementar la fotocatalisis heterogénea como Proceso Avanzado de Oxidación para la degradación de Contaminantes de Preocupación Emergente (CPE) como el Diclofenaco, resulta imperativo en el tratamiento de aguas residuales. Para el presente trabajo se acoplarán los efectos de sensibilizadores orgánicos (i.e., colorantes orgánicos) para evaluar la cinética de respuesta del medio contaminado frente a las tasas de degradación y mineralización. Basados en estudios de [4] se comprobó que la absorción de fotones bajo el proceso de fotosensibilización con TiO_2 en la oxidación de Diclofenaco usando colorantes orgánicos como (Eosina Y) y (Rodamina B), producían mejores resultados al momento de eliminar estos CPE, obteniendo degradaciones mayores al 80%, y se observó cierta afinidad en relación a la concentración o carga de catalizador y tinte utilizado debido a la naturaleza aniónica de los grupos funcionales en los sensibilizadores; propendiendo a la mejora en los sistemas fotocatalíticos y el impacto que generaba en los parámetros cinéticos para la velocidad de degradación del Diclofenaco. En relación con la idea anterior, se adicionará el efecto oxidativo de la especie radical anión superóxido y junto con el radical hidroxilo (O_2^- y OH^\cdot) para obtener una cinética y descripción fenomenológica mucho más completa, llevando a cabo la proposición, estimación, evaluación, validación y análisis de un mecanismo de reacción para la degradación de Diclofenaco en presencia del proceso de fotosensibilización con TiO_2 en un medio con colorantes orgánicos, con el fin de mejorar la comprensión del sistema reactivo evidenciado en el artículo de [5].

Materiales y Métodos

La presente propuesta desarrolla una investigación de tipo evaluativa-descriptiva, en la cual, se busca proponer un modelado cinético para la degradación de Diclofenaco incluyendo los efectos de la absorción de fotones y el ataque de Especies Reactivas de Oxígeno (radical OH^\cdot y O_2^\cdot) para un sistema fotosensibilizado por TiO_2 usando colorantes orgánicos, con el fin de obtener un mecanismo de reacción que describa correctamente la fenomenología del proceso. El seguimiento metodológico se fundamenta en un diseño computacional, representado por los siguientes ítems:

Modelo Cinético

Se representa una cinética de degradación compuesta por el Diclofenaco y el sensibilizador fotoexcitado (colorante orgánico). Se incluye el efecto oxidativo de la especie radical anión superóxido (O_2^\cdot) para evaluar la fenomenología ya sea para un conjunto de expresiones cinéticas regidas por una ley de velocidad, o por ecuaciones individualmente tratables para sacar los parámetros de degradación más importantes en las reacciones involucradas.

Evaluación del Campo Radiante

La determinación del efecto fotónico provisto por el campo radiante introducirá al mecanismo resultante una mayor validez fenomenológica. La estimación de la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones (LVRPA) por sus siglas en inglés, otorgará la cuantificación en la absorción de luz incidente que a su vez permitirá evidenciar el comportamiento activo del catalizador y del sensibilizador orgánico, obteniendo un sistema de ecuaciones mucho más completo para una mejor descripción del proceso fotosensibilizado.

La ecuación 1 es la usada para calcular el LVRPA donde es dividido por el flujo de radiación incidente en un punto x en el fotorreactor calculado con SFM-HG para una geometría plana es [6]:

$$\frac{LVRPA}{I_0} = \frac{1}{\lambda_{\omega_{corr}} \omega_{corr} (1 - \gamma)} \left[\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2} e^{\lambda \omega_{corr} x} + \gamma \left(\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2} e^{\lambda \omega_{corr} x} \right) \right] \quad Ec. 1$$

Donde Acosta y colaboradores en el 2016 describen los parámetros en esta ecuación en la investigación titulada “*Coupling the Six Flux Absorption-Sca-*

tering Model to the Henyey-Greenstein scattering phase function: Evaluation and optimization of radiation absorption in solar heterogeneous photoreactor”.

Ajuste de Parámetros

La evaluación de los parámetros cinéticos para el modelo propuesto, teniendo en cuenta los efectos de la absorción de fotones en el modelo de campo radiante, proveerán un sistema de ecuaciones diferenciales. Este sistema de ecuaciones se resolverá aplicando cualquier método numérico que otorgue una buena solución matemática (i.e., Runge-Kutta 4to Orden), y el ajuste de estos parámetros se realizarán en simultáneo a partir de modelos de optimización (Newton-Raphson Multivariable, Nelder & Meed, Levenberg-Marquart, u otro método).

Simulación y Desviación Estándar del Error para la Validación del Mecanismo Propuesto

La validación del mecanismo de reacción a partir del modelado cinético luego de obtener todos los parámetros cinéticos ajustados por los métodos matemáticos descritos, se corroborarán con la simulación en los resultados provistos por gráficas de tipo dinámica arrojadas por el programa de cómputo Matlab o Visual Basic para evidenciar el comportamiento de la cinética de las especies con respecto al tiempo. Se realizará un análisis riguroso en los resultados, en donde se recalque los principales hallazgos, datos curiosos, efectos de las ERO (OH^\cdot y O_2^\cdot) en el proceso fotosensibilizado y los cambios en el ajuste de parámetros cinéticos para describir la fenomenología del mecanismo de reacción propuesto de las especies químicas interactuantes

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left[\frac{C_{Exp,DCF \text{ or } Dye} - C_{Cal,DCF \text{ or } Dye}}{C_{Exp,DCF \text{ or } Dye}} \right]^2}$$

Las variables N , $C_{Exp,DCF \text{ or } Dye}$ y $C_{Cal,DCF \text{ or } Dye}$ están definidas en [7].

Resultados y Discusión

Con la incorporación de la especie radical anión superóxido (O_2^\cdot) al modelado cinético representa mejor el fenómeno del proceso de fotosensibilización para oxidar el diclofenaco con el uso de varios colorantes orgánicos bajo

el efecto de la absorción de fotones. Además, la velocidad de la cinética propuesta tendrá cambios directamente proporcionales a las variaciones del campo radiante, el cual será evaluado con la ayuda del Modelo de Seis Flujos modificado de Henyey-Greenstein (SFM-HG).

El modelo cinético propuesto en base al mecanismo de reacción logrará el ajuste en la conducta del fenómeno del sistema a partir de una amplia investigación bibliográfica. Este modelo será evaluado con la ayuda de la simulación computacional y con los datos experimentales hallados se confirmará que presenta una correcta descripción del sistema.

Se buscará que la investigación sirva como soporte para futuros trabajos análogos. Asimismo, con el modelo cinético propuesto se lograría una mejora para el diseño u optimización de los reactores fotocatalíticos usados para la degradación de diclofenaco en las aguas residuales.

Tabla 1. Variables Dependientes, Independientes e Intervinientes

Tipo de variable	Identificación	Descripción	Unidad
Dependientes	Concentración Final de Diclofenaco.	Cantidad de moles de Diclofenaco final tratado por unidad de volumen en el proceso de degradación.	
	Concentración Final de Colorante.	Cantidad de moles de Colorante final tratado por unidad de volumen en el proceso de degradación.	
Independientes	Tiempo de Degradación	Lapso de duración de cada corrida en el proceso de degradación.	[min]
	Concentración Inicial de Diclofenaco.	Cantidad de moles de Diclofenaco inicial tratado por unidad de volumen en el proceso de degradación.	
	Concentración Inicial de Colorante.	Cantidad de moles de Colorante inicial tratado por unidad de volumen en el proceso de degradación.	
	Carga de Catalizador	Masa de catalizador empleado para la degradación de DCF.	
Interviniente	Longitud de la onda	Es la distancia existente entre 2 valles o crestas de una onda con comportamiento cíclico.	[nm]

Conclusiones

La incorporación de la fotocatalisis heterogénea como medio de tratamiento para el diclofenaco ha mostrado ser muy efectiva, por lo que un buen modelo cinético ayudará a entender mejor el fenómeno de degradación de este contaminante, además, si el modelo es descrito de manera correcta las curvas o datos que se realicen con los parámetros cinéticos se ajustarán muy bien a los encontrados por medio de la búsqueda bibliográfica.

El uso del SFM-HG tendría que representar apropiadamente el modelo para la degradación del DCF, esto en medida que LVRPA se detalle correctamente en toda la longitud del reactor, del mismo modo ocurre con el campo radiante en la geometría del reactor.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Cartagena por el financiamiento para participar en este evento, mediante el Plan de Fortalecimiento del Grupo de Modelado y Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación 2019, código 051-2019.

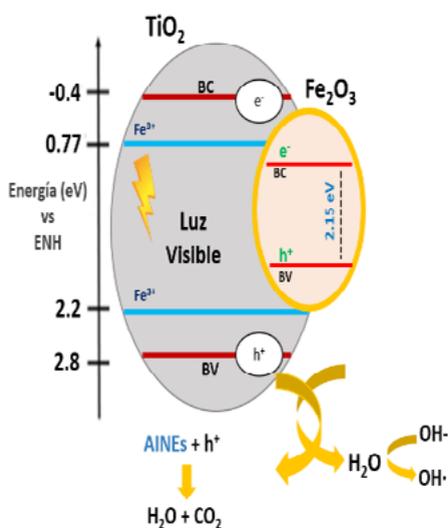
Referencias

- [1] E. Kudlek, M. Dudziak, and J. Bohdziewicz, "Influence of Inorganic Ions and Organic Substances on the Degradation of Pharmaceutical Compound in Water Matrix," *Water (Switzerland)*, vol. 8, no. 11, 2016, doi: 10.3390/w8110532.
- [2] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, vol. 12, no. 1. 2014.
- [3] S. Horikoshi and N. Serpone, "Can the photocatalyst TiO₂ be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects," *Catal. Today*, vol. 340, no. August 2018, pp. 334–346, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.020.
- [4] J. Diaz-Angulo, I. Gomez-Bonilla, C. Jimenez-Tohapanta, M. Mueses, M. Pinzon, and F. Machuca-Martinez, "Visible-light activation of TiO₂ by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 897–904, 2019, doi: 10.1039/c8pp00270c.

- [5] J. Diaz-Angulo, J. Porras, M. Mueses, R. A. Torres-Palma, A. Hernandez-Ramirez, and F. Machuca-Martinez, "Coupling of heterogeneous photocatalysis and photosensitized oxidation for diclofenac degradation: role of the oxidant species," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 383, no. July, p. 112015, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112015.
- [6] R. Acosta-Herazo, J. Monterroza-Romero, M. Á. Mueses, F. Machuca-Martínez, and G. Li Puma, "Coupling the Six Flux Absorption-Scattering Model to the Henyey-Greenstein scattering phase function: Evaluation and optimization of radiation absorption in solar heterogeneous photoreactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 302, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.04.127.
- [7] J. Diaz-Angulo, J. Lara-Ramos, M. Mueses, A. Hernández-Ramírez, G. Li Puma, and F. Machuca-Martínez, "Enhancement of the oxidative removal of diclofenac and of the TiO₂ rate of photon absorption in dye-sensitized solar pilot scale CPC photocatalytic reactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 381, no. January 2019, p. 122520, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122520.

Obtención del fotocatalizador heteroestructurado acoplando Fe_2O_3 derivado de MIL-101(Fe) con TiO_2 para la degradación de una mezcla de antiinflamatorios bajo irradiación visible

Peña-Velasco Gabriela, Hinojosa-Reyes Laura, Morán-Quintanilla Gerardo Arturo, Hernández-Ramírez Aracely, Villanueva-Rodríguez Minerva, Guzmán-Mar Jorge Luis*



Se presenta un nuevo método de síntesis mediante sol-gel asistida por microondas seguida de pirólisis para la obtención del catalizador heteroestructurado acoplando Fe_2O_3 derivado del MOF MIL-101(Fe) con TiO_2 . El catalizador se caracterizó por TEM, DRX, UV-Vis DRS, fisisorción de N_2 y XPS. La degradación de los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs), ibuprofeno (IBP) y naproxeno (NPX) en mezcla (10 mg/L c/u) se realizó bajo irradiación visible utilizando 1 g/L a pH 3. El $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sintetizado presentó mayor área superficial, un

tamaño de cristalito más pequeño, una absorción en el rango visible y una banda de absorción prohibida más estrecha que la del TiO_2 , mejorando el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 bajo irradiación visible, permitiendo una degradación del 91% y del 100% de IBP y NPX, tras 240 y 15 min de reacción, respectivamente. Además, permitió el 79.0% de mineralización en 240 min.

Introducción

El agua es un recurso natural limitado, cada vez más deteriorado debido al desarrollo y la industrialización de nuestra sociedad. Los antiinflamatorios no

(1) Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*E-mail: jorge.guzmanmr@uanl.edu.mx

esteroideos (AINEs) se encuentran entre los fármacos más utilizados a nivel mundial, debido a esto, han sido detectados en agua residual e incluso potable [1] por lo cual, se estudian nuevas tecnologías para eliminar estos contaminantes emergentes y recalcitrantes.

Como es conocido, la fotocatalisis heterogénea, ha demostrado ser eficaz para el tratamiento de agua permitiendo la degradación completa y mineralización de compuestos farmacéuticos [2]. El TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más utilizados por su alta eficiencia, bajo costo, estabilidad fisicoquímica, baja toxicidad y abundancia; sin embargo, presenta valor de energía de banda prohibida (Eg, 3.0–3.2 eV), que limita su rendimiento fotocatalítico a la región UV [3]. Por lo que el acoplamiento del TiO_2 con óxidos metálicos como Fe_2O_3 con una Eg de 2.2 eV promueve la separación de cargas (e^-/h^+) y mejoran el rendimiento fotocatalítico bajo luz visible. Recientemente, se ha estudiado el uso de estructuras órgano-metálicas (MOF) como plantillas de sacrificio simples y escalables para la síntesis de nanocompuestos de óxidos metálicos mixtos con potencial actividad fotocatalítica [4]. Por lo cual, el objetivo de este estudio fue sintetizar y caracterizar el catalizador heteroestructurado acoplado Fe_2O_3 derivado del MOF MIL-101(Fe) con TiO_2 mediante el método sol-gel asistido por microondas y evaluar su rendimiento fotocatalítico bajo irradiación visible en la degradación de naproxeno (NPX) e ibuprofeno (IBP) en mezcla.

Materiales y Métodos

La síntesis de la red MIL-101(Fe) se llevó a cabo mediante síntesis asistida por microondas bajo un procedimiento previamente descrito [5].

El material heteroestructurado $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ se sintetizó mediante el método sol-gel asistido por microondas [6] en una relación molar de 1:8:3 (titanio:agua:isopropanol) ajustada a pH 3.0 utilizando isopropóxido de titanio (IV) y MIL-101(Fe) al 2% en peso, como precursores de Ti y Fe_2O_3 , respectivamente. La mezcla se irradió en un horno microondas a 150°C durante 40 min. El polvo resultante se secó a 80°C durante 20 h y se calcinó a 550°C durante 4 h. Los catalizadores se identifican como TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) fue usando un difractómetro Bruker AXS modelo D2 PHASER. Mediante un Tristar II Plus Micromeritics Instrument Corporation se realizó el análisis de fisisorción de N_2 . El espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) se midió con Thermo Scientific XPS K-alfa.

Los espectros UV-Vis DRS se midieron en un espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 365. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron con un aparato JEOL modelo JEM 2200FS.

Para los experimentos fotocatalíticos, se ajustó a pH 3 una disolución de 100 mL de IBP y NPX en mezcla (10 mg/L, cada uno), y se añadió 1 g/L de catalizador. Antes de la irradiación, la suspensión se agitó magnéticamente en la oscuridad durante 1 h para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente, se irradió con luz visible (OSRAM 1000 W/m², $\lambda = 400-700$ nm) durante 4 h.

Se tomaron alícuotas de muestra a intervalos de tiempo deseados. La monitorización de IBP y NPX durante la degradación fue seguida por HPLC en fase reversa (YL 900) con detección UV a 194 y 230 nm para IBP y NPX, respectivamente. El grado de mineralización se midió utilizando un analizador de carbono orgánico total (TOC, Shimadzu TOC-V CSH).

Resultados y Discusión

Los resultados del tamaño de cristal por DRX, área superficial (método BET) y valores de E_g de los materiales se muestran en la Tabla 1. El TiO₂ y TiO₂/Fe₂O₃ mostraron la fase anatasa (JCPDS 21-1272). No se observaron fases cristalinas atribuibles a especies de hierro debido al bajo contenido de Fe incorporado. El tamaño de cristal del TiO₂/Fe₂O₃ (Tabla 1) disminuyó debido a la incorporación de Fe. Este resultado sugiere que la incorporación de hierro de manera sustitucional retarda el crecimiento del cristal del TiO₂ [7].

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	E_g (eV)	Área superficial (m ² /g)
TiO ₂	19.4	3.17	50.8
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	15.8	3.08	56.9

Como se puede observar en la Fig. 1, los espectros UV-Vis DRS del TiO₂ y TiO₂/Fe₂O₃ muestran que la incorporación de Fe aumenta la absorción del TiO₂/Fe₂O₃ en la región visible (400-500 nm). Además, los valores de banda

prohibida (E_g) calculados por el método Tauc fueron 3.17 y 3.08 eV para TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente, lo que confirma la aplicación potencial del catalizador $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bajo luz visible. La presencia de Fe en el TiO_2 aumentó ligeramente el área superficial de 50.8 a 56.9 m^2/g (Tabla 1). Por lo general, se ha descrito un mejor rendimiento fotocatalítico para materiales con un tamaño de cristal más pequeño y un área superficial más grande.

Con respecto al análisis HRTEM (Fig. 2), se observaron espacios interplanares correspondientes al plano de anatasa $\{101\}$ ($d = 0.352 \text{ nm}$) y el plano de hematita $\{110\}$ ($d = 0.252 \text{ nm}$), respectivamente [8]. Estos resultados, podrían indicar el acoplamiento de los óxidos Fe_2O_3 (hematita) derivado del MOF MIL-101(Fe) con TiO_2 (anatasa).

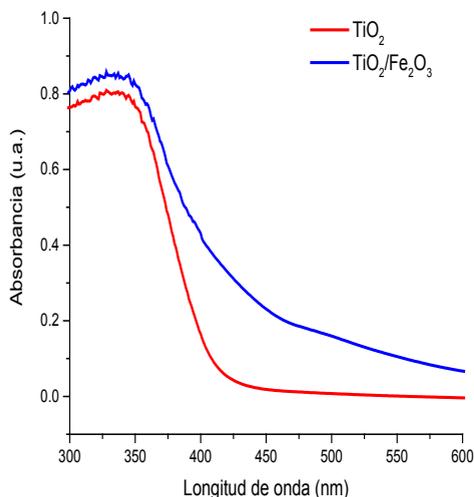


Fig. 1. Espectros UV-Vis DRS de los materiales.

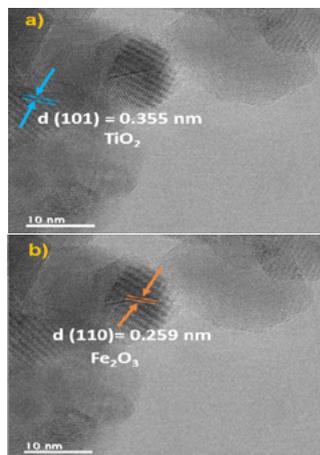


Fig. 2. Micrografías HRTEM del catalizador heteroestructurado acoplado Fe_2O_3 derivado del MOF MIL-101(Fe) con $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Con el objetivo de conocer los estados de oxidación y el entorno de coordinación de los elementos en los catalizadores sintetizados se realizó el análisis por XPS. Los espectros de barrido general obtenidos para TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, se muestran en la Figura 3 a), donde se corrobora la presencia de Ti, Fe y O en el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. La Fig. 3 b) muestra las energías de enlace de $\text{Ti } 2p^{3/2}$ y $\text{Ti } 2p^{1/2}$ a 458.5 y 464.5 eV relacionadas a Ti^{4+} , además se observó que estas mismas señales ($\text{Ti } 2p^{1/2}$ y $\text{Ti } 2p^{3/2}$) en el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ se desplazaron a energías de enlace más bajas (458 y 464 eV, respectivamente) en comparación

con las observadas en el TiO_2 , lo cual es atribuido a una disminución en el número de coordinación del Ti y el acortamiento del enlace Ti-O, directamente asociado con las vacancias de oxígeno en la red del TiO_2 [9]. En el espectro de la deconvolución de O1s (Fig. 3c), la energía de enlace a 529.5 eV indicó la presencia del enlace metal-oxígeno (Fe-O y Ti-O) [6,10], además dado que el Ti es un estado tetravalente y el Fe es un estado trivalente, la red podría llevar una carga negativa adicional creando vacancias de oxígeno [4,11]copper and iron were employed as doping cations. The as-prepared materials were characterized by X-ray diffraction, N₂ physisorption and UV-vis DRS, EDS and XPS techniques. The TiO_2 -doped materials were evaluated during the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP, observables en el hombro a 531.7 eV en este mismo espectro. Finalmente, la Fig. 3 d) muestra el espectro obtenido del Fe2p en el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, mostrando energías de enlace de 710.9 eV y 724.5 eV correspondientes a Fe 2p^{1/2} y Fe 2p^{3/2} atribuidos al estado de valencia Fe³⁺ (óxido). Además, se observó un pico satélite a 718.9 eV que sugiere la presencia de iones Fe³⁺ [9]. Estos resultados confirman los resultados obtenidos TEM sugiriendo la formación del material heteroestructurado $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Los resultados referentes a la actividad fotocatalítica son mostrados en la Fig. 4, donde se encontró que la degradación de IBP (Fig. 4 a) por fotólisis fue insignificante (~8%), mientras que para NPX (Fig. 4 b) fue del 70% después de 240 min. Sin embargo, el porcentaje de mineralización de la mezcla de estos dos AINEs no fue significativa (~1.1%), como se muestra en la Fig. 4 c). De igual forma, la adsorción de ambas moléculas en el $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ fue aproximadamente del 15%, con un porcentaje de mineralización del 16.2% (Fig. 4 c). Finalmente, se obtuvieron porcentajes de degradación del 91 y 100% en 240 y 15 min para IBP y NPX respectivamente, usando $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 4 a-b), dichos resultados fueron comparables con los obtenidos usando TiO_2 , sin embargo, pudo observarse un ligero incremento en la velocidad de degradación de ambos AINEs, siendo notorio en el NPX (Fig. 4 b) ya que la degradación completa fue alcanzada en 60 min; adicionalmente, la Fig. 4 c) muestra la mejora obtenida sobre el porcentaje de mineralización bajo luz visible usando $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, alcanzando 79.0% comparado con 72.2% para TiO_2 en 240 min.

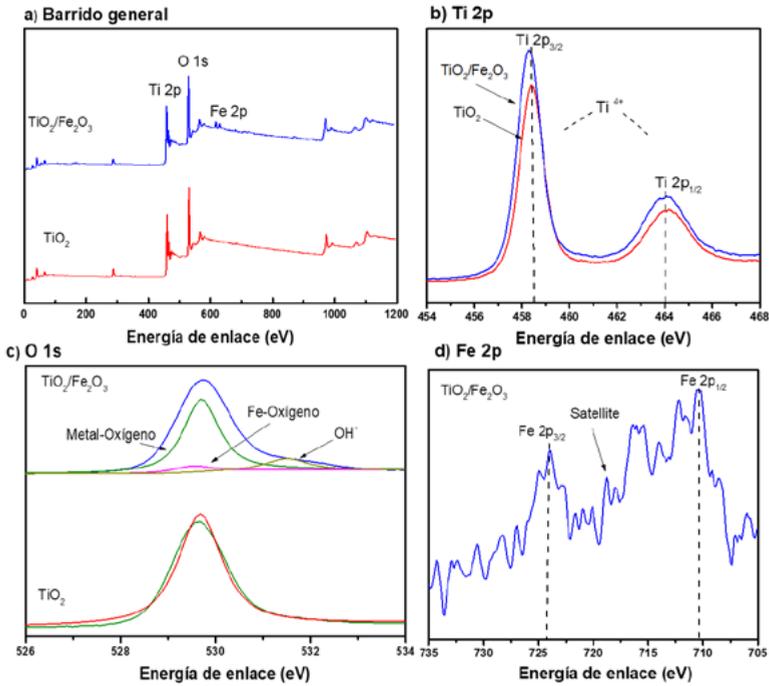


Fig. 3. Espectros XPS de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

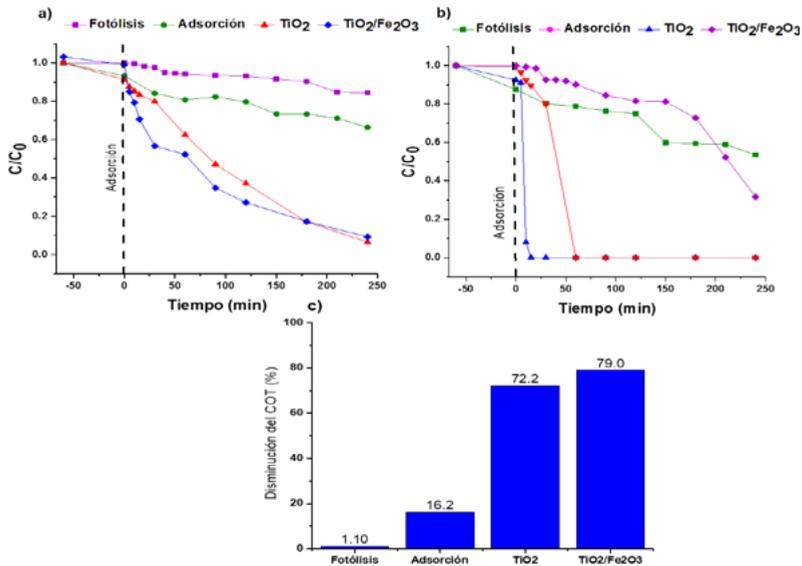


Fig. 4. Resultados de pruebas control y degradación fotocatalítica de a) IBP y b) NPX usando TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, c) porcentajes de mineralización alcanzados usando fotocatalizadores y pruebas control.

Conclusiones

El método sol-gel asistido por microondas para la preparación de un nuevo catalizador heteroestructurado acoplado Fe_2O_3 derivado del MOF MIL-101(Fe) con TiO_2 fue exitoso. El óxido mixto mostró mejor área superficial, activación bajo radiación de luz visible y una actividad mejorada bajo luz visible permitiendo un porcentaje de mineralización más alto en comparación con TiO_2 . Estos hallazgos sugieren su potencial aplicación en la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes en agua.

Agradecimientos

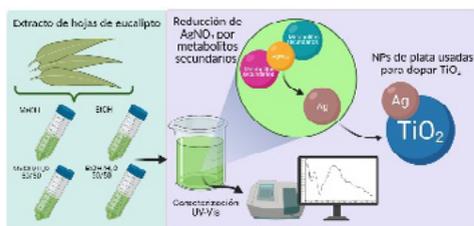
Los autores agradecen el apoyo económico de financiación de la investigación de PAICYT-UANL (CN1283-20) y Ciencia de Frontera- CONACyT-México (1727980). Peña-Velasco G. agradece a CONACyT-México por la beca de doctorado.

Referencias

- [1] W. Li, et al., *Microchimica Acta*. 186 (2019).
- [2] W. Liu, et al., *Environmental Sciences Technology*. 46 (2016).
- [3] H. Dong, et al., *Water Research*. 79 (2015).
- [4] L. He, et al., *Journal Hazardous Materials*. 361 (2019).
- [5] G. Peña, et al., *Analytica Chimica Acta*, 1136 (2020).
- [6] S.Y. Mendiola, et al., *Cataysis Today*. 328 (2019).
- [7] B. Palanisamy, et al., *Journal Hazardous Materials*. 252–253 (2013).
- [8] K.E. Dekrafft, et al., *Advanced Materials*. 24 (2012) 2014–2018.
- [9] A. Abidov, et al., *International Journal Materials, Mechanics and Manufacture*. (2013).
- [10] Q. Xie, et al., *Science Reports*. 7 (2017).
- [11] M. Hinojosa, et al., *Materials Sciences Semiconductor Processes*. 100 (2019).
- [12] C.Y. Kuo, et al., *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*. 114 (2015).

Síntesis Verde de Nanopartículas de Plata a partir de Extractos de las Hojas de *Eucalyptus globulus* como Elemento Dopante en TiO_2

J. Torres-Limiñana¹, A. A. Feregrino-Pérez¹,
J. A. Cervantes-Chávez¹, K. Esquivel¹.



Creado con BioRender.com

En el presente trabajo se sintetizó un nanomaterial de dióxido de titanio dopado con nanopartículas de plata utilizando extractos de las hojas de *Eucalyptus globulus* como agente reductor y estabilizante. Previo al dopado, se evaluó el efecto de cuatro diferentes solventes de extracción en

la obtención de las nanopartículas de plata: alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol metílico/agua y alcohol etílico/agua al 50/50 y se realizó la extracción mediante baño ultrasónico. Se utilizó la técnica de espectroscopía Ultravioleta-Visible para confirmar la síntesis de las nanopartículas. La biosíntesis de las nanopartículas con extractos etanólicos fue la que mejor resultados arrojó y, por lo tanto, fue la que se utilizó para el dopado.

Introducción

La calidad del agua se ve afectada cuando sustancias como compuestos químicos, contaminantes físicos o microorganismos entran con frecuencia en los cuerpos de agua, siendo a largo plazo perjudicial para los seres humanos y para el medio ambiente. Como solvente universal, el agua es especialmente propensa a la contaminación [1], sin embargo, los tratamientos en general no son efectivos con efluentes que contienen compuestos poco o no biodegradables. Por lo tanto, es necesario utilizar algún tipo de pre-tratamiento para transformar el contaminante en un intermediario con mayor biodegradabilidad [2].

(1) Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las campanas, C.P. 76010, Santiago de Querétaro, Querétaro, México, jtorres15@alumnos.uaq.mx

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los catalizadores más comercializados y como agente antibacteriano presenta ventajas debido a su relativa baja toxicidad, alta estabilidad fotoquímica, excelente actividad fotocatalítica y bajo costo [3,4].

La plata (Ag) es un conocido agente antibacteriano y los nanocompositos fotocatalizadores de plata con dióxido de titanio han resultado en un amplio rango de nanomateriales con actividad en la luz visible [5].

Las estrategias convencionales fisicoquímicas para la fabricación de materiales implican la participación de materiales peligrosos y volátiles [6].

Entre las desventajas que los métodos químicos de síntesis presentan se encuentran el uso de sustancias tóxicas como agentes reductores, con ello riesgos biológicos y ambientales. Los métodos físicos requieren altas temperaturas y presiones lo cual genera altos costos de producción. Una alternativa a los métodos ya mencionados son las técnicas de biosíntesis usando extractos de plantas, bacterias y/o hongos [7].

El método biosintético ha demostrado ser un acercamiento exitoso para la síntesis verde de nanopartículas y nanocompositos en un sólo paso, bajo en costos, rápido y ecológico [8].

El extracto de eucalipto, al contener compuestos aldehídos y cetonas que pueden ser usados como agentes reductores, podría ser usado para la reducción y síntesis de nanopartículas de plata, representando una alternativa amigable con el ambiente [9].

Los objetivos del presente trabajo son la evaluación de la reducción de nanopartículas de plata utilizando extracto de *Eucalyptus globulus* obtenido a partir de distintos solventes y mezclas de solventes, así como la obtención de un nanomaterial de dióxido de titanio dopado con plata mediante biosíntesis.

Materiales y Métodos

Como precursor se utilizó nitrato de plata (AgNO_3 , 99.9% Sigma-Aldrich) para la síntesis de las nanopartículas de plata. Las plantas de eucalipto fueron colectadas de dos locaciones aledañas al estado de Querétaro, México: Quiroga, Michoacán ($19^\circ 40' 08.0''\text{N}$ $101^\circ 32' 30.0''\text{W}$) y Salvatierra, Guanajuato ($20^\circ 13' 04.6''\text{N}$ $100^\circ 53' 46.2''\text{W}$) y se utilizó etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 98% J. T. Baker),

metanol (CH_3OH , 98% J. T. Baker) y agua destilada para preparar los extractos de eucalipto.

Para la preparación de las plantas, como primer paso, se dejaron secar por una semana en un horno de convección a 35°C . Posteriormente se separaron las hojas del demás material para triturarlas con hielo seco y conservarlas en forma de polvo bajo condiciones de congelación y oscuridad.

El extracto se preparó en una proporción sólido/líquido de 1/10 (w/v) utilizando como solvente de extracción alcohol etílico, alcohol metílico, una mezcla de alcohol etílico con agua y alcohol metílico con agua en una proporción de 50/50 mediante un proceso en baño ultrasónico a 50°C por 30 minutos. Una vez obtenido el extracto se filtró y se sometió a un lavado de tres ciclos con agua destilada y centrifugación a 8500 rpm por 10 minutos.

El extracto fue caracterizado mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis en un rango de 200-800 nm.

Para la síntesis de las nanopartículas de plata se colocó una solución de nitrato de plata 1mM en agitación a 40°C y se agregaron los distintos extractos en una proporción 1/10 de extracto/precursor. Se dejó reaccionar en oscuridad, temperatura y agitación por 4 horas más 18 horas en oscuridad.

Las nanopartículas obtenidas fueron sometidas a tres ciclos de lavado con agua destilada y centrifugación a 8500 rpm por 10 minutos para finalmente ser re-dispersadas en agua destilada.

La formación de las nanopartículas de plata biosintetizadas fueron confirmadas por la técnica de espectroscopía UV-Vis en un rango de 200-800 nm.

Con respecto a la síntesis del dióxido de titanio, se tomó en cuenta la relación molar 0.04:1.3:160 de tetraisopropóxido de titanio (TTIP, 97% Sigma Aldrich), alcohol isopropílico (99.9% J. T. Baker) y agua, respectivamente bajo una atmósfera de nitrógeno siguiendo una metodología ya descrita [10]. El dopado y la hidrólisis se realizó en un solo paso manteniendo la relación ya establecida de 1:10 extracto:precursor. El material obtenido se filtró, se dejó secar a temperatura ambiente y, finalmente, se calcinó a 450°C por 30 minutos.

El análisis de la estructura cristalina del material obtenido se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD).

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el espectro UV-Vis de los extractos de eucalipto. Se observó un pico de absorción en los 220 nm que está relacionado a la transición $\pi-\pi^*$ de los enlaces $C=C$ conjugados. Además, se detectó un pico a los 260 nm que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ relacionada con los enlaces $C=O$ [11].

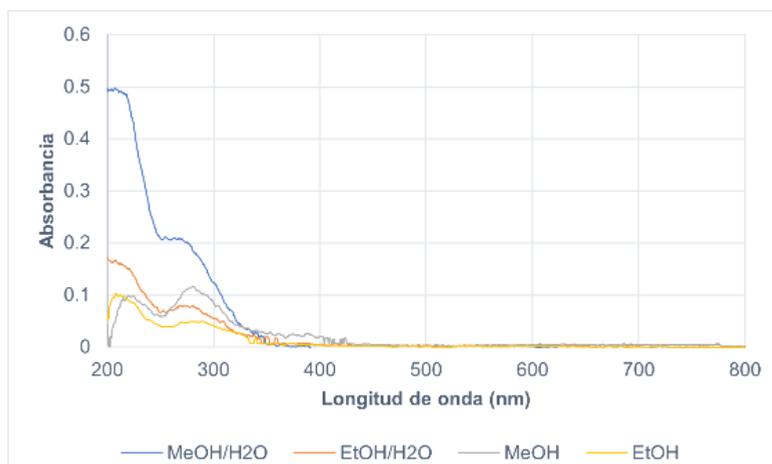


Figura 1. Espectro UV-Vis de los extractos de eucalipto.

Como primer indicador de la formación de las nanopartículas de plata, se observó el cambio de color de la solución: pasó de un color verde claro y de aspecto transparente a un verde más oscuro y turbio después de 4 horas de agitación y temperatura en oscuridad. Se dejó que terminara la reacción las siguientes 18 horas.

En la Figura 2 se presenta el espectro UV-Vis de las síntesis realizadas con los diferentes extractos de eucalipto. Como se aprecia en el espectro, el único extracto capaz de reducir de manera satisfactoria el nitrato de plata fue el preparado con alcohol etílico, ya que muestra un pico de absorción a los 453 nm. Generalmente el pico de absorción de las nanopartículas de plata se encuentra entre los 400 y los 500 nm [12]. Las señales que se detectan antes de los 400 nm se atribuyen a restos del extracto que no fueron eliminados en su totalidad a pesar del paso de purificación al que fue sometido el extracto y el paso de lavado al que fueron sometidas las nanopartículas previas a su caracterización.

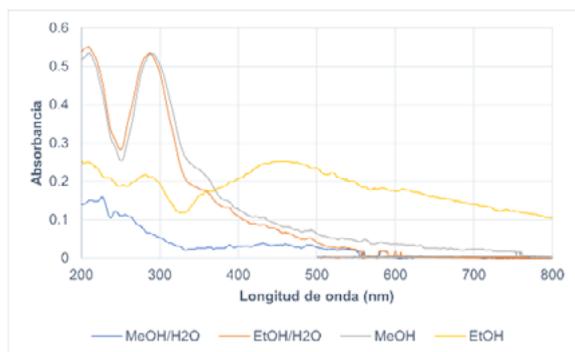


Figura 2. Espectro UV-Vis de nanopartículas de plata.

Estos resultados se atribuyen a que el extracto realizado con etanol fue capaz de extraer más metabolitos secundarios con la capacidad de reducir el nitrato de plata. Las hojas del eucalipto presentan una amplia variedad de compuestos, entre ellos están los monoterpenos, flavonoides, taninos y polifenoles que pudieron haber contribuido a la formación y estabilización de las nanopartículas [13].

La Figura 3 corresponde al espectro de difracción de rayos X del material de dióxido de titanio dopado con plata. Se obtuvo un material cristalino y el dióxido de titanio se encuentra en la fase anatasa, se aprecia la señal correspondiente al plano [101] con mayor intensidad en la posición de 25.09° en 2θ . También, se observaron algunos picos correspondientes a la plata, sin embargo, es necesario realizar más caracterizaciones, como podría ser la Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS) para conocer la composición de la muestra.

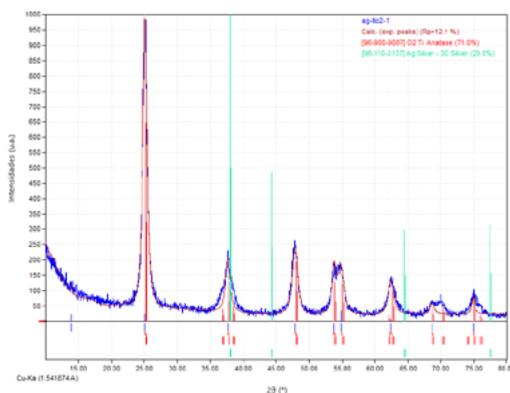


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de Ag-TiO₂.

Conclusiones

Los extractos etanólicos de las hojas de eucalipto demostraron una fuerte actividad antioxidante capaz de reducir el nitrato de plata a nanopartículas colocándose como una opción prometedora para la biosíntesis de materiales, mientras que los demás solventes utilizados no fueron capaces de arrastrar los compuestos suficientes o adecuados para llevar a cabo una reducción. Se sigue analizando la posibilidad de utilizar este tipo de extractos en procesos de dopado para la síntesis de nanocompuestos Ag-TiO₂.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales por proporcionar el espacio, los materiales y el equipo para realizar la presente investigación.

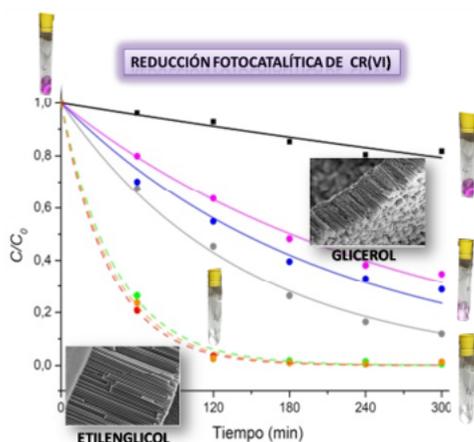
Referencias

- [1] T. Qureshi, M. Bakhshpour, K. Çetin, A. A. Topçu, A. Denizli, in *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, E. Fosso-Kankeu, S. Pandey, S. S. Ray (Eds.) Scrivener Publishing LLC, 2020.
- [2] F. Ariganello, E. López-Loveira, R. Candal, G. Curutchet, in *Agua + Humedales*, E. M. Abraham, R. D. Quintana, G. Mataloni (Eds.) UNSAM Edita, 2018.
- [3] G. Cruz-González, C. Julcor, U. Jáuregui-Haza, *Revista Cubana de Química*, 29 (2017) 492–516.
- [4] D. Shi, H. Yang, X. Xue, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28 (2020) 1474–1482.
- [5] J. Prakash, S. Sun, H. C. Swart, R. K. Gupta, *Applied Materials Today*, 11 (2018) 82–135.
- [6] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, S. Irvani, R. S. Varma, *Journal of Hazardous Materials*, 401 (2021) 123401.
- [7] M. Atarod, M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 462 (2016) 272-279.
- [8] A. Jain, B. K. Banik, in *Green Approaches in Medicinal Chemistry for Sustainable Drug Design*, B. K. Banik (Eds.), Elsevier Inc, 2020.

- [9] S. M. Pourmortazavi, M. Taghdiri, V. Makari, M. Rahimi-Nasrabadi, *Spectrochimica Acta–Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136 (2015) 1249–1254.
- [10] R. Hernández, J. R. Hernández-Reséndiz, L. A. Martínez-Chávez, R. Velázquez-Castillo, L. Escobar-Alarcón, K. Esquivel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95 (2020) 239–252.
- [11] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *Bioelectrochemistry*, 130 (2019) 107339.
- [12] Y-y. Mo, Y-k. Tang, S-y. Wang, J-m. Lin, H-b. Zhang, G-y. Luo, *Materials Letters*, 144 (2015) 165-167.
- [13] B. Gullón, A. Muñiz-Mouro, T. Lú-Chau, M. Moreira, J. Lema, G. Eibes, *Industrial Crops and Products*, 138, (2019) 111473.

Fotocatálisis Heterogénea de Cr(VI) con Catalizadores Nanotubulares de TiO₂ Anódico de Tercera Generación de Distinta Base Orgánica

H.D. Traid¹, M.L. Vera¹, A.N. Dwojak¹, M.I. Litter²,
C.E. Schvezov¹.



Se obtuvieron recubrimientos nanotubulares de TiO₂ mediante oxidación anódica de titanio utilizando como electrolitos soluciones conteniendo NH₄F en dos bases orgánicas: glicerol y etilenglicol. En cada medio orgánico, se varió la concentración de NH₄F para evaluar su influencia sobre la formación, morfología y estructura de los nanotubos y su eficiencia fotocatalítica. Los recubrimientos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y

espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando el sistema Cr(VI)/EDTA. Con los recubrimientos sintetizados en glicerol, se obtuvo el 85% de reducción de Cr(VI) en 5 h de irradiación frente a 100% en 3 h de los sintetizados en etilenglicol, producto de su mayor longitud y morfología de elevada área superficial. Asimismo, en la reutilización, la reducción de eficiencia de los nanotubos de etilenglicol fue solamente del 4%, lo cual los hace muy atractivos como catalizadores soportados.

(1) Instituto de Materiales de Misiones, Félix de Azara 1552, Posadas, Argentina, traidhernan@gmail.com.

(2) Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Introducción

El TiO_2 es un semiconductor ampliamente utilizado en el proceso de fotocatalisis heterogénea para la descontaminación de aguas. Diversos estudios indican que las estructuras ordenadas de nanotubos mejoran las propiedades fotocatalíticas del material respecto a otras morfologías de TiO_2 .

Una de las técnicas más simples, versátiles y económicas de síntesis de recubrimientos de TiO_2 es la oxidación anódica de aleaciones de titanio, que permite obtener gran variedad de morfologías de óxidos [1], incluso nanotubulares, al emplear electrolitos conteniendo iones flúor, debido a reacciones competitivas de formación y disolución del óxido [2].

Gong y col. [3] fueron pioneros en la síntesis de nanotubos de TiO_2 empleando soluciones acuosas de HF como electrolito. Esta primera generación de nanotubos puede crecer hasta 500 nm de longitud. Posteriormente, Cai y col. [4] incorporaron sales al electrolito acuoso, tales como KF, NaF_2 y NH_4F , para reducir la velocidad de disolución del óxido, aumentando la longitud de los nanotubos. Adicionalmente, la incorporación de compuestos orgánicos permite obtener recubrimientos anódicos nanotubulares de varios micrones de longitud [5], en lo que constituye la tercera generación de nanotubos.

Una característica de la síntesis anódica de nanoestructuras en general y de nanotubos de TiO_2 en particular es que para cada composición de electrolito hay un rango de voltaje al cual se forman los mismos y, por encima del cual, comienzan a ser inestables mecánicamente [6]. En cuanto a su estructura cristalina, crecen amorfos al sintetizarlos, por lo que requieren de tratamientos térmicos para cristalizarlos en la fase anatasa, deseable para emplearlos como fotocatalizadores.

En el presente trabajo, se comparan recubrimientos nanotubulares de TiO_2 anódico de tercera generación sintetizados en electrolitos de diferente base orgánica, etilenglicol y glicerol, variando la concentración de la sal de flúor y evaluando su actividad fotocatalítica en función de sus propiedades morfológicas y estructurales.

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos nanotubulares se evaluó mediante la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que actúa como atrapador de huecos compitiendo con la reoxidación del Cr(III) [8]. Este sistema ha demostrado ser muy apropiado para la determinación de la actividad fotocatalítica de varios materiales [8], permitiendo la comparación de condiciones de síntesis de los mismos [6].

Materiales y Métodos

Como sustrato para sintetizar los recubrimientos, se utilizaron probetas de titanio de pureza comercial (titanio grado 2, según norma ASTM B367) de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Las mismas fueron decapadas químicamente con $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$, 1:4:5.

La oxidación anódica se realizó utilizando una fuente de corriente continua (JMB modelo LPS360DD) y un cátodo de láminas de Pt situadas a 3 cm a ambos lados del ánodo (sustrato de titanio). Las anodizaciones se realizaron empleando electrolitos de diferente base orgánica (glicerol, (G) y etilenglicol, (E)) variando, en ambos casos, la concentración de NH_4F (0,06; 0,15 y 0,27 M). Las anodizaciones se realizaron durante 2 h cada una a voltajes constantes de 20 V y 40 V, respectivamente. Para los electrolitos de glicerol se utilizó 50% v/v de agua y para etilenglicol 3,5% v/v.

A las probetas anodizadas se les realizó un tratamiento térmico de 2 h a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los nanotubos sintetizados en glicerol se nombran como NG y los sintetizados en etilenglicol, como NE; particularmente, cada probeta se nombró indicando el medio orgánico, G o E, la concentración de NH_4F (en M) y el voltaje de oxidación (en V), por ejemplo: G-0,27M-20V.

Los recubrimientos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando un microscopio Carl Zeiss Supra 40, difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 1° , empleando un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con detector PIXCEL3D, y espectrofotometría de reflectancia difusa (ERD) UV-Visible con un equipo Shimadzu, UV-3600 UV-Vis-NIR. Las micrografías MEB se analizaron empleando el programa ImageJ para determinar las dimensiones características de los nanotubos, con las que se calculó el área teórica de TiO_2 por cm^2 de probeta. El *bandgap* (E_g) se determinó a partir de las medidas de RD mediante gráficos de Tauc.

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos se utilizó como sistema contaminante una solución de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ y EDTA 10^{-3} M a pH 2. Se usó un sistema de reactores múltiples, de 3 cm de diámetro, cada uno con 10 mL de solución, manteniendo agitación magnética y refrigeración con aire durante todo el ensayo. Como fuente de radiación UV, se utilizó una lámpara BLV MHL-404. La

intensidad de radiación promedio fue de $3700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, medida a 365 nm utilizando un radiómetro basado en arduino. Se realizó un ensayo de fotólisis (reacción fotoquímica homogénea), en iguales condiciones en ausencia de fotocatalizador.

Previamente, el sistema se agitó en la oscuridad durante 30 min para asegurar el equilibrio sólido-líquido del $\text{Cr}(\text{VI})$ sobre el fotocatalizador. Luego, se irradió 5 h , tomando muestras periódicas para seguir los cambios en la concentración de $\text{Cr}(\text{VI})$, que se midieron por espectroscopía UV-Vis mediante la técnica espectrofotométrica de la difenilcarbocida a 540 nm [].

Con las muestras que dieron mayor reducción fotocatalítica de cada grupo se realizaron ensayos de reutilización.

Resultados y Discusión

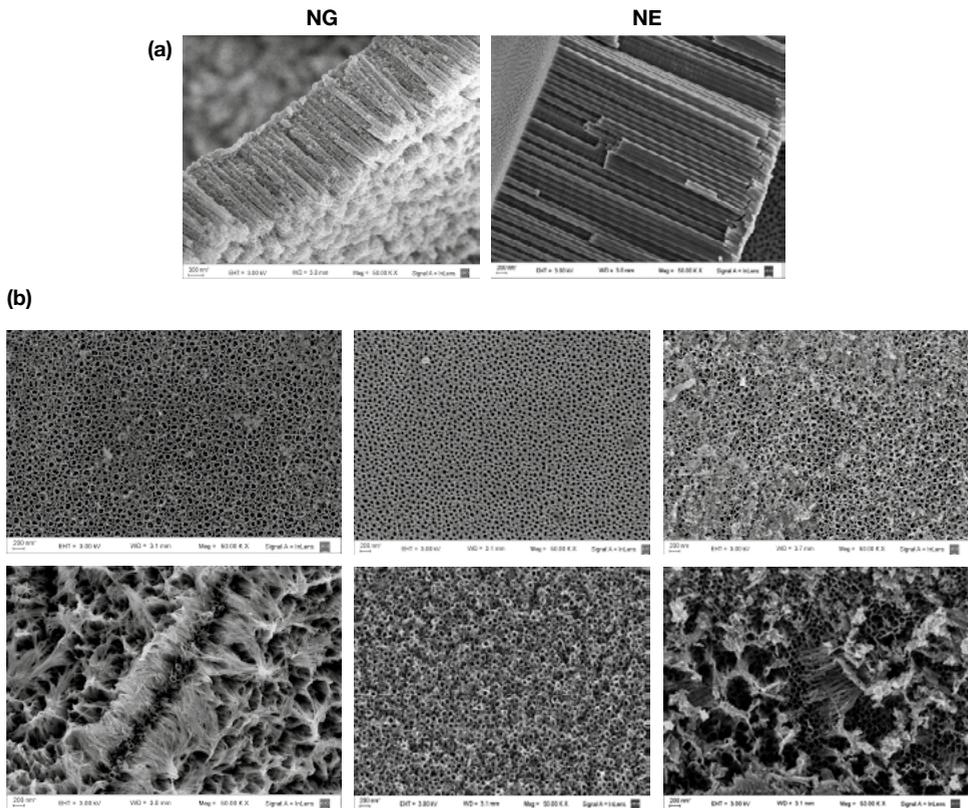


Figura 1. Micrografías de los nanotubos de TiO_2 , (a) vistas laterales; (b) vistas superiores.

En las micrografías de la Figura 1(a), se muestran vistas laterales de los nanotubos, en las que puede observarse que los NE son de mayor longitud (Tabla 1) y homogeneidad, con menor presencia de nervaduras laterales que los NG. En la Figura 1(b), se observan las vistas superiores de los nanotubos obtenidos con diferentes concentraciones de NH_4F en los dos medios orgánicos utilizados, donde se puede apreciar la variación de la morfología superficial con las condiciones de síntesis. En los NG se observan arreglos homogéneos de nanotubos en todas las concentraciones de NH_4F y sin que se presenten nanoestructuras sobre ellos. Las paredes de los nanotubos se observan como una morfología pseudocircular en gris claro, que rodea el interior del tubo, en gris oscuro y negro. Por su parte, en los NE, sintetizadas con 0,15 y 0,27 M de NH_4F , se observa la presencia de una capa superficial de nanoestructuras tipo “nanopastos”, producto de la hidrólisis de TiO_2 durante la anodización [10].

En la Tabla 1, se observa que el incremento de la concentración de NH_4F provoca una disminución en el espesor de pared (e) de los nanotubos en ambos electrolitos, pero su efecto es contrapuesto en las dos dimensiones características restantes, diámetro interno promedio (D_i) y longitud (L). Los rangos de áreas teóricas de los catalizadores, calculados por cm^2 de sustrato fueron de 66 – 210 $\text{cm}^2 \text{TiO}_2/\text{cm}^2$ para NG, y de 484 – 640 $\text{cm}^2 \text{TiO}_2/\text{cm}^2$ en el caso de NE.

Con respecto a la estructura cristalina, todos los recubrimientos resultaron cristalinos en fase anatasa luego del tratamiento térmico realizado a 450 °C (espectros de DRX no mostrados) y con valores de E_g entre 3,2 – 3,3 eV, valores característicos de la misma fase cristalina del TiO_2 (espectros ERD no mostrados).

Tabla 1. Dimensiones características de los nanotubos y constante de velocidad de la reacción fotocatalítica.

Muestra	D_i (nm)	e (nm)	L (nm)	$k_1 \times 10^{-2}$ (min^{-1})
G-0,06M-20V	72	9	700	0,38
G-0,15M-20V	70	8	1150	0,48
G-0,27M-20V	61	5	1760	0,75
E-0,06M-40V	55	-*	5000	2,5
E-0,15M-40V	65	6	4500	2,3
E-0,27M-40V	85	4	5500	2,6

* No pudo ser medido por la presencia de la capa superficial.

En la Figura 2, se presenta la evolución de la transformación de Cr(VI) en función del tiempo de irradiación, normalizados respecto de la concentración inicial de Cr(VI), C_0 . Las líneas corresponden a ajustes cinéticos de primer orden y las constantes de velocidad (k_1 , $R_2 > 0,99$) se presentan en la Tabla 1.

La reacción fotoquímica homogénea dio una fotorreducción del 19% en 5 h. En contraste, con todos los NE se obtuvo una reducción total del Cr(VI) a las 3 h de irradiación y con los recubrimientos NG un máximo de reducción de 85% luego de 5 h. Si bien, estas eficiencias tienen una alta correlación con las longitudes de los nanotubos, la mayor eficiencia de los NE respecto de los NG también podría relacionarse a la presencia de los nanopastos. Además, entre los NE, la muestra más eficiente (E-0,27M-40V) posee un mayor diámetro interno, lo cual podría favorecer el ingreso del reactivo a los nanotubos, mejorando la transferencia de masa.

En los ensayos de reutilización de los catalizadores, la eficiencia se redujo en un 36% al emplear G-0,27M-20V, mientras que empleando E-0,27M-40V la reducción fue solamente del 4%; esto podría deberse a su mayor área de reacción [10].

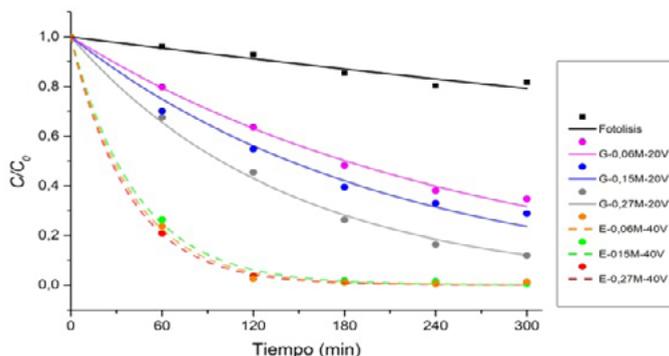


Figura 2. Evolución de la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA vs. tiempo de irradiación UV.

Conclusiones

Se sintetizaron recubrimientos nanotubulares de TiO_2 mediante oxidación anódica de tercera generación en etilenglicol y glicerol. Con todos los recubrimientos, cristalinos en fase anatasa, se obtuvo una elevada transformación de Cr(VI). Con los nanotubos sintetizados en etilenglicol se alcanzó una reducción total en 3 h de irradiación, que se redujo solamente en un 4% en la

reutilización. Estos materiales resultan muy atractivos para la construcción de fotorreactores de TiO_2 soportado para el tratamiento de efluentes.

Agradecimientos

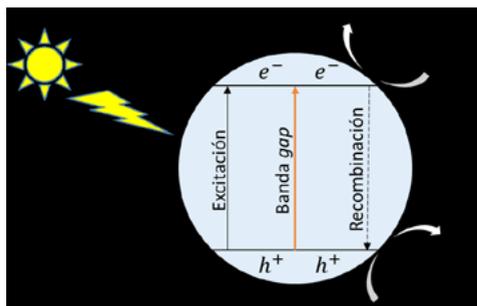
A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2133-2017), de Argentina por el financiamiento.

Referencias

- [1] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, *Corrosion Science*, 49 (2007) 939.
- [2] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, *Small*, (2012) 1.
- [3] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Materials Research*, 16 (2001) 3331.
- [4] Q.Y. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Materials Research*, 20 (2005) 230.
- [5] H-J. Oh, I-K. Kim, K-W. Jang, J-H. Lee, S. Lee, C-S. Chi, *Metals and Materials International*, 18 (2012) 673.
- [6] M. L., Vera, H. D., Traid, E. R., Henrikson, A. E., Ares, M. I., Litter, *Materials Research Bulletin*, 97 (2018) 150.
- [7] A. N., Dwojak, M. L., Vera, H. D., Traid, M. I., Litter, C. E., Schvezov, *Revista SAM*, 1 (2019) 52.
- [8] M. I., Litter, *Advances in Chemical Engineering*, 36 (2009) 37.
- [9] ASTM D1687-12. Standard Test Methods for Chromium in Water. A Photometric Diphenyl-carbohydrazide (2012).
- [10] M. Nischk, P. Mazierski, M. Gazda, A. Zaleska, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 674.

Comparación de dos métodos sol gel para la síntesis de TiO_2 modificado con Sm aplicado para la fotooxidación de gases NO_x

*J. Venecia-Núñez¹, X. Sierra-González¹, M. Mueses¹,
J. Colina-Marquez¹.*



Fuente: Adaptado de [1].

La reducción fotocatalítica de gases NO_x es esencial para resolver la problemática del efecto invernadero. En esta investigación se aplicó a escala de laboratorio la acción de modificar el TiO_2 , que es de los semiconductores más investigados debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y alta estabilidad térmica, con tierras raras (Sm^{+3}), con el fin de mejorar la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio, para la reducción de concentración de gases de NO_x de emisiones vehiculares mediante oxidación fotocatalítica asistida con radiación UV artificial. La síntesis de este semiconductor se llevó a cabo empleando dos métodos sol-gel.

Introducción

La emisión de contaminantes al aire se ha convertido una cuestión de interés público en los últimos años en las zonas urbanas donde se encuentran diversas fuentes de contaminación del aire [2]. Diferentes estudios reportados en la literatura han demostrado que la liberación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) a la atmosfera se da gracias a la quema de combustibles fósiles que se da en las diversas actividades industriales y, principalmente, en los vehículos de motor [3].

(1) Universidad de Cartagena, Grupo de Investigación Modelado y Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación (MAOx), Avenida del Consulado Calle #30 No.48-152, Cartagena de Indias, Colombia, jvenecian@unicartagena.edu.co.

Los NO_x se consideran los principales contaminantes de la atmósfera ya que son responsables de problemas ambientales como el smog fotoquímico, la lluvia ácida y el agotamiento de la capa de ozono [4]. Además de lo anterior, existen diferentes vías mediante las cuales estos gases pueden ingresar al cuerpo humano, especialmente, por inhalación e ingestión, mientras que el contacto dérmico representa una ruta menor de exposición. La contaminación del aire también puede penetrar en el agua y el suelo, por lo tanto, asimismo en los alimentos que consumen los humanos. Causando muchos problemas de salud a las personas expuestas a altas concentraciones de estos gases, tales como enfermedades respiratorias y cardiovasculares [5].

Es debido a esto que surge la búsqueda de técnicas para la reducción de estos gases contaminantes en la atmósfera. Un método alternativo es el uso de la fotocatalisis heterogénea, que es un proceso en el que se excita un semiconductor con fotones de energía igual o superior a la energía de su banda prohibida. Esto provoca diferentes reacciones simultáneas de oxidación y reducción que provocan la oxidación de los contaminantes. Se puede emplear para la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, lo que hace que esta tecnología sea muy interesante e innovadora para reducir la contaminación del aire y del agua [6] [7].

Una de las partes fundamentales de la fotocatalisis heterogénea son los materiales semiconductores, ya que es en su superficie donde se lleva a cabo el proceso de producción de agentes oxidantes, como lo es el radical hidroxilo, encargados de degradar el contaminante. Una de los métodos para la síntesis de estos materiales es la técnica sol-gel, cuya ventaja es que es un proceso fácil y muy económico para preparar óxidos metálicos y permite controlar el proceso de dopaje o la adición de metales de transición, en comparación con otras técnicas de preparación [8].

En esta investigación se pretende evaluar a escala de laboratorio dos métodos sol gel mediante la acción de modificar el TiO₂, que es de los semiconductores más investigados debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y alta estabilidad térmica, con tierras raras (Sm⁺³), con el fin de mejorar la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio, para la reducción de concentración de gases de NO_x mediante oxidación fotocatalítica asistida con radiación UV artificial.

Materiales y Métodos

Método 1:

El TiO_2 se obtuvo vía sol-gel. Para esto, se tomó 3,7ml de isopropóxido de titanio con una jeringa y se agregó gota a gota en un beaker de 50ml que contiene 7,5ml de propanol, el cual estuvo con agitación y calentamiento a 70°C , a este se le llamó “solución A”. luego, en otro beaker de 50ml se tuvo 10ml de agua desionizada, 2,6 ml de propanol y solución de nitrato de samario con porcentajes de 0.5%p/p, 0.3%p/p y 0.1%p/p (con respecto al peso final de TiO_2 puro) a la cual se le llamó “solución B” esta última se agregó gota a gota a la solución A. Siguiendo el calentamiento y agitación, a la solución se le agregó gotas de hidróxido de amonio hasta alcanzar el pH 7. Se mantuvo el calentamiento y agitación por 24h hasta la formación del gel. El gel fue secado en una estufa a 120°C durante 12h. Después se pulverizó la muestra. Las muestras se calcinan durante 3h en la mufla a 400°C , 450°C y 500°C [9].

Se realizó el diseño experimental 2^2 con 3 puntos centrales para la síntesis de las muestras:

Tabla 1. Diseño experimental.

Temperatura calcinación $^\circ\text{C}$	%p/p Sm
450	0.3
450	0.3
400	0.5
500	0.1
450	0.3
400	0.1
500	0.5

A las muestras se le realizaron pruebas de DRX para identificar las fases cristalinas presentes.

Método 2:

El TiO_2 modificado con samario es obtenido mediante método sol-gel. Se tomó 3.7ml de isopropóxido de titanio y se diluyó en 10ml de etanol absoluto (DEQ 99%), la mezcla se homogenizó con agitación constante por 30minutos para promover la formación de un sol. Luego, se añadió una solución que contiene 10ml de ácido acético glacial, 10ml de agua destilada y la solución de nitrato de samario, para comenzar las reacciones de hidrólisis y condensación,

el gel resultante se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 1 hora, luego se envejeció durante 1 día a temperatura ambiente.

El gel obtenido se secó a 100°C durante 24 horas para promover la evaporación del disolvente hasta la formación de un polvo color beige. Luego se calcinó a temperaturas de 400°C, 450°C y 500°C [10].

Se hizo la síntesis de las 7 muestras con samario con este segundo método y las mismas condiciones del diseño experimental que se hizo en el primer método

Resultados y Discusión

DRX de las muestras con método 1.

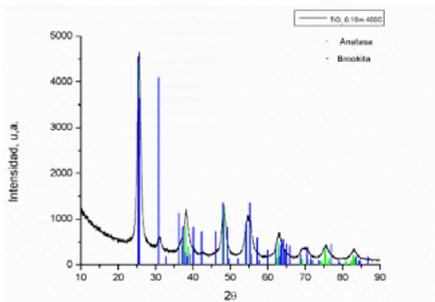


Figura 1. Diffractograma método 1-TiO₂ 0.5%Sm a 400°C.

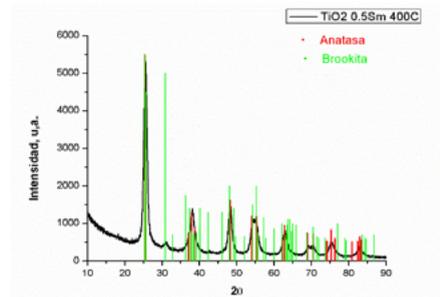


Figura 2. Diffractograma método 1-TiO₂ 0.5%Sm a 400°C.

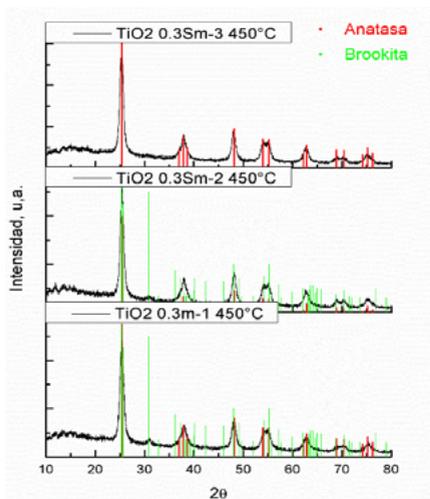


Figura 3. Diffractogramas método 1-TiO₂ 0.3%Sm muestras 1, 2 y 3 a 450°C.

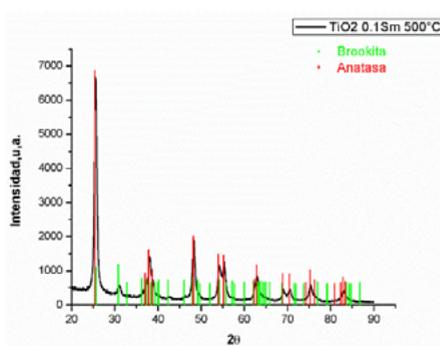


Figura 4. Diffractograma método 1-TiO₂ 0.1%Sm a 500°C.

En los anteriores difractogramas se puede notar que las muestras calcinadas a 400°C de 0.1% Sm (Figura 3) y 0.5% Sm (Figura 4) presentan las dos fases de Anatasa y brookita, siendo el segundo pico correspondiente a la brookita más pronunciado en la muestra de 0.1%Sm con respecto a la de 0.5%Sm.

En los difractogramas de las tres muestras de 0.3%Sm a 450°C (Figura 5), se puede observar que la muestra 1 y 2 presentan las dos fases de anatasa y brookita, siendo el segundo pico de la brookita más pronunciado en la muestra 1 que en la muestra 2, por su parte la muestra 3 solo presenta la fase anatasa.

Por otro lado, los difractogramas de las muestras calcinadas a 500°C de 0.1% Sm (Figura 6) y 0.5%Sm (Figura 7) presentan también las fases de brookita y anatasa, siendo el segundo pico de la brookita más pronunciado en la muestra de 0.5%Sm que en la muestra de 0.1%Sm.

Como se pudo notar, solo se obtuvo una muestra pura con fase anatasa, la cual fue la muestra 3 de de 0.3%Sm a 450°C, que es la fase que se requiere para la aplicación de fotooxidación de gases NOx.

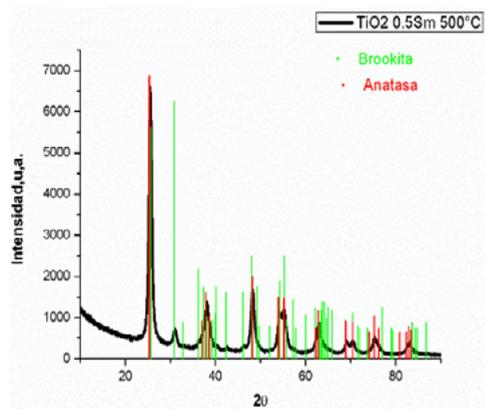


Figura 5. Difractograma método 1-TiO₂ 0.5%Sm a 500°C.

DRX de las muestras con método 2.

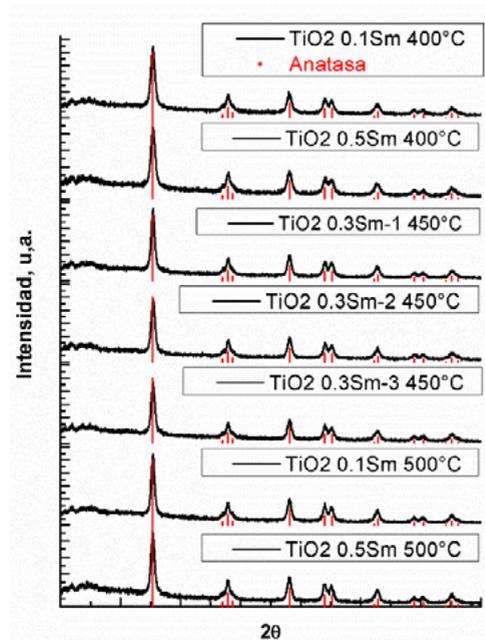


Figura 6. Difractogramas de 7 muestras con Samario—segundo método.

En la figura 6, se pueden observar los 7 difractogramas de las muestras con Samario, como se evidencia, solo se formó la fase anatasa, todas las muestras se encuentran puras y los 7 difractogramas dieron muy similares. En el cuarto pico, el cual está compuesto por dos picos seguidos, se pueden notar más definida la división entre ambos en las muestras de 0.1%Sm y 0.5%Sm a 500°C.

Conclusiones

En el método 1, se obtuvo solo una muestra pura con fase anatasa, el resto de las muestras presentaron dos fases, anatasa y brookita. Según la literatura, la presencia de brookita con este método se da porque el pH no fue neutralizado completamente, es decir, no se llevó a 7, como el procedimiento se realizó con tirillas de pH, no se tuvo un control de pH riguroso. Por su parte el segundo método, no requirió control de pH y todas las muestras obtenidas presentaron únicamente la fase anatasa. Por ende, el segundo método es el más indicado y favorable para la obtención de las muestras con fase anatasa pura, que es lo que se busca para la aplicación de fotooxidación de gases NO_x, también es más práctico, ya que no requiere control de pH.

Agradecimientos

No dude en ponerse en contacto con el comité organizador para obtener más información.

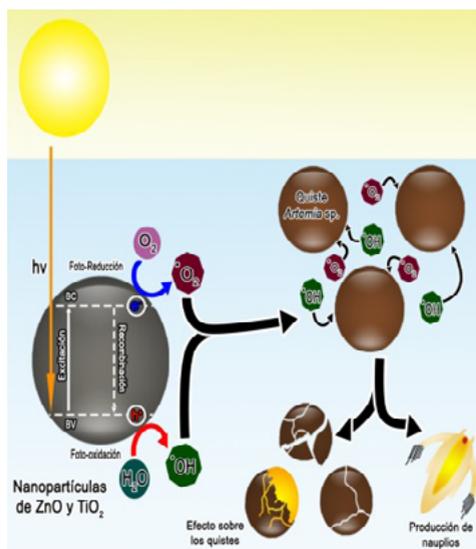
Referencias

- [1] J. Oliveira de Brito Lira, H. G. Riella, N. Padoin and C. Soares, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105068.
- [2] A. Chaloulakou, I. Mavroidis y I. Gavriil, *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 454-465.
- [3] J. Freddy Gelves, L. Dorkis, M.-A. Márquez, A. C. Álvarez, L.-M. González y A.-L. Villa, *Catalysis Today*, 320 (2019) 112-122.
- [4] W. Tian, H. Yang, X. Fan y X. Zhang, *Journal of Hazardous Materials*, 188 (2011) 105-109.
- [5] R. Wang, X. Zhang y Z. Ren, *Journal of Hazardous Materials*, 402 (2021) 123494.

- [6] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler y C. Gaysse, *Catalysis Today*, 63 (2000) 363-369.
- [7] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. Maldonado, J. Blanco y W. Gernjak, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [8] Hassan, Túnez Balasim. Salih, Shaymaa M. (2021)
- [9] D. de la Cruz, J. Arévalo, G. Torres, R. Bautista Margulis, C. Ornelas y A. Aguilar-Elguézabal, *Catalysis Today*, 166 (2011) 152-158.
- [10] E. Luévano-Hipólito y A. Martínez de la Cruz, *Research on Chemical Intermediates*, 42 (2016) 7065–7084.

Efecto Comparativo del Potencial Ecotoxicológico sobre *Artemia* sp. de los Fotocatalizadores ZnO y TiO₂ Evaluados bajo Irradiación Solar Simulada

N. Niño-Gutierrez¹, C. Jaramillo-Páez¹,
X. C. Pulido Villamil¹.



La nanotecnología ha permitido el desarrollo de muchos compuestos con aplicaciones tanto en el sector industrial como en el ambiental, sin embargo, también hacen parte de una nueva clase de peligros ambientales gracias a sus propiedades físico-químicas como lo es su tamaño, forma y composición. De manera que el presente trabajo evaluó el efecto de las nanopartículas de ZnO y TiO₂ sobre la eclosión de quistes de *Artemia* sp., para lo cual se realizó la síntesis de los NPs vía sol-gel, obteniendo la fase hexagonal wurzita del ZnO y una mezcla de fases entre anatasa y brookita en el TiO₂.

El potencial ecotoxicológico se evaluó utilizando quistes de *Artemia* sp. sumergidos en soluciones que contenían diferentes cantidades de NPs bajo irradiación solar simulada. Encontrando que las NPs ZnO y TiO₂ disminuyen la producción de nauplios en un 86.73% y 66.91% respectivamente.

Introducción

El uso de nanoestructuras se ha extendido en casi todas las ramas de la ciencia y la tecnología, con el fin de aumentar los beneficios de algunos productos. Como resultado han logrado una variedad de artículos en el mercado de

(1) Grupo de investigación en Química Aplicada a Procesos Ecológicos (QUAPE), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Tolima, Barrio Santa Helena Parte Alta Cl 42 1-02, Ibagué, Colombia, nfninog@ut.edu.co.

diversos sectores, con aplicaciones energéticas, electrónicas, magnéticas, optoelectrónicas, biomédicas, cosméticas y de cuidado personal [1].

Dentro de las nanoestructuras más utilizadas se encuentran las nanopartículas (NPs) de ZnO y TiO₂, las cuales presentan una amplia variedad de aplicaciones, que van desde el enfoque del desarrollo sostenible, implementadas en estrategias de energías más amigables con el ambiente como lo son las celdas solares y baterías; hasta procesos de remediación ambiental, en las que se usan para la remoción de diferentes compuestos como agroquímicos, medicamentos y el tratamiento de contaminantes emergentes [2]; de igual manera, hacen parte de productos de uso cotidiano como bloqueadores solares, bronceadores y cremas dentales [3].

La producción masiva de este tipo de compuestos, generan desechos que puede conducir a una nueva clase de peligros ambientales, debido a los efectos secundarios que pueden causar en los diferentes organismos. Por lo que evaluar su efecto sobre modelos biológicos como el de *Artemia* sp. es una herramienta útil para conocer el verdadero impacto que pueden generar los mencionados en los sistemas biológicos [4]. Por lo tanto este trabajo tuvo como objetivo evaluar el efecto de las NPs ZnO y TiO₂ sobre la obtención de nauplios y la eclosión de quistes de *Artemia* sp. bajo irradiación solar simulada.

Materiales y Métodos

Las NPs de ZnO y TiO₂ se sintetizaron vía sol-gel [5,6]. Para las NPs de ZnO se utilizó una solución de acetato de zinc y carbonato de sodio bajo agitación constante; El producto se dejó bajo agitación continua por 24 horas. Posteriormente se filtró, lavó con agua destilada, se secó a 100°C por 24 horas y calcinó a 400°C por 2 horas [5].

Para la síntesis del TiO₂ se utilizó una cámara de reacción con atmosfera inerte de nitrógeno en la cual se realizó la hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio, utilizando isopropanol y agua destilada; el producto se agitó durante 2 horas. Posteriormente, se filtró, lavó con agua destilada; se secó a 110 °C y se calcinó a 650°C por 2 horas [6].

Los ensayos de toxicidad con *Artemia* sp. se realizaron hidratando 0.025 g de quistes en 250 mL de H₂O destilada durante 1 hora, se seleccionaron los quistes viables, y se incubaron en una solución con el nanomaterial a concentraciones de 0, 0.01, 0.10, 0.5 y 1 g en 100 mL de H₂O destilada. Luego se

llevó la solución a un fotorreactor bajo agitación constante e irradiación solar simulada durante 2 horas. Finalmente, se lavaron los quistes, se transfirieron a 100 mL de solución salina, y se distribuyeron en cinco recipientes. Pasados 72 horas, se realizó un conteo de nauplios y quistes eclosionados post-filtración del material; con estos datos obtenidos se realizó el análisis con la prueba de Shapiro Wilk y ANOVA y también se determinó el porcentaje de eclosión.

Resultados y Discusión

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la figura 1A sugieren la presencia de la fase hexagonal wurtzita del ZnO sin presencia de impurezas, lo que confirma la alta pureza del fotocatalizador sintetizado [7].

En la figura 1B se muestra el patrón de difracción de rayos X del TiO₂, en donde se observan las fases anatasa y brookita, esta última con un porcentaje menor dentro del material [8].

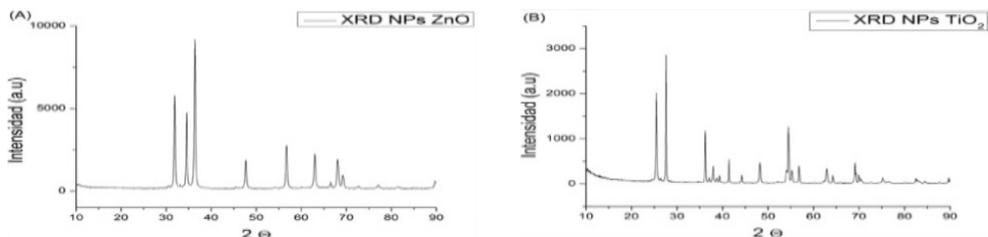


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X de los de los fotocatalizadores. A) ZnO B) TiO₂.

Los resultados obtenidos permitieron evaluar el efecto tóxico de la concentración tanto de las NPs de ZnO y las de TiO₂ sobre dos estadios de *Artemia* sp. durante el proceso de eclosión (Figura 2).

En el estadio de nauplio se pudo demostrar la influencia de la concentración del fotocatalizador, viéndose ampliamente disminuido la generación de éste al aumentar la cantidad de ZnO presente en la solución (Figura 2A), alcanzándose una disminución de los individuos del 86.73% entre la muestra patrón y la máxima concentración de ZnO (Tabla 1), donde se evidenció un claro comportamiento de proporcionalidad inversa en la respuesta de esta variable.

Por su parte el TiO₂ aunque también demuestra una disminución en la respuesta de la variable en un 66.91% entre las muestra patrón y su máxima concentración, es decir, 19.82% más nauplios obtenidos que con el ZnO; lo hace

con un comportamiento diferente (Figura 2C), puesto que después de la concentración de 0.10 g/100 mL se mantiene constante la obtención de los organismos.

Se observó además un aumento significativo de los quistes eclosionados en presencia de ZnO, alcanzando un máximo de 21.33 % con 0.01 para luego disminuir hasta un 7.55 % con 0.10 g de ZnO en disolución (Figura 2B), esto representa 6.46 y 3.45 veces mayor cantidad de quistes eclosionados respectivamente con relación a la muestra patrón (Tabla 1). Mientras que las NPs TiO₂ presentaron un aumento máximo del 1.53 % con 0.5 g de material (Figura 2D), es decir, 1.06 veces más cantidad de quistes eclosionados; sin embargo, es un valor bajo en relación al efecto generado por las NPs ZnO.

Con lo anterior se evidenció que el exceso de ZnO en el medio de eclosión afecta el inicio del desarrollo de la especie. Por consiguiente las dos variables analizadas presentaron diferencias significativas entre los tratamientos evaluados según lo demostró el ANOVA con un p-valor de <0.0001; por su parte el ANOVA del TiO₂ presentó diferencias significativas solo para una de las variables analizadas (obtención de nauplios) mientras que para la obtención de quistes eclosionados no se evidenciaron dichas diferencias, comportamiento, reflejado en la figura 2D.

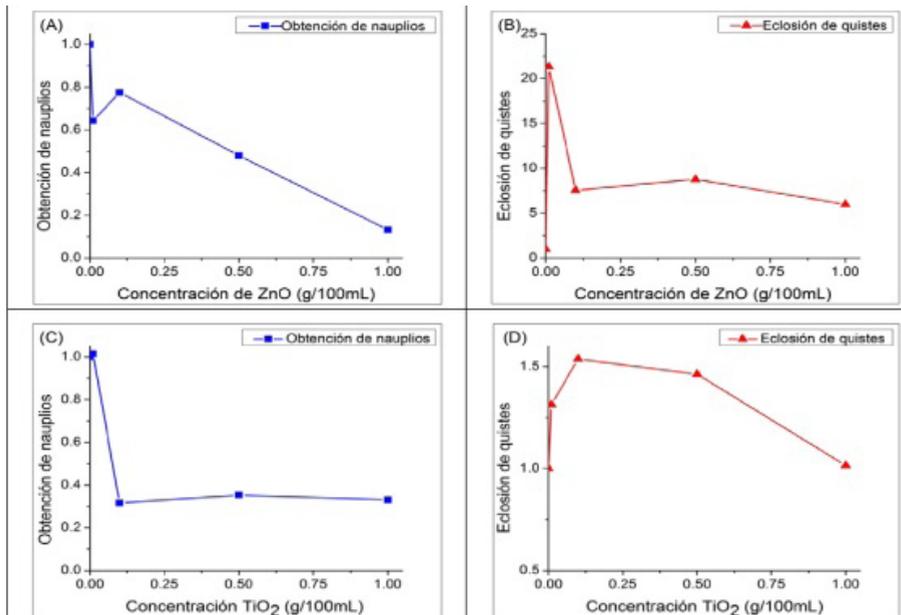


Figura 2. Efecto de NPs ZnO y TiO₂ sobre dos estadios en la eclosión de *Artemia* sp. A) ZnO sobre la obtención de nauplios. B) ZnO sobre la obtención de quistes eclosionados. C) TiO₂ sobre la obtención de nauplios. D) TiO₂ sobre la obtención de quistes eclosionados.

El efecto observado sobre las dos variables anteriormente descritas se produce debido a que las NPs ZnO y TiO₂ promueven la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) gracias a sus propiedades semiconductoras, es decir, sus electrones no pueden pasar de un nivel energético a otro con el suministro de energía; como resultado de esta excitación se generan huecos (h⁺) y electrones (e⁻) que facilitan la presencia de ROS en el medio, las cuales son las encargadas de la degradación de compuestos orgánicos, mediante reacciones de oxidación y reducción [9]. Sin embargo, las ROS también generan estrés oxidativo intracelular que altera las estructuras de las membranas biológicas, siendo este el mecanismo tóxico de las NPs [10]. Por esta razón la respuesta de la variable obtención de nauplios se vio afectada negativamente por la presencia de las NPs ZnO y TiO₂, esta última en menor proporción (Tabla 1).

Tabla 1. Porcentajes de obtención de las variables nauplios y quistes eclosionados obtenidos por diferentes concentraciones de NPs ZnO y TiO₂

Concentración de material g/100mL	% nauplios (ZnO)	% nauplios (TiO ₂)	% quistes eclosionados (ZnO)	% quistes eclosionados (TiO ₂)
0.00	17,66	17,83	3,24	8,55
0.01	3,44	9,80	20,95	6,48
0.10	6,27	4,18	11,21	9,15
0.50	3,95	4,98	13,29	11,64
1.00	1,50	5,40	12,47	9,66

Conclusiones

La presencia de nanopartículas de ZnO y TiO₂ en el medio de desarrollo de *Artemia* sp. altera significativamente su proceso de eclosión.

La eclosión de los quistes de *Artemia* sp. se ve favorecida al aumentar la concentración de NPs de ZnO, alcanzando su máxima respuesta a una concentración de 0.01 g/100 mL.

La formación de nauplios de *Artemia* sp. disminuye conforme aumenta la concentración de NPs de ZnO en el medio de eclosión.

La eclosión de los quistes de *Artemia* sp. no se ve significativamente afectada por la presencia de NPs de TiO₂.

La formación de nauplios de *Artemia* sp. se ve afectada al utilizar concentraciones por encima de 0.01g /100mL de NPs TiO₂

Agradecimientos

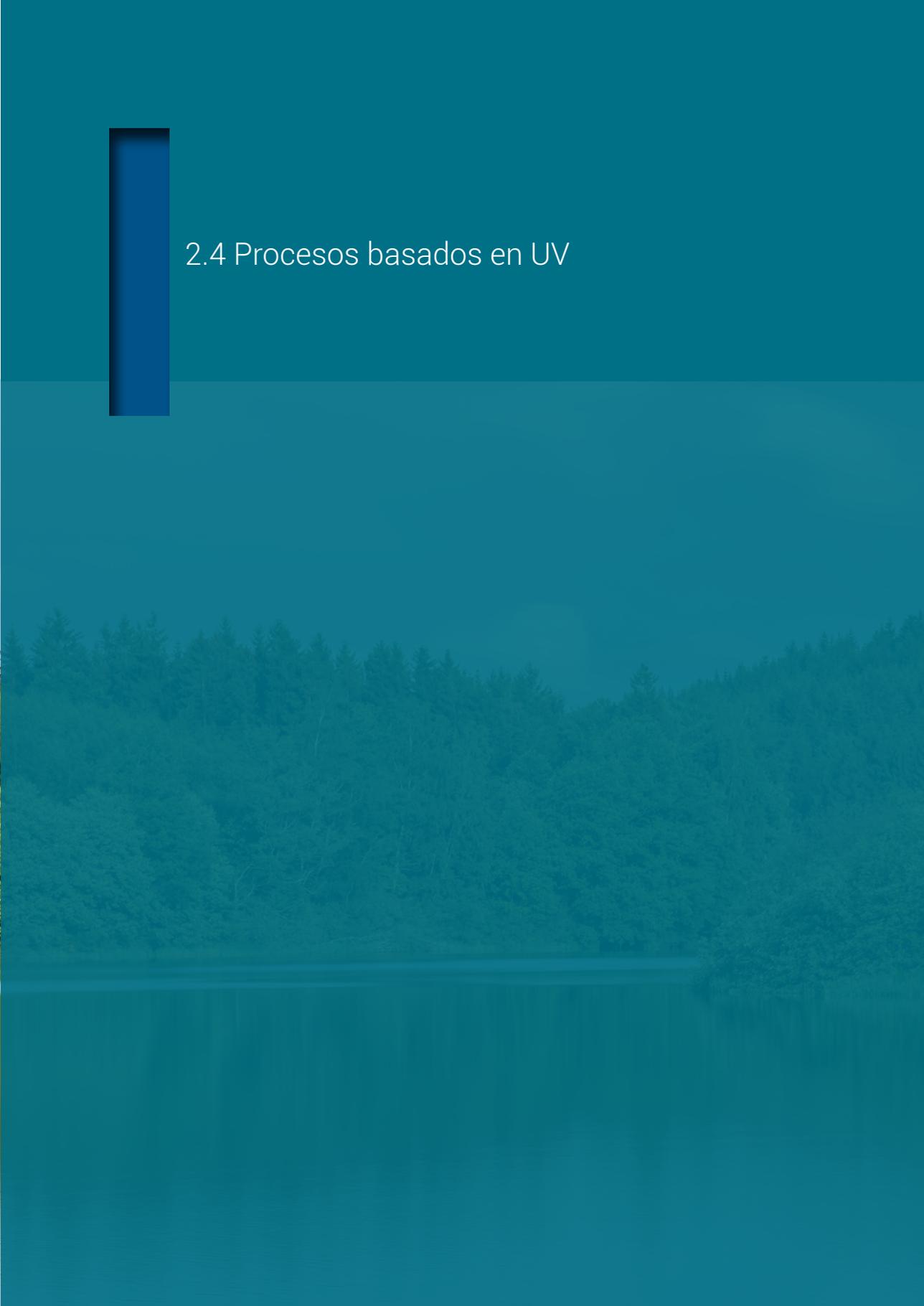
Proyecto de investigaciones “Evaluación de la toxicidad de nanomateriales con implicaciones ambientales en *Artemia* sp.” con código 390120 financiado por la Universidad del Tolima.

Referencias

- [1] A. Kahru, H. Dubourguier, *Toxicology*, 269 (2010) 105-119.
- [2] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni, *Ceramics International*, 44 (2018) 7357-7377.
- [3] N. Serpone, D. Dondi, A. Albini, *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 794-802.
- [4] G. Gajardo, J. Beardmore, *Frontiers in Physiology*, 3 (2012) 1-8.
- [5] S. Li, S. Silvers, M. Samy El-Shall, *MRS Online Proceedings Library*, 452 (1996) 389-394.
- [6] M. Hidalgo, J. Murcia, J. Navio, G. Colón, *Applied Catalysis A: General*, 397 (2011) 112-120.
- [7] S. Kumar, P. Venkateswarlu, V. Rao, G. Rao, *International Nano Letters*, 3 (2013) 1-6.
- [8] S. El-Sherbiny, F. Morsy, M. Samir, O. Fouad, *Applied Nanoscience*, 4 (2013) 1-9.
- [9] C. Ong, L. Ng, A. Mohammad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 536-551.
- [10] M. Ates, D. Danabas, B. Ertit, I. Unal, I. Cicek, O. Aksu, B. Kutlu, Z. Arslan, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 104 (2020) 206-214.

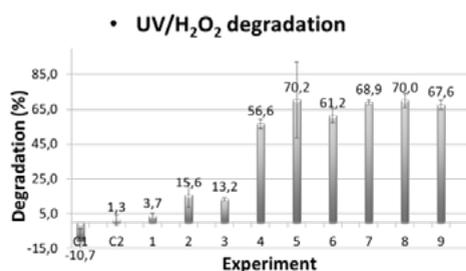


2.4 Procesos basados en UV



Study Of The Effect Radiation Intensity of Textile Industry Wastewaters By UV/H₂O₂ Treatment

*F. Granda-Ramírez¹, Francy Chavarria¹, Gabriela Serrano¹,
Jaleimy Yarce¹, Gina Hincapié-Mejía¹.*



Textile industry requires a great demand for natural resources, among them the water that once used in the processes is discharged with large pollutant loads that are very difficult to treat in the Wastewater Treatment Plants (WWTP), as an alternative they are Advanced Oxidation

Processes (AOPs) were used, which have reported quite high biodegradability and removal results.

In this research, real textile wastewater was treated, applying a pretreatment (filtration, dilution and neutralization) followed by UV / H₂O₂ varying the intensity of radiation and the amount of H₂O₂.

It was found that the best degradations were obtained with intermediate values of H₂O₂ and that the radiation intensity behaves according to what is reported in the literature, which predicts that in low radiation values, the degradation is proportional to the increase of the same and when reaching certain values its effect is constant.

Introduction

Textile industry is characterized by being highly polluting by using a large amount of energy, chemicals and water during the production process, especially in the processing of fiber, causing a high degree of contamination of the same once it is used, since in most cases end up in water bodies without pre-dumping treatments [1]. Discharges of textile wastewater with recalci-

(1) *Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, Cra 78 N° 65 – 46, Medellín, Colombia. carlos.granda@colmayor.edu.co.*

trant substances not only pose a problem in WWTPs but also seriously affect the biological processes of organisms present in water bodies [2].

The treatments that are commonly used in textile industries for their dumping are chemical physical flocculation and absorption, in combination with oxidation and biological treatments; from these large volumes of mud are produced, where contaminants that have simply been transferred from one phase to another are retained. [3]

As alternatives to the treatment of these waters, the Advanced Oxidation Processes (AOPs) that have generated great interest in their study can be highlighted since they are treatments based on the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) in order to increase efficiency in effluent treatments, these allow the removal and / or modification of recalcitrant compounds in more biodegradable constituents; It also allows the removal of color, a parameter of difficult reduction by conventional treatments; The treatment can be applied in several ways: As a pre-treatment stage to any biological process combined the structure of organic compounds (toxic to microorganisms or non-biodegradable) and making them biodegradable [4, 5].

Studies shown that the efficacy of UV in combination with hydrogen peroxide for the treatment of textile wastewater suggests results that provide a maximum reduction of dyes [6]

In the present work the studied of the effect of the power of UV irradiation and the H_2O_2 concentration of textile wastewater was shown and compared with results already reported in previous studies.

Material and Methods

Tests were carried out in a lighting system equipped with 5 UV-C T8 lamps (LUMEK) of 15 watts of power each with a germicidal mercurial light of 254 nm. The distance from the lighting system to the agitation system is 24 cm.

5L of water was taken from a local textile company and the parameters pH, Turbidity (NTU), Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), Nitrogen (mg N/L), BOD_5 (mg O_2/L), COD (mg O_2/L), TOC (mg C/L), Alkalinity (mg CaCO_3/L), Suspended solids (mg/L), Sedimentable solids in 30 minutes (mL/L), Total solids (mg/L), Dissolved solids (mg/L), Biodegradability (%), color (nm) and Spectrophotometric scan (nm) was measured. Table 1 shows the experimental design used in the research.

Table 1. Experimental Desing.

Experiment	Radiation a 254 nm (Watt)	H ₂ O ₂ (M)
C1	0	0.1
C2	45	0
1	15	0.05
2	15	0.1
3	15	0.15
4	45	0.05
5	45	0.1
6	45	0.15
7	75	0.05
8	75	0.1
9	75	0.15

Source: Authors.

Results and Discussion

Table 2 shows the data of the parameters get from the wastewater characterization.

Table 2. Characterization of textile industry wastewater.

Parameter	Value
pH	7.58
Turbidity (NTU)	97.71
Conductivity (µS/cm)	3810
Nitrogen (mg N/L)	19.6
BOD5 (mg O ₂ /L)	544.4
COD (mgO ₂ /L)	1148.33
TOC (mgC/L)	1260
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	1200
Suspended solid (mg/L)	672
Settling solids in 30min (ml/L)	2
Total solids (mg/L)	10962
Dissolved solids (mg/L)	10186
Biodegradability	0.47412
Color (nm)	Red(610) Green(546) blue (436)

Source: Authors.

From the results obtained a slightly basic pH value can be seen (7.58, Table 2) probably generated in the process or by the use of detergents in the fabric finishing process, pH that is also reflected in the high alkalinity of the sample problem. In addition, a high turbidity value (97.71 NTU, Table 2) is appreciated due to the high presence of suspended solids that were evident, coming from the fibers of the textiles that were in process.

For the measurement of alkalinity a 1:50 dilution was made 1200 mg CaCO_3 /L (Table 2) which indicates that the sample has a high content of weak bases, since when the pH was measured after titration (measurement method used for alkalinity) this tended to fall to a value of 3.57.

For the COD it was necessary to perform a 1: 4 dilution, obtaining a value of 1148.33 mgO_2 / L. (Table 2) which indicates the presence of substances very resistant to degradation. According to literature [7] it is feasible to use PAOs for waters with these COD values. For BOD5, its result was quite positive, due to microbial activity; which is also reflected in biodegradability, which had values of 544 mg O_2 / L and 47,412% based on the BOD5 / COD ratio respectively (Table 2). Values obtained in suspended solids and total solids are very high because it is a textile wastewater containing many fibers which were solid colloids and could not settle, so the value of these was very low.

UV / H_2O_2 degradation with pre-treatment.

A sequence of pre-PAO treatments was performed, which were: vacuum filtration and neutralization, in addition to a 1:10 dilution; with the purpose of having a suitable solution to observe the effects of the intensity of UV / H_2O_2 radiation on the treatability of textile waters. The degradation experiments (Table 1) were carried out; the spectrophotometric method at a length of 340 nm was used to determine the degradation. In the case of the treatment with hydrogen peroxide (C1) the degradation products have a greater absorption than the original wastewater and then it shows a negative degradation (Figure 1). This same behaviour was observed in the treatment performed without the application of a pre-treatment.

For control 2 (radiation only) It is evidenced that the use of radiation does not have a significant effect on the removal of contaminants present in pre-treated textile wastewater, since by removing solids through filtration and dilution of These waters make the substances that absorb this radiation to a minimum and therefore no degradation is evident.

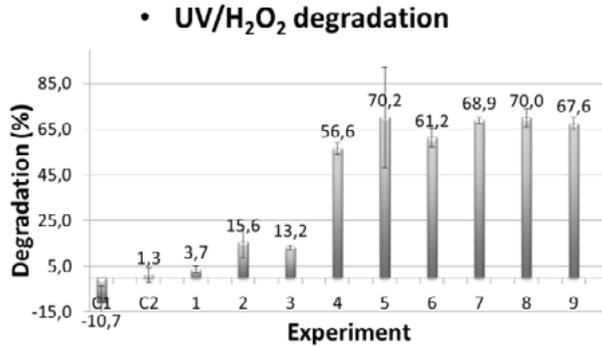


Figure 1. Degradation of textile industry wastewater with pretreatment and dilution.

In the tests performed (Table 1), the effect of radiation and peroxide concentrations were evaluated. Regarding the amount of peroxide, the best degradations were obtained with the intermediate values of the same 0.1 M (Fig. 1), on the other hand, when analysing the effect of the radiation intensity, it was found that the values obtained from degradation are similar with 45 Watts and with 75 Watts, showing that as the incident radiation increases the degradation effect is attenuated and does not increase, situation shown in the literature [8].

Cost analysis.

Table 3 shows the results obtained by analysing the energy and economic expenditure of the treatments applied to the wastewater of the textile industry with pre-treatment and dilution.

Table 3. Energetical and economic Analysis

Experiment	KWh/(L*%deg)	COP/(L*%deg)
1	0,041	21,35
2	0,010	5,06
3	0,011	5,97
4	0,008	4,18
5	0,006	3,37
6	0,007	3,86
7	0,011	5,72
8	0,011	5,63
9	0,011	5,83

Source: Authors.

Based on the results obtained from the UV / H₂O₂ degradation with pretreatments (Fig. 1) in experiment 6 there is a good energy cost but the degradation is not the best and it used more hydrogen peroxide, In addition, in the experiments 7, 8, 9 the degradation was high but with higher energy consumption, therefore, the best result was that obtained in experiment number 5 since it has the best operation costs (Table 3).

Conclusions

The UV/H₂O₂ process has the ability to promote the generation of •OH radicals which are capable of transforming various compounds into more degradable products, thus providing improvements for the treatment of effluents from textile industries.

For this type of textile wastewater specifically, it is necessary to apply pretreatments since the presence of solids such as fibers can intervene in the AOPs and thus ensure that the technology only applies to recalcitrant substances.

This work show that the best degradation result was obtained using the intermediate quantities of both H₂O₂ and power, (0.1 M and 45 Watts respectively), which reflects a significant decrease in energy costs to apply the treatment in companies (around 70% in one hour of treatment) with the best operation costs (3,37 COP/(L*%deg)).

It can be seen that working with very high radiation values does not necessarily increase the performance of the photodegradative processes, since, the intermediate values of luminous intensity, obtained similar degradation values to those obtained with the most intense radiation intensities used in this investigation.

Acknowledgments

The authors thank the Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia for the financial support for the execution of this research work.

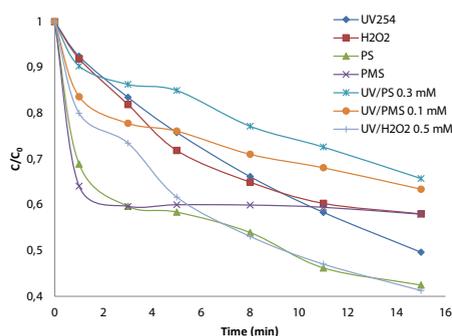
References

- [1] El-Gohary, Ibrahim, Nasr, Abo-Shosha, & Ali.. Cellulose Chemistry and Technology, 47(3–4) (2013) 309.

- [2] M. Al-Mamun, S. Kader, M. Islam, M. Khan. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5) (2019) 103248.
- [3] A. Flores, P. Vitale, G. Eyler, A. Cañizo, A. Afinidad, LXXII (571) (2015) 188.
- [4] C. Granda-Ramírez, G. Hincapié-Mejía, E. Serna-Galvis, R. Torres-Palma. *Water Air Soil Pollut*, 228:425 11 (2017) 11270.
- [5] L. Gang, H. Jiangyong. *Science of The Total Environment*. 689. 1 (2019) 70.
- [6] J. Rosa, E. Tambourgi, R. Vanalle, F. Carbajal, J. Curvelo, S. Campos. *Journal of Cleaner Production*, 246 (10) (2020) 119012.
- [7] M. Fryda, M. Mulcahy, S. Höfer, M. Schäfer, I. Tröster. *Electrochemical Society Interface*, 12(1) (2003) 40.
- [8] J. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3–4) (2010) 461.

Dicloxacillin degradation by UV/H₂O₂, UV/Persulfate and UV/Peroxymonosulfate technologies

G. Hincapié-Mejía¹, F. Granda-Ramírez¹,
E. Serna-Galvis², R. Torres-Palma².



Since the last 2 decades, a series of investigations have been carried out worldwide in order to treat contaminants of emerging concern, since they are resistant to classic methods such as municipal wastewater treatment plants. In this work, Advanced Oxidation Processes based on the combination of UV radiation with oxidants such as H₂O₂, persulfate and peroxymonosulfate were applied to

study the technical feasibility of the degradation of the drug dicloxacillin. The degradation of the drug was monitored by HPLC, resulting in a better elimination with UV/H₂O₂ technology using an oxidant concentration of 0.5 mM and radiation at 254 nm and 75 W of power. Although only 58.72% of dicloxacillin was eliminated, its bactericidal power was reduced.

A degradation of 34.23% was achieved with UV/Persulfate technology with an oxidant concentration of 0.3 mM and 36.57% with UV/Peroxymonosulfate technology with 0.1 mM.

Introduction

Nowadays, given the high consumption of different drugs to treat health conditions, a kind of pollutants are being generated as part of the so-called contaminants of emerging concern (CECs), which are highly soluble in water,

(1) University Institution Colegio Mayor de Antioquia, Cra 78 N° 65 – 46, Medellín, Colombia. gina.hincapie@colmayor.edu.co.

(2) University of Antioquia, Cl. 67 #53-108, Medellín, Colombia

are present as traces, are refractory and are generating serious problems, including the appearance of bacteria resistant to antibiotics and the alteration of the hormonal balance of certain organisms due to endocrine disruptors [1].

Given that CECs cannot be treated by conventional means because current treatment plants are not designed for them and are in the form of traces, it is essential to formulate an alternative treatment for emerging pollutants and since Advanced Oxidation Processes (AOPs) have already begun to be used for this purpose, it is proposed to delve into the subject by investigating the use of alternatives, such as combining radiation UV with classic oxidants such as H_2O_2 and persulfate [2].

Antibiotics are being detected in wastewater and many of these substances are recalcitrant to the primary and secondary treatments carried out in wastewater treatment plants, which can lead to their appearance in natural waters, creating pollution problems. Antibiotic contamination in the biosphere can create microbial resistance, and these resistant bacteria can reach humans, increasing the risk of diseases caused by them, as well as diminishing our ability to treat them.

Dicloxacillin (DCX) is a second generation β -lactam antibiotic used in the treatment of infections caused by bacteria resistant to penicillin, it is found in oral capsules, injections or suspensions and is rapidly excreted through the urinary tract. This drug has been detected in various water sources, including at the outlet of the WWTP [2].

AOPs are processes that involve the generation and use of powerful transient species, mainly the hydroxyl radical (OH^\bullet). This radical can be generated by photochemical means or by other forms of energy and is very effective in the oxidation of organic matter. These processes are not selective, they form by-products in very low concentrations and transform refractory pollutants into biodegradable products [3].

In the studies carried out by Colina and Castilla, the viability of Dicloxacillin mineralization was determined at concentrations of 25 ppm in synthetic waters using TiO_2 as a photocatalyst under solar irradiation; and for a volume of 20 L using a Compound Parabolic Cylinder photoreaction system, mineralization of up to 46% were achieved for the highest doses of catalyst (0.6 g/l) [4]. However, the subsequent catalyst removal step is not considered to confer additional cost to the process.

The UV/H₂O₂ technology is one of the oldest AOPs and has been used successfully in the removal of contaminants present in industrial waters and effluents, including aliphatic and aromatic organochlorines, phenols (chlorinated and substituted), and pesticides.

The sulfate radical has a similar redox potential (2.6–3.1 V) to that of the OH• (2.8V) and a longer useful life, making it promising for AOPs applications. The sulfate radical can be produced by two oxidants, persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS), which can be activated by heat, UV rays or transition metals. When PS and PMS act as electron acceptors, the photocatalysis process, produce radicals of sulfate and hydroxyl [5].

The main objective of this work was to study the degradation of DCX by UV-based processes with H₂O₂, PS and PMS agents, modifying the oxidant dosage conditions.

Material and Methods

A photoreactor was used with lamps with a radiation power of 75 W (254 nm).

100 mL of solution were treated with a concentration of 40 uM of DCX using the proposed technologies. Samples were taken at certain intervals until completing 15 minutes of reaction. The effect of the concentration of the oxidants H₂O₂, PS and PMS was evaluated by varying their concentrations in 0.1, 0.3 and 0.5 mM. The effect of oxidizing agents without the presence of radiation, as well as photolysis, was determined.

Acetonitrile was added to each sample to trap any radicals present and stop the degradation reaction.

The DCX concentration in the samples was determined by HPLC analysis using a Thermo Ultimate 3000 chromatograph with a VWD detector. A Restek Raptor® C18 chromatographic column (3mm ID x 150mm, particle size, 2.7 µm octadecylsilane) was used for all analyzes. 0.5% phosphate buffer and acetonitrile were used in the mobile phase at a flow rate of 0.400 ml min⁻¹. The wavelength for its detection was 225 nm.

Results and Discussion

The oxidation process with PS shows a rapid elimination of the Dicloxacillin molecule as shown in Figure 1. The effect of oxidation with PMS as a catalyst

was also analyzed, showing an initial degradation rate greater than that of PS but with a formation of recalcitrant by-products, evidenced by the decrease in the degradation kinetics.

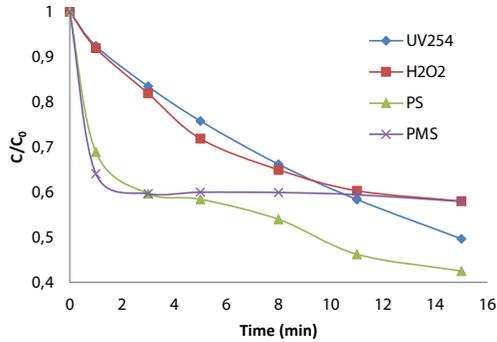


Figure 1. DXC degradation without radiation, $[H_2O_2] = 0.5 \text{ mM}$, $[PS] = 0.5 \text{ mM}$, $[PMS] = 0.5 \text{ mM}$. Source: Authors.

Figure 2 shows the behaviour of the degradation of dicloxacillin with the variation of the oxidant using UV/ H_2O_2 technology. Only the H_2O_2 concentration of 0.5 mM showed an advantage over the application of radiation only and, in turn, this test also shows a better response than the application of H_2O_2 only. The above demonstrates the positive effect of UV/ H_2O_2 technology and also the concentration dependence of the oxidizing agent. Since hydrogen peroxide is an expensive reagent, the goal is to minimize its use.

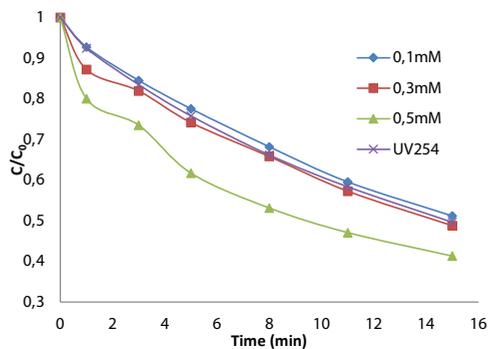


Figure 2. DCX degradation with UV/ H_2O_2 . Source: Authors.

Considering that PS when activated with UV radiation with a wavelength of 254 nm generates reactive oxygen species with high oxidizing power (sulfate radicals and hydroxyl radicals), the response in the degradation of DCX was

not as expected, considering that the persulfate generates a large amount of reactive oxygen species when irradiated with a wavelength of 254 nm (Figure 3). However, the ideal dose for treatment is considered between 0.3 and 0.5 mM, which showed a similar response.

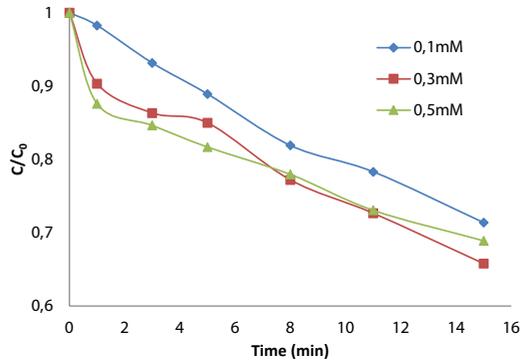


Figure 3. DCX degradation with UV/PS. Source: Authors.

Likewise, the UV/Peroxomonosulfate process was applied, not achieving a better degradation. It was found that at the same concentration levels of the catalyst, the PMS produces an inverse response to the process with PS, that is, the higher the concentration of catalyst, the less degradation of the treated molecule is obtained with the PMS (Figure 4).

It should be noted that the molecule has a greater degradation when exposed to radiation of 254 nm with the addition of hydrogen peroxide than when PS or PMS catalysts are added, this is possibly due to the formation of complexes of these catalysts with the Dicloxacillin molecule, that do not allow the production of reactive oxygen species.

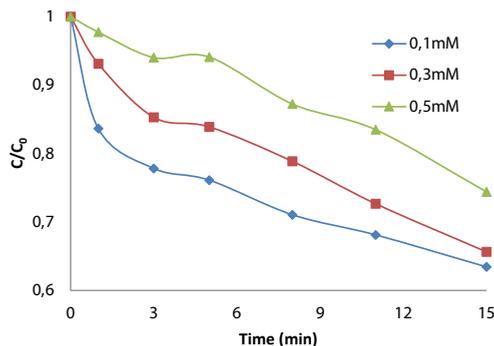


Figure 4. DCX degradation with UV/PMS. Source: Authors.

The operating cost of each of the evaluated processes was also estimated considering the cost of energy consumed by the radiation and agitation system of the system, as well as the costs of the reagents and the quantities used corresponding to the treatment with the best response. Since UV technology is the most economical, since it does not require reagent consumption and a little more than 50% degradation of the drug is achieved, UV/H₂O₂ technology is recommended, which although it has a cost of 3.5 times more, achieves a degradation of more than 58% and by-products less resistant to biodegradation are generated. UV / PS and UV / PMS costs are 12.2 and 15.9 times higher than UV technology, respectively

Conclusions

The DCX molecule is easily degraded by UV/H₂O₂ technology, demonstrated by 58.72% degradation in 15 minutes at a relatively low concentration. For UV/H₂O₂ technology, the degradation response depends largely on the concentration of H₂O₂, however, increasing its concentration implies a higher cost in the treatment, which may not be convenient when implementing it. It is also considered that a subsequent biological treatment could be applied, or the degradation percentage could be increased by increasing the reaction time with UV/H₂O₂ technology.

Although the processes that involve activation with PS or PMS with UV radiation are usually very effective, they did not prove to have the expected response in the treatment of the DCX molecule, and due to the high costs of these oxidizing agents, their application is discouraged.

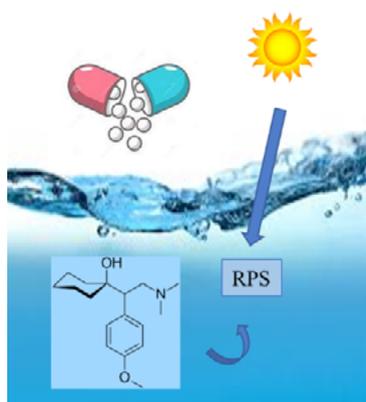
References

- [1] Xu, H., Chen, Z., Wu, X., Zhao, L., Wang, N., Mao, D., ... & Luo, Y. (2021). *Science of The Total Environment*, 758, 143693.
- [2] Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., ... & Fatta-Kassinos, D. (2019). *Science of the Total Environment*, 655, 986-1008.
- [3] X. Doménech, W. Jardim, M. Litter. *Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes*. M. Blesa (Eds.). España, Ciemat, 2004, 7.

- [4] J. Colina-Márquez. J, Castilla-Caballero. D, (2013), Ingeniería y competitividad, Vol 15, Núm 1, pp 161 – 169.
- [5] Shad, A., Chen, J., Qu, R., Dar, A. A., Bin-Jumah, M., Allam, A. A., & Wang, Z. (2020). Chemical Engineering Journal, 398, 125357.

Environmental Phototransformation of the Antidepressant Venlafaxine in Aqueous Medium: Kinetics of Oxidation by Reactive Photo-Induced Species

L.P. Souza¹, A. M. Lastre-Acosta¹, B. Ramos¹, A. C. S. Costa-Teixeira¹.



The presence of antidepressants in water has been a major factor of contamination in recent years. In view of the potential damage caused by these substances, countries like Switzerland already have compounds such as venlafaxine (VNX) on the list of priority compounds. Photochemical studies help to understand the persistence of this compound in environmental water bodies. This investigation aimed at clarifying the photochemical behavior of VNX in aqueous medium by direct photolysis, as well as quantifying the kinetics

of its oxidation by reactive photo-induced species (RPS) (i.e., HO^\bullet , $^3\text{CDOM}^*$ and $^1\text{O}_2$). Results show that VNX exhibits slow photolysis rates at neutral pH and has a significant pathway in the sunlight-driven reactions with HO^\bullet and $^3\text{CBBP}^*$.

Introduction

The presence of pharmaceutical compounds (PCs) in water has been a major factor of contamination in recent years. With increasing clinical cases of anxiety and depression, antidepressants stand out as a highly prescribed class [1]. In Brazil, one of the most used PCs is venlafaxine (VNX) [2]. In view of its potential damages to aqueous environments, countries like Switzerland already have venlafaxine on the list of priority compounds for monitoring and disposal before discharge into urban wastewater [3]. This discharge can result

(1) Research Group in Advanced Oxidation Processes, Department of Chemical Engineering, Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, larissapdesouza@usp.br.

from irregular domestic disposal of expired medicines, incomplete absorption followed by physiological elimination, or by direct disposal of pharmaceutical wastewater [4]. The study of the kinetics of oxidation of PCs by reactive photo-induced species is especially important to understand their behavior when exposed to sunlight, which promote their degradation in natural waters [5].

In this context, the objective of this study was to investigate the direct photolysis of VNX and the kinetics of its oxidation by reactive photo-induced species (RPS), i.e., HO•, excited triplet states of chromophoric dissolved organic matter (³CDOM*) and ¹O₂. The direct photolysis quantum yield was determined under simulated sunlight. The second-order rate constants of the reactions between VNX and RPS were assessed by competition kinetics experiments.

Material and Methods

Chemicals

All reactants were of analytical grade. VNX (venlafaxine, C₁₇H₂₇NO₂) was supplied by Campos Manipulação. Methylene blue, acquired from Synth, and furfuryl alcohol (FFA), provided by Sigma-Aldrich, were used in CK experiments to determine the kinetics of oxidation of VNX by ¹O₂. Hydrogen peroxide and para-chlorobenzoic acid (pCBA) were obtained from Synth and Sigma-Aldrich, respectively; and were used in the evaluation of the kinetics of oxidation of VNX by HO• radicals. 4- carboxybenzophenone (CBBP) and 2,4,6-trimethylphenol (TMP) were obtained from Sigma-Aldrich and used to determine the kinetics of oxidation of VNX by ³CDOM*. All the solutions were prepared in ultrapure water (Milli-Q).

Phototransformation experiments under simulated sunlight

All the photodegradation experiments were performed using a solar simulator (PEC-L01, Peccell Inc.) with an air mass 1.5 global filter. The reactions were carried out in 2-mL Pyrex vials of 10-mm irradiated path length with no head space, placed in a water bath kept at 21 °C, positioned 15 cm from the radiation source. The total irradiance provided by the solar simulator at this distance, measured by a spectroradiometer (Luzchem Research, SPR-02 model), was 43 W m⁻² in the wavelength range of 290-800 nm. The experiments were performed in duplicates.

Kinetic of oxidation

The second-order kinetic rate constants between VNX and reactive photo-induced species (RPS), such as singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$), and excited triplet states of chromophoric dissolved organic matter ($^3\text{CDOM}^*$), were determined by the competition kinetics method [6]. In brief, according to this method, VNX competes for RPS ($^1\text{O}_2$, $\text{HO}\cdot$ or $^3\text{CDOM}^*$) with a reference compound (FFA, pCBA, or TMP, respectively), whose reactivity toward the RPS is known. In this study, H_2O_2 (50 mmol L^{-1}), methylene blue ($31.3 \mu\text{mol L}^{-1}$), and 4-carboxybenzophenone (CBBP) ($30.5 \mu\text{mol L}^{-1}$) were used as the sources of $\text{HO}\cdot$, $^1\text{O}_2$, and $^3\text{CDOM}^*$, respectively. para-chlorobenzoic acid (pCBA) ($15.9 \mu\text{mol L}^{-1}$), furfuryl alcohol (FFA) ($9.95 \mu\text{mol L}^{-1}$), and 2,4,6-trimethylphenol (TMP) ($13.8 \mu\text{mol L}^{-1}$) were used as reference compounds for $\text{HO}\cdot$, $^1\text{O}_2$, and $^3\text{CDOM}^*$, respectively. When required, methanol (0.1 mol L^{-1}) was added to quench hydroxyl radicals. All competition kinetic experiments were performed in duplicates.

Analytical methods

VNX and reference compounds (FFA, pCBA and TMP) concentrations were monitored by a HPLC-DAD system, using a C18 column ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$), 70% ACN: 30% H_2O (1% trifluoroacetic acid, TFA) as the mobile phase, at 1.0 mL min^{-1} . The injection volume was $50 \mu\text{L}$, the column temperature was maintained at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, and the wavelength used for VNX detection was 230 nm . This analytical method resulted in retention times of 5.2 min (VNX), 8.3 min (pCBA), 3.9 min (FFA), and 10.4 min (TMP). The limits of detection (LOD) were 1.32 mg L^{-1} (VNX), 1.09 mg L^{-1} (pCBA), 0.43 mg L^{-1} (FFA), and 1.28 mg L^{-1} (TMP); the limits of quantification (LOQ) were 3.97 mg L^{-1} (VNX), 3.29 mg L^{-1} (pCBA), 1.29 mg L^{-1} (FFA), 3.86 mg L^{-1} (TMP).

Results and Discussion

Hydrolysis of VNX

Control experiments showed that no losses of VNX ($[\text{VNX}]_0 = 10.27 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1}$) occurred due to hydrolysis at pH 7 in Milli-Q® water.

Direct photolysis

Figure 1 shows the results for the photolytic degradation of VNX in Milli-Q® water at pH 7 driven by simulated sunlight. In this system, VNX decayed with

specific photolysis rates of $(4.74 \pm 0.18) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.958$). Low degradation rates at neutral pH were obtained after 480 min (Figure 1). This performance may be associated with the low light absorption by VNX above 290 nm (Figure 2). Santoke et al. (2012) investigated the effect of the direct photolysis under sunlight for VNX and found a similar behavior, with practically no degradation of VNX under sunlight irradiation.

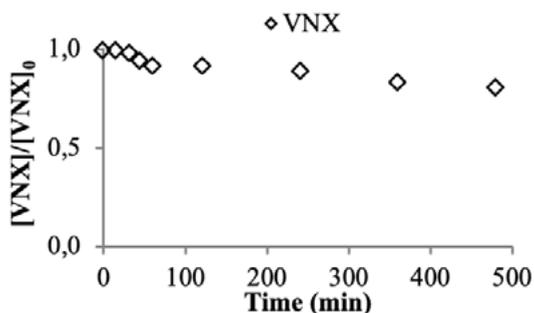


Figure 1. Direct Photolysis of VNX under simulated solar radiation in Milli-Q[®] water. Conditions: $[\text{VNX}]_0 = (10.27 \pm 0.01) \text{ mg L}^{-1}$; pH 7.

From these data, direct photolysis quantum yields (Φ) were calculated following the approach of Schwarzenbach (2003), resulting in:

$$\Phi_{-\text{VNX}} = (1.06 \pm 0.18) \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$$

The value is in great agreement with the direct photolysis quantum yields measured under UV lamps (UVA and UVB) for VNX and similar molecules [9,5]. However, to the best of our knowledge, its photolysis quantum yield under sunlight has not been reported in the literature yet.

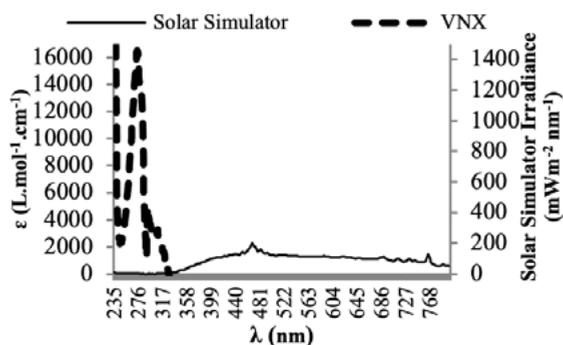


Figure 2. Spectral decadic molar absorption coefficients (ϵ) of VNX in Milli-Q[®] water (left vertical axis) and spectral irradiance of the solar simulator (right vertical axis). Conditions: $[\text{VNX}]_0 = (10.27 \pm 0.01) \text{ mg L}^{-1}$; pH 7.

VNX degradation by RPS

Table 1 shows the second-order kinetic rate constants of VNX with reactive photo-induced species ($\text{HO}\cdot$, $^1\text{O}_2$, $^3\text{CBBP}^*$), obtained through competition kinetics experiments carried out in Milli-Q[®] water at pH 7. Although slightly higher for $k_{\text{VNX},^1\text{O}_2}$, the value of $k_{\text{VNX},\text{OH}\cdot}$ are consistent with previously reported values, such as in Santoke et al. (2012) ($k_{\text{VNX},\text{OH}\cdot} = (8.15 \pm 0.37) \times 10^9$ and $k_{\text{VNX},^1\text{O}_2} = (9.03 \pm 0.04) \times 10^4$). However, some differences between these values are attributed by the variability due to different experimental procedures. Gornik et al. (2021) also observed the values of the same magnitude for the kinetic constants of the antidepressant paroxetine, which corroborates the reliability of our results.

As observed in the present study (Table 1), the reactions with $\text{HO}\cdot$ and $^3\text{CDOM}^*$ should play a more important role in VNX degradation in comparison with $^1\text{O}_2$, since $k_{\text{VNX},^1\text{O}_2}$ is much lower than $k_{\text{VNX},\text{OH}\cdot}$ and $k_{\text{VNX},^3\text{CDOM}^*}$. To the best of our knowledge, this is the first time that the second-order reaction rate constants between VNX and $^3\text{CDOM}^*$ at pH 7, using 4-carboxybenzophenone (CBBP) as CDOM proxy, are reported.

For a better understanding of the environmental persistence in aqueous medium of VNX, the present work intends to indicate the half-life of VNX as a continuation of the study in different environmental conditions through mathematical simulations and to associate these values with the kinetic constants already found.

Table 1. Second-order kinetic rate constants of the reactions between the VNX and reactive photo-induced species ($^1\text{O}_2$, $\text{HO}\cdot$, $^3\text{CBBP}^*$) in Milli-Q[®] water at pH 7.

Antidepressant	$k_{\text{VNX},\text{OH}\cdot} (10^9 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\text{VNX},^1\text{O}_2} (10^7 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\text{VNX},^3\text{CBBP}^*} (10^9 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})^a$
VNX	(6.92 ± 0.37)	(2.09 ± 0.17)	(3.98 ± 0.28)

^a $^3\text{CBBP}^*$ corresponds to the triplet excited state of 4-carboxybenzophenone, used as CDOM proxy.

Conclusions

VNX photodegradation shows slow photolysis rates at neutral pH due to the low light absorption by this molecule above 290 nm. The second-order reaction rate constant $k_{\text{VNX},^1\text{O}_2}$ obtained was slightly higher compared to literature. This difference was related to different experimental procedures. However,

the magnitude of the other results is consistent with the previous literature. The prevailing pathways involved in the sunlight-driven VNX degradation in water are assigned to the reactions with HO• and ³CBBP*. Finally, for a better understanding of the environmental persistence in aqueous medium, mathematical simulations of VNX half-life are required as a continuation of the work.

Acknowledgments

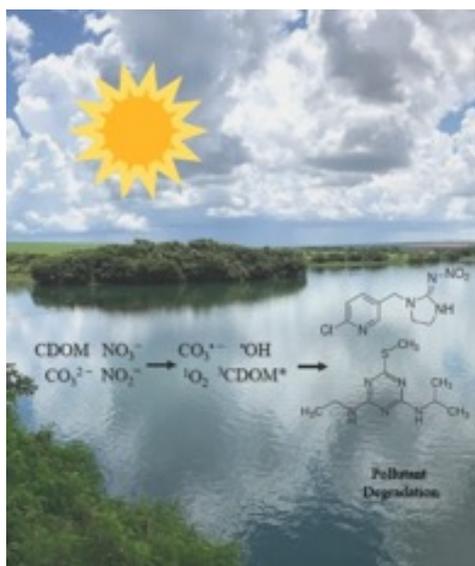
The authors thank the Coordination for the Improvement of Higher Level Personnel (CAPES, Brazil) for the financial support, and the supports of the Sao Paulo Research Foundation (FAPESP grant #2019/24158-9) and the National Council for Scientific and Technological Development – Brazil (CNPq) (grant # 307481/2017-4).

References

- [1] A. Lajeunesse, S.A. Smyth, K. Barclay, S. Sauve, C. Gagnon. *Water Research* 46 (2012) 5600-5612.
- [2] T.O. Silva, A.M. Iguti. *Revista Eletrônica Gestão & Saúde* 1 (2013) 2004-2015.
- [3] S. Giannakis, I. Hendaoui, M. Jovic, D. Grandjean, L.F. Alencastro, H. Girault, C. Pulgarin. *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 492-504.
- [4] Y. Lester, H. Mamane, I. Zucker, D. Avisar. *Water Research* 47 (2013) 4349-4356.
- [5] T. Gornik, L. Carena, T. Kosjek, D. Vione. *Science of the Total Environment* 774 (2021) 145380.
- [6] H. Shemer, C.M. Sharpless, M.S. Elovitz, K.G. Linden. *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 4460-4466.
- [7] H. Santoke, W. Song, W. J. Cooper, B. M. Peake. *Journal of Hazardous Materials* 217-218 (2012) 382-390.
- [8] *Environmental organic chemistry*. Schwarzenbach RP (2nd), Hoboken, Wiley & Sons, 2003.
- [9] B.A. Wols, D.J.H. Harmsen, J. Wanders-Dijk, E.F. Beerendonk, C.H.M. Hofman-Caris. *Water Research* 75 (2015) 11-24.

Environmental Photochemical Fate of Pesticides in Surface Water (Paranapanema river, São Paulo, Brazil)

C. Mendes Rocha¹, A. M. Lastre-Acosta¹, M. Prado Silva Parizi²,
A. C. Silva Costa Teixeira¹.



The knowledge of the persistence of emerging contaminants in the aqueous environment is necessary to assess their impacts. In this study, the photochemical behaviour of two pesticides, imidacloprid (IMD) and ametryne (AMT) was investigated. The second-order reaction rate constants of IMD and AMT with hydroxyl radicals ($\cdot OH$), singlet oxygen (1O_2), and triplet excited states of chromophoric dissolved organic matter (${}^3CDOM^*$) were determined by the kinetic competition method at pH 7. For IMD, the values of $k_{IMD,\cdot OH}$, $k_{IMD,{}^1O_2}$, and $k_{IMD,{}^3CDOM^*}$ ($L mol^{-1} s^{-1}$) were $(3.51$

$\pm 0.06) \times 10^9$, $(4.67 \pm 0.17) \times 10^5$, and $(2.30 \pm 0.26) \times 10^9$, respectively. For AMT, the values of $k_{AMT,\cdot OH}$, $k_{AMT,{}^1O_2}$, and $k_{AMT,{}^3CDOM^*}$ ($L mol^{-1} s^{-1}$) were $(4.97 \pm 0.37) \times 10^9$, $(2.01 \pm 0.63) \times 10^4$, and $(9.26 \pm 0.35) \times 10^8$, respectively. Finally, mathematical simulations were carried out using the APEX model, based on the typical levels of water constituents (NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , TOC) of the Paranapanema river, which indicated that the half-life times of these pesticides vary between 5 and 7 days.

(1) Research Group in Advanced Oxidation Processes (AdOx), Department of Chemical Engineering, University of São Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, tr. 3, 380, São Paulo, SP, Brazil, carolinamr@usp.br.

(2) Energy Engineering Department, São Paulo State University (UNESP), Av. dos Barrageiros, 1881, Rosana, SP, Brazil.

Introduction

Photochemical reactions in the aqueous environment are promoted by solar radiation and by the action of reactive species (RS), and can be divided into direct and indirect photolysis. Direct photolysis depends on the absorption of sunlight by contaminants, whereas in indirect photolysis, pollutants react with RS, such as hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), and triplet excited states of chromophoric dissolved organic matter ($^3\text{CDOM}^*$). These species are generated by the interaction of sunlight with species present in water bodies, such as nitrate, nitrite, humic acids, among others [1,2].

In this context, the aim of this study was to understand the photochemical behaviour of two pesticides imidacloprid (IMD) and ametrine (AMT).

Materials and Methods

Chemicals

Ametrine (AMT, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}$, 100 %) and imidacloprid (IMD, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, 100 %) were purchased from Sigma-Aldrich and were employed as model pesticides of emerging concern. Hydrogen peroxide, methylene blue, furfuryl alcohol (FFA), para-chlorobenzoic acid (pCBA), 4-carboxybenzophenone (CBBP) and 2,4,6-trimethylphenol (TMP) were all of reagent grade purity and purchased from Sigma-Aldrich. All the solutions were prepared using deionized water (18.2 M Ω cm) which was obtained from a Milli-Q Direct-Q system (Millipore).

Photodegradation experiments under simulate solar light

The photodegradation experiments were performed using a solar simulator equipped with a xenon lamp and providing 43 W m $^{-2}$ in the wavelength range 290-800 nm. During the experiments, the samples were placed in 2-mL Pyrex vials with no headspace and exposed to light, and kept in a water bath maintained at 24.5 °C. The radiation source was positioned over the vials at a distance of 15 cm from the liquid surface; the irradiated path length inside the vials was 10 mm. The experiments were performed in duplicates.

Kinetic study

In order to determine the second-order reaction rate constants of the reactions between the pesticides and RS ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ and $^3\text{CDOM}^*$), the kinetic

competition method described by Shemer et al. (2006) [3] was used. In the method, the pollutant of interested competes for RS in a mixture with a reference compound, whose reactivity toward the RS is known. With this aim, hydrogen peroxide, methylene blue and CBBP were used as the sources of $\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ and CDOM respectively. Additionally, pCBA, FFA and TMP were used as reference compounds for $\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, and $^3\text{CDOM}^*$, respectively. All the competition kinetic experiments were performed in duplicates.

Analytical method

A Shimadzu ultra-fast liquid chromatograph (UFLC, LC 20AD), equipped with a UV-visible detector (SPD 20A) and a RP18 column (Super Sphere 100 model, 250 mm \times 4.6 mm; 5 μm) was used to follow the concentration-time profiles of the pesticides, pCBA, FFA and TMP. The conditions used in the analyses were: AMT and IMD (254 nm, acetic acid 1% (v/v) (A) + methanol (B), gradient elution: 50% B (0-3 min); increase to 80% B (3-12 min); 80% B (12-14 min); decrease from 80% to 50% of B (14-18 min); pCBA (234 nm, 50% aqueous acetic acid 1% (v/v) + 50% methanol, isocratic); FFA (219 nm, 70% aqueous acetic acid 1% (v/v) + 30% methanol, isocratic); TMP (220 nm, 50% aqueous acetic acid 1% (v/v) + 50% acetonitrile, isocratic). In all cases, the temperature, injected volume, and mobile phase flow rate were 40 $^\circ\text{C}$, 100 μL , and 1 mL min^{-1} , respectively.

Water sampling

In this work, the Paranapanema river was selected, due to the fact that an increase of more than 400% in the area destined to agriculture occurred in the region where it is located [8]. The samples were collected at three different points of the river (figure 2).



Figure 2. Water sampling points in the Paranapanema river.

The parameters analysed were: pH, temperature, concentration of nitrate, nitrite, carbonate and total organic carbon. The determination of nitrate and nitrite concentrations was performed according to the spectrophotometric method described in the NBR 12620 standard (ABNT, 1992). For this, an Agilent Cary60 UV-Vis spectrophotometer was used, at 525 nm and 466 nm, respectively. In turn, carbonate concentrations were determined using the titration method, according to the NBR 13736 standard (ABNT, 1996). Finally, the total organic carbon (TOC) was determined using a Shimadzu TOC-L equipment.

Mathematical simulations

The simulation of the photochemical degradation of the pesticides was carried out using the APEX model, developed at the University of Torino and available at <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/9> [4]. The seasonal characteristics of the Paranapanema river, determined by monthly monitoring, and the reactivity characteristics of the pesticides, determined experimentally, were considered in the simulations.

Results and Discussion

Pesticide degradation by reactive species

The second-order kinetic rate constants of the pesticides (P) with $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{P},\bullet\text{OH}}$), $^1\text{O}_2$ ($k_{\text{P},^1\text{O}_2}$) and $^3\text{CDOM}^*$ ($k_{\text{P},^3\text{CDOM}^*}$) were determined by using H_2O_2 , methylene blue and CBBP as the RS sources, respectively. The competition kinetics method between P and pCBA for $\bullet\text{OH}$, between P and FFA for $^1\text{O}_2$, and between P and TMP for $^3\text{CDOM}^*$ was employed.

The values of the second-order kinetic rate constants of P with the reactive species ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ and $^3\text{CDOM}^*$), at pH 7 and $[\text{P}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, are presented in Table 1. The values suggest that the attack of both pesticides molecules by hydroxyl radicals is the dominant mechanism during the degradation in water exposed to sunlight.

Table 1. Second order kinetic constants and photolysis quantum yields (Φ) of the pesticides in Milli-Q[®] water at pH 7

$k_{P, \bullet OH}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_{P, IO_2} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{P, 3CDOM^*}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Φ (mol Einstein ⁻¹)
AMT			
$(4.97 \pm 0.37) \times 10^9$	$(2.01 \pm 0.63) \times 10^4$	$(9.26 \pm 0.35) \times 10^8$	1.18×10^{-3}
IMD			
$(3.51 \pm 0.06) \times 10^9$	$(4.67 \pm 0.17) \times 10^5$	$(2.30 \pm 0.26) \times 10^9$	1.23×10^{-2}

Simulation of photochemical environmental persistence

Simulations of the persistence of both pesticides in surface waters were performed using the APEX mathematical model developed at the Department of Chemistry at the University of Torino, implemented in the Octave platform [9]. The simulations are based on the values of the photolysis quantum yield and the reaction rate constants between the pollutants and the reactive species obtained experimentally. The model considers a sunny summer day, corresponding to 10 continuous hours of exposure to 22 W m⁻² irradiance. Additional information include the depth of the water body, which in this work was considered 2.5 m, which corresponds to the average value of the depth of the water bodies in the Paranapanema river region.

According to the simulations, the estimated average half-life time for IMD ($t_{1/2}$) is approximately 7.3 days, while for AMT is about 6 days (Table 2). It can be said that the organic matter content (TOC) appears to be the parameter that interfered most significantly in the values of $t_{1/2}$.

Conclusions

The results showed that hydroxyl radicals were the RS which had more interference on both AMT and IMD degradation, followed by ³CDOM*. These results are important, since based on the experimental data obtained, the photochemical degradation of pesticides in the environmental conditions found in water bodies of different regions can be predicted.

Acknowledgments

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior–Brasil (CAPES)–Finance Code 001 and grant

88887.340964/2019-00. The authors are grateful to the São Paulo Research Foundation (grants # 2019/24158-9 and 2019/00696-1), and to the National Council for Scientific and Technological Development – Brazil (CNPq).

References

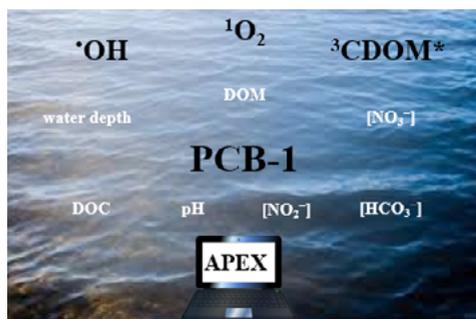
- [1] Organic Chemistry. Wiley & Sons, Inc.. Hoboken, New Jersey, 2003.
- [2] VIONE et al., International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 90 (2010) 260.
- [3] SHEMER et al., Environmental Science & Technology, 40 (2006) 4460.
- [4] VIONE, D. Molecules 25 (2009) 9.

Table 2. Results of the parameters selected for monitoring the Paranapanema river and average half-life times on sunny days.

Sampling point	[CO ₃ ²⁻]	[NO ₂]	[NO ₃]	TOC	pH	<i>t</i> _{1/2} (IMD)	<i>t</i> _{1/2} (AMT)
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)		(days)	(days)
February/2020 (Summer)							
1	37.5 ± 0.5	0.0083 ± 0.0004	0.47 ± 0.14	12.9 ± 0.5	7.59 ± 0.04	7.52	6.41
2	24.0 ± 0.0	0.0091 ± 0.0003	0.98 ± 0.09	9.42 ± 0.02	7.23 ± 0.01	7.48	6.06
3	25.0 ± 1.0	0.0096 ± 0.0001	1.27 ± 0.42	9.51 ± 0.07	7.23 ± 0.01	7.49	6.07
May/2020 (Autumn)							
1	33.0 ± 1.0	0.012 ± 0.0006	1.13 ± 0.10	11.88 ± 1.61	7.93 ± 0.05	7.52	6.31
2	29.0 ± 1.4	0.012 ± 0.0001	0.71 ± 0.03	4.70 ± 0.86	7.45 ± 0.05	6.96	5.48
3	28.0 ± 0.0	0.012 ± 0.0006	1.17 ± 0.00	6.46 ± 1.34	7.44 ± 0.01	7.30	5.72
July/2020 (Winter)							
1	27.0 ± 1.0	0.010 ± 0.0004	0.75 ± 0.08	5.34 ± 0.29	7.75 ± 0.05	7.12	5.58
2	40.0 ± 0.0	0.009 ± 0.0004	0.65 ± 0.03	12.03 ± 0.28	7.51 ± 0.03	7.52	6.32
3	24.0 ± 1.0	0.010 ± 0.0012	0.84 ± 0.04	4.20 ± 0.06	7.52 ± 0.02	6.79	5.41
November/2020 (Spring)							
1	30.0 ± 0.0	0.003 ± 0.0003	0.49 ± 0.00	17.34 ± 0.56	8.36 ± 0.02	7.50	6.78
2	26.0 ± 0.0	0.003 ± 0.0003	0.35 ± 0.12	5.41 ± 0.59	7.61 ± 0.02	7.13	5.58
3	24.0 ± 0.0	0.006 ± 0.0006	0.60 ± 0.23	11.74 ± 0.06	7.56 ± 0.04	7.52	6.29

Environmental Photodegradation of 2-Chlorobiphenyl in Surface Waters

A. M. Lastre-Acosta¹, C. M. Rocha¹, M. A. Mendes²,
A. C. S. C. Teixeira¹, C. A. Oller do Nascimento²



Polychlorobiphenyls (PCB) are a family of persistent organic pollutants and 2-chlorobiphenyl (PCB-1) is one of the simplest PCB. The purpose of this study was to investigate the photochemical behaviour of PCB-1 in aqueous medium under simulated solar irradiation. The rate constants of PCB-1 with reactive photo-induced species (RPS)

(hydroxyl radicals, •OH; singlet oxygen, ¹O₂; and triplet excited state of chromophoric dissolved organic matter, ³CDOM*) were obtained; the effect of the initial pollutant concentration was studied. At last, PCB-1 photodegradation in natural water was modelled by using the APEX mathematical model. The results show that •OH and ³CDOM* are the key species involved in PCB-1 degradation and, according to the mathematical simulations, the values of $t_{1/2}$ vary from 2 to 14 days.

Introduction

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are synthetic organic compounds, highly toxic and resistant to chemical, biological and photolytic degradation, being considered persistent organic pollutants. PCB may contain between one and ten chlorine atoms bond to the biphenyl group, resulting in 209 possible PCB congeners, but only 130 species are found in commercial products. Although the production and use of PCBs has been banned in some industrialized coun-

(1) Research Group in Advanced Oxidation Processes (AdOx), Department of Chemical Engineering, University of São Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, tr. 3, 380, São Paulo, SP, Brazil, arlenlastre@gmail.com

(2) Dempster MS Lab, Department of Chemical Engineering, University of Sao Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, tr. 3, 380, São Paulo, SP, Brazil.

tries, their continued presence in the environment poses considerable hazards. In Brazil, environmental regulations restrict the use of new electrical equipment containing PCBs; nevertheless, their use is still allowed in old electrical equipment, until their replacement by other free PCB devices or until the end of their useful life, thus becoming a source of environmental contamination.

Since polychlorinated biphenyls are poorly soluble in water, the photochemistry of PCB in aqueous medium becomes difficult; therefore, there are few studies in the literature. In this context, the aim of this project is to investigate the degradation of 2-chlorobiphenyl (PCB-1) in surface water, as a result of solar-driven photochemical reactions with reactive photo-induced species (RPS) (hydroxyl radicals, $\bullet\text{OH}$; singlet oxygen, $^1\text{O}_2$; and triplet excited state of chromophoric dissolved organic matter, $^3\text{CDOM}^*$).

Material and Methods

Reagents

2-chlorobiphenyl (PCB-1; $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}$; CAS Number 2051-60-7) (98%, Dr. Ehrenstorfer) was employed as a model persistent organic compound of the class of polychlorinated biphenyls. All the solutions were prepared using Milli-Q water (18.2 M Ω cm), obtained from a Milli-Q[®] Direct-Q system (Merck Millipore). The initial pH of the solutions containing the target pollutant was not modified (natural pH \sim 6.77).

H_2O_2 (Synth) and para-chlorobenzoic acid (pCBA) (Sigma-Aldrich) were used as the source of $\bullet\text{OH}$ radicals and the reference compound, respectively. Methylene blue (Synth), and furfuryl alcohol (FFA) (Sigma-Aldrich) were used as the source of $^1\text{O}_2$ and the reference compound, respectively. Anthraquinone-2-sulfonate (AQ2S) (Sigma-Aldrich) or 4-benzoylbenzoic acid (CBBP) were used as a proxy for CDOM; and 2,4,6-trimethylphenol (TMP) (Sigma-Aldrich) was used as the reference compound. Methanol (HPLC quality) (Panreac) and acetic acid (80% v/v) (Scharlau) were used to prepare the mobile phase for the HPLC system.

Photodegradation experiments

Photodegradation experiments were performed using a solar simulator (Peccel, PEC-L01 model) equipped with a 450-W xenon lamp and an AM 1.5 global filter, providing 43 W m $^{-2}$ in the wavelength range 290-800 nm. The

samples were stored in 2-mL Pyrex vials of 10-mm irradiated path length with no head space, placed in a water bath kept at 25 °C, positioned at 15 cm of the radiation source. The experiments were performed in duplicates.

Kinetic study

The second-order reaction rate constants between PCB-1 and RPS ($k_{\text{PCB-1,OH}^\bullet}$, $k_{\text{PCB-1,}^1\text{O}_2}$, and $k_{\text{PCB-1,}^3\text{CDOM}^*}$) were determined using the competition kinetics method [1]. The concentrations used (Table 1) have been optimized based on previous studies [2].

Table 1. Initial concentrations used in the kinetic competition experiments.

RPS	RPS source	Reference compound
•OH	H ₂ O ₂ (50 mmol L ⁻¹)	pCBA (3 mg L ⁻¹)*
¹ O ₂	Methylene blue (31.3 μmol L ⁻¹)	FFA (2 mg L ⁻¹)*
³ CDOM*	AQ2S (30.5 μmol L ⁻¹) or CBBP (44.2 μmol L ⁻¹)	TMP* (2.5 mg L ⁻¹)*

* Equimolar concentration to that of the target pollutant ([PCB-1]₀ = 18.6 μmol L⁻¹)

Analytical methods

The time evolution of PCB-1, pCBA, FFA, and TMP concentrations were analysed by high-performance liquid chromatography (HPLC), using a Shimadzu (LC20 model) equipment with a UV/Vis diode array detector (SPD20A model). The column was a Wakosil[®] C18 (SGE, 250 mm × 4.6 mm; 5 μm). Temperature, injected volume, and mobile phase flow rate were 40 °C, 100 μL, and 1 mL min⁻¹, respectively.

Simulations using the APEX model

The mathematical simulations of PCB-1 sunlight-driven environmental degradation were carried out with the APEX model (Aqueous Photochemistry of Environmentally Occurring Xenobiotics) [3].

Results and Discussion

Direct photolysis of PCB-1

Figure 1 shows the photolytic degradation of PCB-1 in Milli-Q water. PCB-1 decay was affected by its initial concentration, with specific photolysis rates of $(1.16 \pm 0.43) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0.986$), $(1.08 \pm 0.42) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0.901$) e

$(8.46 \pm 2.81) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0.922$) for PCB-1 initial concentrations of 1.68, 2.69 e 4.01 mg L^{-1} , respectively.

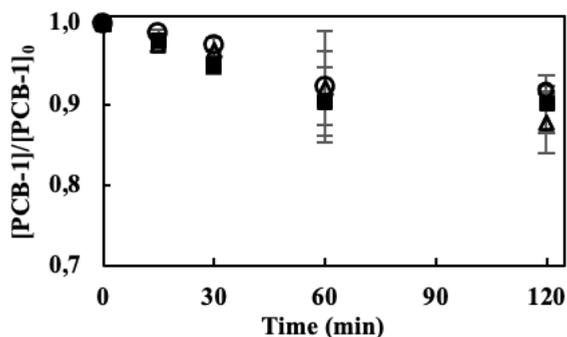


Figure 1. PCB-1 degradation under simulated solar radiation in Milli-Q water for different initial concentrations: (Δ) 1.68, (\blacksquare) 2.69 e (\circ) 4.01 mg L^{-1} .

From this data, together with the molar absorption coefficients ($\epsilon\lambda$), the direct photolysis quantum yield (Φ) was calculated, giving $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$ for $[\text{PCB-1}]_0 = 4 \text{ mg L}^{-1}$. This low value explains the slow degradation of PCB-1 in the absence of reactive species.

PCB-1 degradation by RPS

The values of the second-order kinetic rate constants of PCB-1 with RPS ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, $^3\text{CDOM}^*$), obtained by the competition kinetics method in Milli-Q water are listed in Table 2.

Table 2. Second-order kinetic rate constants of PCB-1 with RPS in Milli-Q water. $[\text{PCB-1}]_0 = 3.43 \pm 0.38 \text{ mg L}^{-1}$.

$k_{\text{PCB-1}, \bullet\text{OH}} (\times 10^9)$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{PCB-1}, ^1\text{O}_2} (\times 10^6)$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{PCB-1}, ^3\text{CDOM}^*}$	
		$k_{\text{PCB-1}, ^3\text{CBBP}^*} (\times 10^9)$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{PCB-1}, ^3\text{AQ2S}^*} (\times 10^9)$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
6.80 ± 0.09	1.13 ± 0.20	2.44 ± 0.04	3.36 ± 0.04

Based on these results, the main pathways involved in the photodegradation of this pollutant in surface waters exposed to solar radiation are the reactions with $\bullet\text{OH}$ and $^3\text{CDOM}^*$ and, to a lesser extent, the reaction with $^1\text{O}_2$.

The value of $k_{\text{PCB-1}, \bullet\text{OH}}$ obtained is in agreement with the value found by [4]. The authors quantified the second-order kinetic rate constant between PCB-1

($[\text{PCB-1}]_0 = 3.76 \text{ mg L}^{-1}$) and $\bullet\text{OH}$ by means of flash photolysis; the value obtained by the authors was $(8.9 \pm 1.2) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The values of $k_{\text{PCB-1,1O}_2}$ and $k_{\text{PCB-1,3CDOM}^*}$ were not found in the scientific literature.

In this work, CBBP and AQ2S were used as CDOM proxies. It is important to highlight that the reactivity of organic pollutants with triplet excited states is greatly affected by the triplet nature. As seen in Table 2, the $k_{\text{PCB-1,3CDOM}^*}$ values obtained experimentally were very close, with $k_{\text{PCB-1,3CPPB}^*}$ slightly lower than $k_{\text{PCB-1,3AQ2S}^*}$. A similar behaviour was reported by [5]. Mathematical simulations of the environmental persistence of PCB-1 were thus performed using $k_{\text{PCB-1,3CPPB}^*}$.

Photochemical modelling

The predicted half-life times ($t_{1/2}$) of PCB-1 as a function of water depth, dissolved organic carbon (DOC), $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{NO}_3^-]$, and $[\text{HCO}_3^-]$, under summertime irradiation conditions at pH 7, were obtained using the APEX model. The results are shown in Table 3. According to the mathematical simulations, the values of $t_{1/2}$ vary from 2 to 14 days. It is important to note that the persistence of PCB-1 in surface waters exposed to sunlight is only slightly influenced by the concentrations of nitrite, nitrate and bicarbonate.

As seen in Table 3, the model predicts a greater influence of the water depth and the concentration of DOC on the persistence of the PCB-1 in natural systems. In fact, the photodegradation of PCB-1 is expected to be faster in shallow water bodies and/or for low DOC levels (Figure 2 and 3).

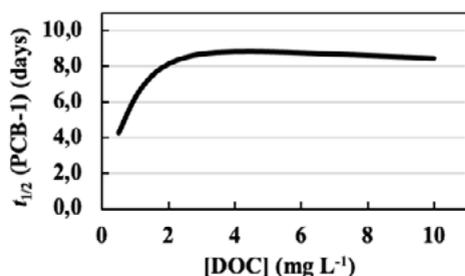


Figure 2. Half-life times of PCB-1 as a function of DOC.

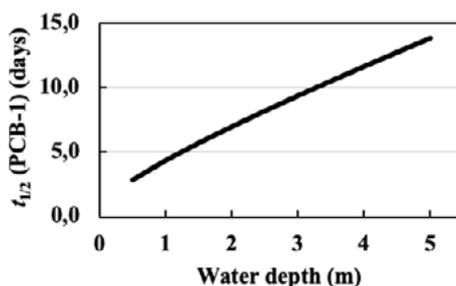


Figure 3. Half-life times of PCB-1 as a function of water depth.

Table 3. Half-life times ($t_{1/2}$) of PCB-1 as a function of water depth, DOC, $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{NO}_3^-]$, and $[\text{HCO}_3^-]$, using the APEX model.

$t_{1/2}$ (PCB-1) (days)				
Variables	Min. depth	Max. depth	Min. DOC	Max. DOC
DOC min.	2.12	6.64		
DOC max.	2.61	13.55		
$[\text{NO}_2^-]$ min.	2.91	13.73	4.55	8.42
$[\text{NO}_2^-]$ max.	2.86	13.88	4.26	8.46
$[\text{NO}_3^-]$ min.	2.89	13.85	4.38	8.45
$[\text{NO}_3^-]$ max.	2.86	13.79	4.11	8.43
$[\text{HCO}_3^-]$ min.	2.87	13.79	4.12	8.43
$[\text{HCO}_3^-]$ max.	2.88	13.85	4.34	8.45

Conclusions

This study investigated the degradation of PCB-1 in water, as a result of solar-driven photochemical reactions with RPS. According to the mathematical simulations, the values of $t_{1/2}$ vary from 2 to 14 days.

Acknowledgments

This work was financially supported by CAPES, Finance Code 001 and post-doc grant #88887.340964/2019-00. The authors are grateful to the National Council for Scientific and Technological Development – Brazil (CNPq) (grant # 307481/2017-4).

References

- [1] H. Shemer, C. M. Sharpless, M. S. Elovitz, K. G. Linden, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 4460.
- [2] M. P. Silva, S. Mostafa, G. McKay, F. L. Rosario-Ortiz, A. C. S. C. Teixeira, *Environmental Engineering Science*, 32 (2015) 730.
- [3] M. Bodrato, D. Vione, *Environmental Science-Processes & Impacts*, 16 (2014) 732.
- [4] L. Huang, W. B. Dong, H. Q. Hou, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 268 (2013) 44.
- [5] L. Carena, C. G. Puscasu, S. Comis, M. Sarakha, *Chemosphere*, 237 (2019) 10.

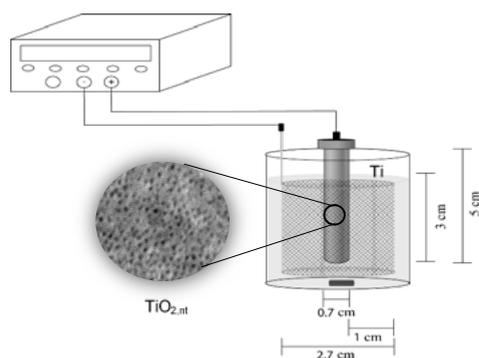


2.5 Procesos Electroquímicos



Electrochemical Degradation of Amoxicillin in Acid Media Using Modified Electrodes with Oxides of Transition Metals

*E. Bustos¹, J. Sh. Barroso¹, F. Espejel¹, J. Manríquez¹,
A. Sandoval¹, M. Cerro².*



One of the most widely used antibiotics is amoxicillin (AMX), which is the most widely used in humans and animals, but it is discharged metabolically due to its indigestibility. Conventional biological and physicochemical methods for removing AMX from water are not enough to mineralize it, only it is concentrated and transferred to produce new residues that require further processing

to remove the new residues. By this reason, in this research, naked and modified surfaces with TiO₂ nanotubes (TiO_{2,nt}) electrophoretically modified with PbO₂, IrO₂, RuO₂ and Ta₂O₅ were used to evaluate their efficiency in the electrochemical degradation of AMX. This pharmaceutical product has been electro-oxidized using IrO₂-Ta₂O₅|Ti and RuO₂-Ta₂O₅|Ti in acid (0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄) and neutral (0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄) media in previous study. In this occasion, the TiO_{2,nt} modified with IrO₂-Ta₂O₅, RuO₂-Ta₂O₅ and PbO₂-Ta₂O₅ are considered to electro-oxidize AMX in acid media (0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄).

Introduction

Amoxicillin (AMX) is found in the classification of antibiotics β -lactams, is the most widely used in humans and animals, can be discharged metabolically due to its indigestibility. AMX mineralization has been reported by different

(1) Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C. Parque Tecnológico Querétaro, 76703, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México, e-bustos@cideteq.mx.

(2) Universidad de las Américas de Puebla, Exhacienda Santa Catarina Mártir, 72810, San Andrés Cholula, Puebla, México.

methods: using TiO_2 activated carbon composites, 50 to 100 % of 50 mg L^{-1} of amoxicillin at pH 3 to 10 was removed with sunlight for 180 min [1]. Using TiO_2 nanotubes ($\text{TiO}_{2,\text{nt}}$) with graphite and adding KBrO_3 a degradation of almost 100 % is achieved [2]. With hybrid processes: ultrafiltration membrane, activated carbon adsorption and ultrasound irradiation in 10 ppm of amoxicillin 99.5 % was removed [3] and adsorption, membrane and ultrasound irradiation for 0.1 mg L^{-1} 99 % was removed [4]. In this research, the $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ modified with $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ and $\text{PbO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ are considered to electro-oxide AMX in acid media (0.1 mol L^{-1} H_2SO_4).

Material and Methods

Ti plates were modified to morphological characterization 3.0 cm in height, 1.0 cm in width and 0.1 cm in thickness. Ti cylinders were also modified to AMX electro-oxidation 0.7 cm in diameter and 5.0 cm in height. The Ti plates and cylinders were modified with PbO_2 (Pb), IrO_2 (Ir), RuO_2 (Ru), Ta_2O_5 (Ta), $\text{PbO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Pb:Ta 30:70), $\text{PbO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Pb:Ta 70:30), $\text{RuO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Ru:Ta 30:70), $\text{RuO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Ru:Ta 70:30), $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Ir:Ta 30:70) and $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Ir:Ta 70:30); these electrodes were modified using $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ at 30 V for 1, 2, 3 and 4 h. In these experiments, a DC-power supply model GP-4303DU was used with at constant stirring rate of 300 rpm considering the $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ over Ti as working electrode, and a Ti plate or mesh as counter-electrode for the Ti plate and cylinder, respectively, considering 1 cm of separation between working and counter-electrode. The morphology of naked and modified electrodes were characterized by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) using a Jeol JSM-6500LV equipment with 15 eV and EDS Bruker XFlash6110 as detector.

Results and Discussion

The naked Ti shows a presence of Ti (69.21 %), O (17.03 %), C (11.24 %) and Si (2.52 %), while the $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ shows different composition of these elements with Ti (close to 30 %), O (close to 70 %), C (between 2 and 6 %) without the presence of Si because the anodization to construct the nanotubes eliminate the silica over the surface of titanium, with the decrease of carbon when increase the anodization time by the possible impurity in the same surface at 1 h (1.97 %), 2 h (6.34 %), 3 h (5.05 %) and 4 h (4.92 %). Additionally, the relation of titanium and oxygen in the EDS of $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ is 1:2, this result validate the

atomic composition of a compacted and disorganized film of TiO_2 nanotubes with 50 nm of diameter approximately, as the SEM micrograph shows (Figure 1). When increase the anodization time just to $\text{TiO}_{2, \text{sb}}$ 4 h, it shows regions without nanotubes, with major dispersion and disorder.

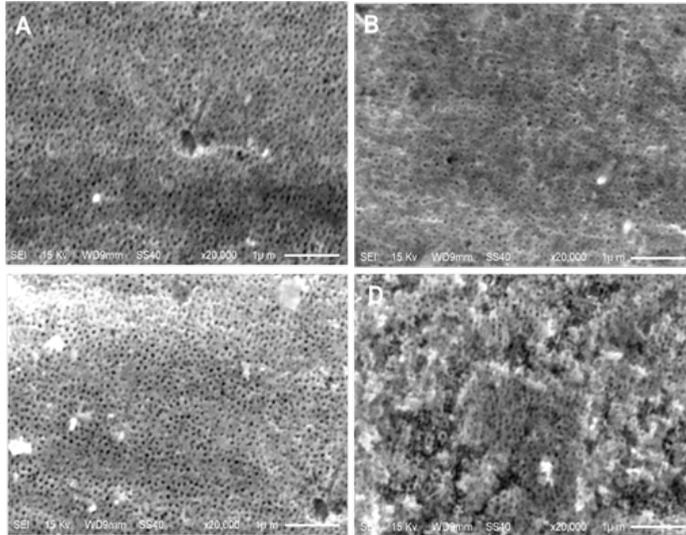


Figure 1. SEM of modified $\text{TiO}_{2, \text{nt}}$ at different anodization times using 10 000 x and 15 eV: 1h (A), 2h (B), 3h (C) and 4h (D).

Figure 2 shows the Raman spectra of naked Ti and $\text{TiO}_{2, \text{nt}}$ at different anodization times, where there are five molecular vibrations with a Raman shift of 142 cm^{-1} , 204 cm^{-1} , 394 cm^{-1} , 514 cm^{-1} and 632 cm^{-1} , which correspond to the vibrational modes of E_{1g} , E_{2g} , B_{1g} , A_{1g} and E_{3g} , respectively [5]; they are characteristic of anatase phase of TiO_2 . Additionally, the picks with a Raman shift of 448 cm^{-1} and 621 cm^{-1} are characteristic of rutile phase of TiO_2 , which are related to E_g , B_g and A_g by symmetric stretching, symmetric flexion and asymmetric flexion, respectively, by the O-Ti-O link [6].

With the SEM (Figure 1), EDX and Raman (Figure 2) is evident the electrochemical anodization to get nanotubular structures with a chemical composition in major proportion of anatase phase and minor presence of rutile phase. Additionally, it is evident that the increase of anodization time is proportional to the increase of the anatase and rutile signals; this result indicate that the anodization time is indifferent between 1, 2 and 3 h like SEM shows (Figure 1) with the same anatase and rutile proportion (Figure 2),

because at time 4 h begins the disorganization of the nanotubular structures of $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$. By these results, the selected anodization time was 1 h to continue the modification of $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ with the different concentration of electrocatalyzers included in this study: Pb, Ir, Ru and Ta.

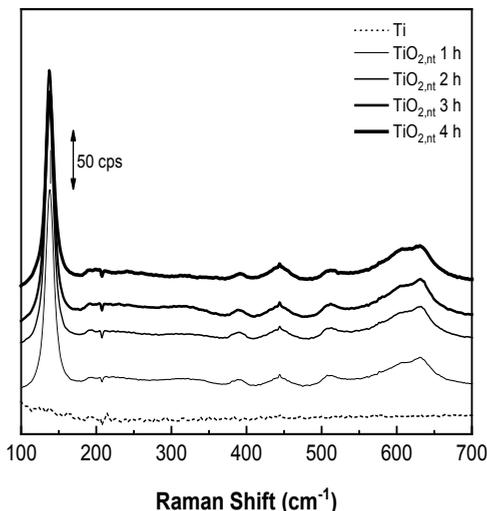


Figure 2. Raman spectra of modified $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ at different anodization times.

In the characterization of the different modified electrodes by the capacitance method [7] to define the electroactive area, the Ru:Ta 50:50 shows the highest electroactive area (13.45 cm^2) and roughness (1.93) \cong Pb (12.97 cm^2 ; 1.86) $>$ Ru:Ta 70:30 (11.98 cm^2 ; 1.72) \cong Ru:Ta 30:70 (11.54 cm^2 ; 1.65) $>$ Ta (11.15 cm^2 ; 1.60) \cong Ir:Ta 70:30 (10.88 cm^2 ; 1.56) $>$ Ru (7.81 cm^2 ; 1.12) \cong Pb:Ta 30:70 (6.58 cm^2 ; 0.94) $>$ Ir:Ta 50:50 (6.25 cm^2 ; 0.90) $>$ Ti (5.00 cm^2 ; 0.72), the other electrodes show less electroactive area than Ti: Ir:Ta 30:70 (4.03 cm^2 ; 0.58) \cong Pb:Ta 70:30 (3.77 cm^2 ; 0.54) \cong Pb:Ta 50:50 (3.71 cm^2 ; 0.53) $>$ $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ (3.12 cm^2 ; 0.45) \cong Ir (2.56 cm^2 ; 0.37). These results show that $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ with the different concentration of electrocatalyzers increase the A_e and R.

The different modified electrodes of Ti_{sd} with the different relations in concentration of electrocatalyzer Ir, Ru and Pb with Ta, where the presence of them generate an heterogeneous electrodeposited film over the $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$. In the case of Ir:Ta showed a coliform electrodeposited in major proportion with the relation $50:50 > 100:0 > 30:70 > 70:30$, which suggest the filling of $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ came out from them, as it has been reported in the literature [8].

The polarization curves of AMX in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ show two characteristics zones related with kinetic control (from 0 to 1 V vs. Ag|AgCl 3M NaCl), and mix control (from 1 to 3 V vs. Ag|AgCl 3M NaCl), the mass transport zone was not defined by the possible effect of the nanotubular structure of $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$, which have different active sites without stabilize a limit density current. After 2 V vs. Ag|AgCl 3M NaCl, there are an important increment in the current density by the electrolysis of water, at the same time, there are oxidant agents which are involve in the electrooxidation of AMX in acid media, as the hydroxyl radicals. With these results, $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ was selected to be sure that electro-oxidation of AMX, where the generation of hydroxyl radicals is develop [9].

Figure 3 shows the removal efficiency of AMX ($\eta\%$) in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ after 15 min of electrolysis. In this comparison, the highest removal efficiency of AMX was showed with Ir:Ta 100:0 (58.86 %) which shows the highest current density in the polarization curve followed by Pb:Ta 30:70 (48.10 %) > Ta (36.87 %) > Pb:Ta 70:30 (35.76 %) > Pb:Ta 50:50 (33.23 %) > Ti (30.67 %) > $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ (26.63 %) > Ru:Ta 70:30 (24.21 %) > Ir:Ta 30:70 (21.36 %) > Pb:Ta 100:0 (14.24 %). In this study, there are some negative efficiencies by the possible effect of matrix, or the production of secondary products of reaction that infer in the analytical method to obtain this data (UV-Vis).

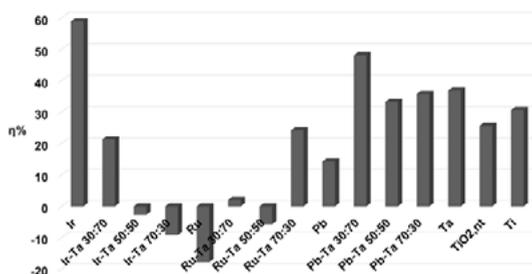


Figure 3. Degradation efficiencies of AMX at 15 min of electrolysis using $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ with and without the different combinations of the electrocatalyzer of Ir, Ru, Pb and Ta.

Conclusions

The results obtained in this study indicated that $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ was constructed after 1h of anodization with 50 nm of diameter approximately of nanotubular structures with the composition of one titanium atom and two oxygen atoms in the main proportion of anatase phase of TiO_2 than rutile phase.

This surface was modified with an heterogeneous electrodeposited film with different concentrations of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ and $\text{PbO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, which increase the electroactive area and roughness than only $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$, where the Ir:Ta showed a coliform electrodeposited, which suggest the filling of $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ came out from them, as it has been reported in the literature, and they showed the biggest potential window in acid conditions with low scan speed, and with high scan speed appeared the electrocatalizers Ru and Ir have a similar electrochemical behavior by their physicochemical characteristics as metallic conductivity and crystalline structure of rutile, though Ru has the hexagonal close-packed (h.c.p.) structure, while Ir is face-centered cubic (f.c.c) structure. During the electrochemical analysis, different redox process were obtained, in the case of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ showed the $\text{Ir}^{+3/+4}$ and $\text{Ir}^{+4/+5}$, in the case of $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ showed the $\text{Ru}^{+3/+4}$ and $\text{Ru}^{+4/+6}$, and in the case of $\text{PbO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ showed the $\text{Pb}^{+2/+3}$ and $\text{Pb}^{+3/+4}$. In order of the polarization curves, $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ was selected to be sure that electro-oxidation of AMX, where the generation of hydroxyl radicals is develop; in this comparison, the highest removal efficiency of AMX was showed with $\text{IrO}_2|\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ 100:0 (58.86 %), followed by $\text{PbO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ (48.10 %), because they show the highest current densities in the polarization curve followed.

Acknowledgments

The authors thank the Mexican Council of Science and Technology (CONACyT) for financial support to develop this research. J. Sh. Barroso thanks CONACyT for their Postgraduate scholarship.

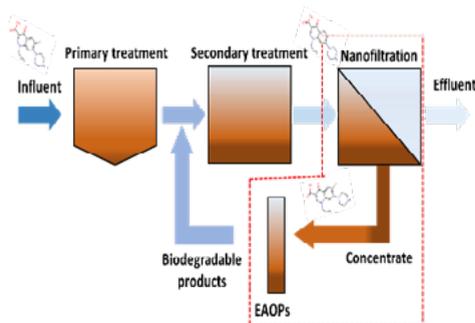
References

- [1] PubChem Search. Bethesda (MD): National Center for Biotechnology Information.
- [2] M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1929.
- [3] M. F. Secondes, V. Naddeo, V. Belgiorno, J. F. Ballesteros, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 342.
- [4] V. Naddeo, M. F. Secondes, L. Borea, S. W. Hasan, J. F. Ballesteros, V. Belgiorno, *Ultrason. Sonochem.* 68 (2020) 105237.

- [5] A. S. González, J. C. Solis-Cortazar, C. A. Pineda-Arellano, E. Ramírez-Morales, A. E. de los Monteros, S. Silva-Martínez, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 5211.
- [6] M. A. Boda, M. A. Shah, *Mater. Res. Express* 4, (2017) 7.
- [7] S. Trasatti, O. Petrii, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 711.
- [8] M. Cerro-Lopez, Y. Meas-Vong, M. A. Méndez-Rojas, C. A. Martínez-Huitle, M. A. Quiroz, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 174.
- [9] I. León, H. Gomes, S. Sepúlveda – Guzmán, J. Cárdenas, F. Rivera, J. Maríquez, E. Bustos, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2020).

Incorporation of anodic oxidation processes as post-treatment of a nanofiltration concentrate

S. W. da Silva¹, A. Giacobbo², D. I. de Souza²,
D. E. Schneider², A. M. Bernardes²,



In this work, anodic oxidation (AO) was proposed to be incorporated as a post-treatment of a nanofiltration (NF) concentrate. For that, NF runs in concentration mode until a volumetric concentration factor of 7.6 were performed, accumulating about 25 mg L^{-1} of NOR. The concentrate was subject to AO using Nb/BDD₂₅₀₀ anode. The results indicated that high

rates of NOR degradation were found at low current densities (j). Nevertheless, the mineralization rate was slower than degradation. This suggests that, first, NOR is rapidly degraded in by-products and carboxylic acids, such as oxalic, acetic, lactic and citric, being later mineralized. The theoretical and experimental NOR decay curves were different and associated to the distinct contribution of the mediated oxidants generated (hydroxyl and sulfate radical, and persulfate anion). Besides, high values of NOR combustion were found at typical mineralization current efficiencies. In this sense, the concentrate problem from NF can be solved by the application of AO. Besides, the concentrate can help to overcome the AO limitations, presenting higher concentration of CEC and salts, and a reduced volume to be treated.

Introduction

Conventional wastewater treatment processes have presented low efficiency in the removal of contaminants of emerging concern (CEC). In fact, depending on the process employed, the CEC concentration in the treated

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, Brazil, salatiel.silva@ufrgs.br.

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, Brazil.

water was higher than in the influent due to desorption processes [1] the aim of this work was to evaluate the presence, removal and environmental relevance of 22 selected pesticides in three different wastewater treatment plants (WWTPs).

The application of nanofiltration (NF) as a tertiary polishing step in wastewater treatment plants (WWTPs), can on the one hand provide high CEC removal, offering a way to provide high quality effluent water. On the other hand, highly concentrated contaminants are simultaneously produced. The disposal of the generated NF concentrate often remains an unsolved question, being frequently disposed into surface waters without any treatment, although studies indicate that the concentration of the contaminants can be 6–7 fold higher than in the original wastewater [2,3].

Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs), applied in the treatment of those concentrates, can be seen as one possible answer to the problem of their disposal into surface water. Besides that, the concentrate from NF can overcome most of EAOPs limitations, due to the higher concentration of CEC and salts, and the reduced volume to be treated [4].

The main goal of the study was to evaluate the application of EAOPs to removal CEC from NF concentrate, avoiding the incorrect disposal in surface waters.

Material and Methods

Based on the best-operating conditions, determined in the previous work of de Souza et al. [5], three runs in concentration mode (collecting the permeate stream in an external vessel and recirculating the retentate stream to the feed tank), until a volumetric concentration factor of 7.6, were performed.

The concentrate produced in the NF tests, which accumulated about 25 mg L⁻¹ of NOR, was used as the feed solution in the EAOP. To these solutions, it was added 7 g L⁻¹ of Na₂SO₄ to act as supporting electrolyte. Thereafter, 1 L of these solution was placed on the double-jacket reservoir, feeding the electrochemical cell at a flow rate of 150 L h⁻¹ with aid of a pump (Flojet, LF111421). The electrochemical cell was equipped with a square Nb/BDD₂₅₀₀ anode and AISI 304 L cathode, both with 0.01 m² and a gap of 0.01 m. The tests were carried out in batch mode, at a constant temperature of 25 °C. Three different current densities of 10, 20, and 30 mA cm⁻² (ICEL PS-5000) were evaluated.

The pH was continuously monitored by a DM-22, Digimed.

The NOR decay and organic acids generations were accomplished by high performance liquid chromatography (HPLC, DIONEX ICS-3000 associated to a Thermo Scientific Ultimate 3000).

The ions generated in NOR oxidation were detected by ionic chromatography (Dionex ICS-3000 DC).

A total organic carbon (TOC) analyzer (TOC-L, Shimadzu) was employed to assess the degree of NOR mineralization using a non-purgeable organic carbon method.

Results and Discussion

The NF concentrate was subjected to an anodic oxidation (AO) at $[\text{NOR}]_0$ of 25 mg L^{-1} , pH 6.5 and $25 \text{ }^\circ\text{C}$ by applying current densities (j) values from 10 to 30 mA cm^{-2} .

Fig. 1.a shows that for all j , the NOR decay was exponential, indicating that the process is under mass transport control. Based on the mass transport coefficient of $6.4 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ redox pair), and the mathematical model displayed in the literature [6], a curve of NOR theoretical decay was constructed. The considerations were that the oxidation reactions will occur only at the anode surface and that the AO are under mass transport control.

It is observed that for $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, the NOR degradation was above the theoretical decay. On the contrary, for $j = 20$ and 30 mA cm^{-2} , the NOR decays were below the theoretical one. This findings can be associated to the NOR oxidation mechanism, which can occur by direct oxidation or via indirect oxidation by hydroxyl and sulfate radical as well as persulfate anion [6]. These sulfate species have a higher lifetime than and can be transport to the bulk solution, increasing the oxidation rate.

In this sense, for the higher j , the NOR degradation was probably more linked to the sulfate species and less by [6].

It is also noted that the rise in j yielded higher NOR removal, but this increment was similar from 20 to 30 mA cm^{-2} . At these conditions, 100% of NOR degradation were found at 15 and 30 min, respectively. A pseudo-first-order kinetic model was fitted to the experimental data according to literature [7],

and the k_{app} values for $j = 20$ and 30 mA cm^{-2} exhibited in the inset graphic confirm this similarity.

Although high NOR degradation rates were found, the mineralization rates were lower (Fig. 1b).

These results suggest that in a first stage NOR was rapid degraded into by-products and carboxylic acids, and just after that mineralization starts.

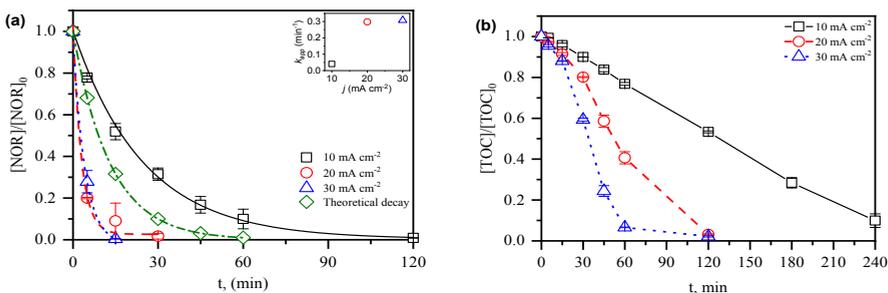


Figure 1. Effect of current density on normalized NOR (a) removal and (b) mineralization as a function of time. Inset graphic is the estimated apparent kinetic constant k_{app} (min $^{-1}$).

The carboxylic acids analysis shows that for all j tested, the most produced carboxylic acid was the two carbons oxalic, following by the two carbons acetic acids, 3 carbons lactic acids and lower detection of the six carbons citric acid. A study conducted by Coledam et al. [8], also found great generation of oxalic acid in NOR oxidation.

Fig. 2.a brings the extent of conversion of the removed NOR molecules to carbon dioxide. It is possible to observe that for $j = 20$ and 30 mA cm^{-2} all organic load is removed after 120 min of AO. Only when the j is equal to 10 mA cm^{-2} total NOR conversion was not achieved. However, at this condition, 90% of NOR was converted into carbon dioxide. These results confirm the high mineralization power of AO process, since practically all the removed NOR was converted to carbon dioxide and water inorganic ions.

It can be observed in Fig. 2b that for all j , the higher MCE found was in the firsts 60 min of AO process. On the one hand, for 20 and 30 mA cm^{-2} , the MCE decrease after 60 min due to the occurrence of parasitic reactions. On the other hand, almost constant MCE values with time for the $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ was found, indicating that the by-products formed are mineralized at similar rate during the AO process.

Fig. 2c shows the specific energy consumption to remove TOC. As demonstrated, in the first AO minutes, high NOR oxidation occurs without mineralization, as consequence high energy consumption was found. After 30 min of AO the Es consumption decrease for all j applied, until values near to $15 \text{ kW h (kg TOC)}^{-1}$ were found.

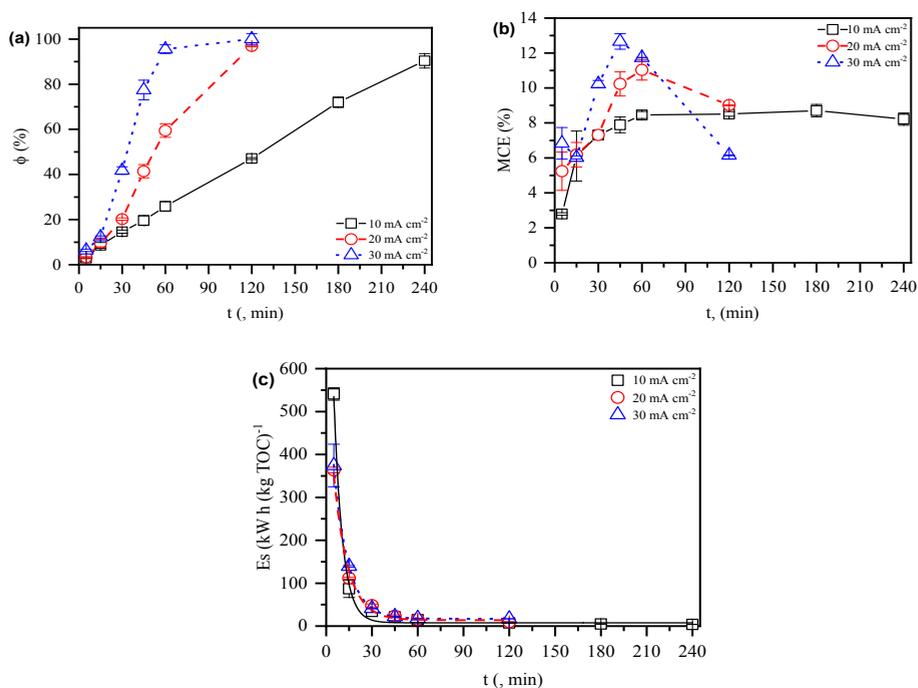


Figure 2. Effect of current density on (a) NOR combustion, (b) mineralization current efficiency and (c) specific energy consumption.

Conclusions

The mineralization of NOR using anodic oxidation was successfully attained with Nb/BDD₂₅₀₀ anode at low current densities, as the system is controlled by mass transport.

The experimental and theoretical decay curves for the NOR removal were different, probably due to the distinct contribution of the mediated oxidants generated at the Nb/BDD₂₅₀₀.

Furthermore, high values of the extent of NOR combustion was found, independently of the j applied.

Finally, the synergisms of both processes (NF and AO) may bring to the present day the solution to the concentrate problem from NF and help to overcome limitations, due to the higher concentration of CEC and salts, and the reduced volume to be treated.

Acknowledgments

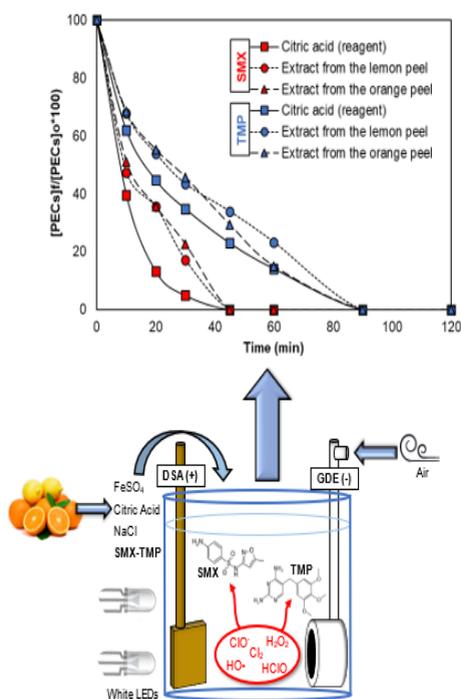
The authors would like to acknowledge the financial support of CAPES, CNPq, FAPERGS and FINEP.

References

- [1] M. Köck-Schulmeyer, M. Villagrasa, M. López de Alda, R. Céspedes-Sánchez, F. Ventura, D. Barceló, *Sci. Total Environ.* 458–460 (2013) 466–476.
- [2] A. Pérez-González, A.M. Urriaga, R. Ibáñez, I. Ortiz, *Water Res.* 46 (2012) 267–283.
- [3] D.L. Oatley-Radcliffe, M. Walters, T.J. Ainscough, P.M. Williams, A.W. Mohammad, N. Hilal, *J. Water Process Eng.* 19 (2017) 164–171.
- [4] S.W. da Silva, J.B. Welter, L.L. Albornoz, A.N.A. Heberle, J.Z. Ferreira, A.M. Bernardes, *Curr. Pollut. Reports.* (2021).
- [5] D.I. De Souza, E.M. Dottein, A. Giacobbo, M.A. Siqueira Rodrigues, M.N. De Pinho, A.M. Bernardes, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 6147–6153.
- [6] S.W. da Silva, E.M.O. Navarro, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, *Chemosphere.* 210 (2018) 615–623.
- [7] F.C. Moreira, J. Soler, A. Fonseca, I. Saraiva, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, *Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016) 161–171.
- [8] D.A.C. Coledam, J.M. Aquino, B.F. Silva, A.J. Silva, R.C. Rocha-Filho, *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 856–864.

Degradación Simultánea de Sulfametoxazol y Trimetoprim mediante un Proceso Fotoelectro-Fenton sin Modificar pH Utilizando una Fuente Natural de Ácido Cítrico: Estudios de Biodegradabilidad, Ecotoxicidad y Actividad Antibacteriana

C.A. Delgado-Vargas ^{1,*}, P.A. Espinosa-Barrera ¹,
D. Martínez-Pachón ¹, A. Moncayo-Lasso ¹.



El sulfametoxazol (SMX) y el trimetoprim (TMP) son antibióticos que se han detectado en las aguas residuales en concentraciones relativamente altas, lo que puede conducir a la proliferación de bacterias resistentes en el medio ambiente, implicando un riesgo para la salud de los seres humanos. En este trabajo se estudió la capacidad del sistema FEF para la eliminación simultánea de SMX y TMP, usando ácido cítrico extraído de fuentes naturales (cascas de naranja y limón), como alternativa para la reutilización de residuos orgánicos. Los resultados mostraron una degradación total de SMX a los 45 min y TMP a los 90 min de tratamiento. Adicionalmente, se observó la pérdida de actividad antibacteriana a los 30 min de degradación,

así como una mayor biodegradabilidad y menor toxicidad en las soluciones tratadas con el sistema FEF. Entonces, el sistema FEF tiene un gran potencial para la eliminación de fármacos y las posibles consecuencias que pueden tener sobre el medio ambiente.

(1) Universidad Antonio Nariño, Cra 3 Este # 47 A-15, Bogotá D.C, Colombia,

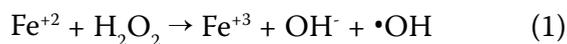
*cdelgado00@uan.edu.co

Introducción

Los contaminantes de preocupación emergente (CPEs) no son nuevos en el medio ambiente, pero si es nueva la preocupación por su amplia dispersión y consecuencias en los ecosistemas, incluso en concentraciones de $\mu\text{g/L}$ [1]. Entre los CPEs es importante destacar los compuestos farmacéuticos, como los antibióticos, porque se suelen usar en la eliminación de microorganismos patógenos para mantener la salud humana y animal, lo que implica que se incrementa la producción y consumo de antibióticos [2].

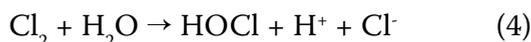
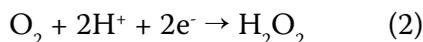
Los antibióticos como el sulfametoxazol (SMX) y el trimetoprim (TMP) son los más recetados para los seres humanos [2], ya que actúan de forma sinérgica bloqueando los pasos sucesivos del metabolismo del folato en las bacterias, que es necesario para la producción de proteínas de la pared celular y bases nitrogenadas para el ADN [3]. El alto consumo de SMX/TMP genera que se encuentren en los efluentes de aguas residuales en diversas plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) a nivel mundial. Por ejemplo, en el efluente de la PTAR “el Salitre” (Bogotá D.C) se detectó una concentración de $0.65 \mu\text{g/L}$ para SMX y $0.34 \mu\text{g/L}$ para TMP, sin demostrar remoción por parte de la PTAR, lo que confirma que los tratamientos de las PTAR no son eficaces para eliminar los CPEs [4].

Estudios como los mencionados anteriormente ilustran la difícil eliminación de los CPEs por los tratamientos convencionales y, a su vez, fomentan estudios que evalúen la aplicación de tratamientos terciarios que generalmente han demostrado la degradación completa de los CPEs en tiempos relativamente cortos. Los tratamientos terciarios incluyen procesos avanzados de oxidación (PAOx), y entre estos, se incluyen los relacionados con la reacción de Fenton [5]. La reacción Fenton ocurre entre el hierro ferroso y el peróxido de hidrógeno (Ec. 1), generando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales pueden oxidar los CPEs, principalmente por adición electrofílica a dobles enlaces, conduciendo a la completa degradación y mineralización [5-6].

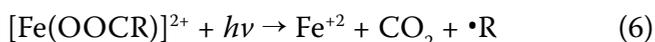


La combinación de la reacción de Fenton con una celda electroquímica se conoce como sistema Electro-Fenton (EF), donde se puede usar un cátodo de difusión de gas (GDE) para electrogenerar el peróxido de hidrógeno (Ec. 2) necesario para la reacción de Fenton. Por otro lado, cuando se utiliza un

ánodo dimensionalmente estable (DSA), se obtiene la producción de especies cloradas como Cl_2 , HClO y ClO^- (Ec. 3-5) [3, 5], que también pueden oxidar contaminantes orgánicos.



El sistema EF se puede mejorar cuando se irradia con luz UV-Vis, convirtiéndose en un sistema Fotoelectro-Fenton (FEF). El problema clásico de estos sistemas es la necesidad de utilizar valores de pH bajos (cerca de 3.0) para evitar la precipitación del hierro. El uso de ácidos orgánicos se ha establecido como una alternativa interesante para solucionar este problema, ya que puede actuar acomplejando el hierro en su estado férrico a valores de pH casi neutros. Cuando el complejo se rompe por la acción de la luz, el hierro se reduce en el estado ferroso (Ec. 6) y, por lo tanto, puede estar disponible para la reacción de Fenton [5]. Entre los ácidos orgánicos, se puede destacar el ácido cítrico, ya que se puede extraer de fuentes naturales como las cáscaras de naranja o limón, aumentando la posibilidad de reusar residuos orgánicos, ampliamente desechados en la industria cítrica colombiana [6].



En este trabajo, se evaluó la degradación simultánea de los antibióticos SMX y TMP mediante el proceso FEF utilizando un ánodo DSA, un cátodo GDE, bajo radiación LED en presencia de ácido cítrico. Se utilizó y evaluó el ácido cítrico extraído de diferentes fuentes naturales (cáscara de naranja y limón). La eficiencia del proceso se evaluó en términos de: I) Degradación y mineralización de contaminantes, II) Disminución de la actividad antibacteriana (AA) y III) Biodegradabilidad y toxicidad de las soluciones tratadas.

Materiales y Métodos

Sistemas electrolíticos:

El reactor utilizado consistió en una celda de vidrio de 250 mL sin división, como se describe en trabajos anteriores [5]. El reactor se llenó con 200 mL

de una solución de 2.96×10^{-4} mol/L de SMX y 2.58×10^{-4} mol/L de TMP. Se añadió cloruro de sodio a 0.050 mol/L como electrolito de soporte, 3.0×10^{-5} mol/L de Fe^{2+} y 3.0×10^{-5} mol/L de ácido cítrico. Se utilizó un cátodo GDE de 2 cm^2 y un ánodo DSA de 2.89 cm^2 (con centro de Ti/IrO_2 dopado con SnO_2). La solución se irradió con luz LED blanca (Reino Unido; 3,8 W) alrededor de la celda.

Extracción de ácido cítrico de fuentes naturales:

El procedimiento se basó en un protocolo ya registrado, con modificaciones [6]. Se utilizaron frutas comerciales como naranja (*Navel orange*) y limón (*Subtle lemon*). Las infusiones de la cáscara se utilizaron como fuentes naturales de ácido cítrico, se secaron a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, luego se maceraron, pesando 2 g del material seco y mezclaron con 40 mL de agua hirviendo durante 5 minutos. En las degradaciones se utilizó el sobrenadante de la infusión.

Equipos y condiciones cromatográficas:

Se utilizó un HPLC Shimadzu LC-20AT equipado con una columna C18 (Waters Spherisil ODS2, 250 mm x 4,6 mm de DI, 5 μm). La fase móvil estaba compuesta por un buffer fosfato (pH 3.5, 0.01 mol/L)/acetonitrilo (50/50 v/v) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en condiciones isocráticas. La mezcla se bombeó a un caudal de 1.0 mL/min, la detección se ajustó a 270 nm para SMX y 204 nm para TMP.

Análisis de actividad antibacteriana (AA):

Se analizó determinando la zona de inhibición con la prueba de difusión en agar, utilizando *E. coli* ATCC 25922 como microorganismo indicador. Se siguió el método de Kirby-Bauer descrito en otros trabajos [7], se sembraron 30 μL de las soluciones (en diferentes tiempos de degradación) en sensidiscos.

Análisis de biodegradabilidad con lodos activados:

El análisis de biodegradabilidad se realizó en un período de 12 días, utilizando microorganismos aerobios de la purga de una planta procesadora de plásticos en Bogotá D.C, con soluciones tratadas y sin tratar (2.96×10^{-4} mol/L de SMX y 2.58×10^{-4} mol/L de TMP), se utilizó glucosa como control positivo.

Análisis de toxicidad con bioensayo de *Daphnia magna*:

Se utilizó la metodología estándar descrita en la norma ISO 6341 [8], basada en el uso de *D. magna* en agua reconstituida. El ensayo se realizó con 10 individuos en cada solución a evaluar, a las 48 h se comprobó la movilidad de estos, obteniendo el porcentaje de inhibición (48 h). Se utilizó dicromato de potasio como control positivo.

Resultados y Discusión

Efecto del ácido cítrico de fuentes naturales sobre la degradación de SMX-TMP mediante el sistema FEF

En el estudio de la capacidad del ácido cítrico extraído de fuentes naturales (extracto de cascara de naranja y de limón) para la degradación de SMX y TMP mediante el sistema FEF, se observó una eficiencia similar en las degradaciones al agregar los extractos de productos naturales al sistema, en comparación con la obtenida cuando se agregó el reactivo grado analítico. En los tres casos, SMX se degradó completamente a los 45 min y TMP a los 90 min de tratamiento. Adicionalmente, los excipientes que posiblemente permanecieron en la extracción acuosa no generaron una competencia significativa por los oxidantes generados [6]. Estos resultados indican que el uso de ácido cítrico extraído de la cáscara de naranja y limón es una alternativa interesante para potenciar los procesos FEF en la eliminación eficiente de los CPEs [5-6].

Evolución del AA de SMX-TMP durante su degradación

En el caso de la degradación de antibióticos, es importante determinar el AA residual, porque en algunos casos la molécula inicial puede degradarse, pero los productos de degradación (PDs) aún pueden generar AA [7, 10]. Como se ve en la Figura 1, la actividad antibacteriana se eliminó a los 30 min de tratamiento, con un porcentaje de degradación del 65% para SMX y del 70% para TMP. Como la evolución de la AA puede estar relacionada con transformaciones de los antibióticos, la eliminación más rápida de la actividad antibacteriana está relacionada con la pérdida de la relación 1:5 de los dos medicamentos, que en el caso de la concentración mínima inhibitoria (MIC) de la cepa ATCC 25922, es 2:38 µg/mL de TMP: SMX [9].

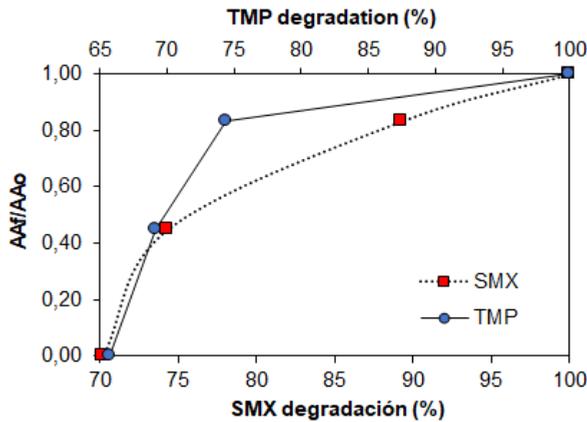


Figura 1. Evolución de la actividad antibacteriana (AA) durante el tratamiento con el sistema FEF.

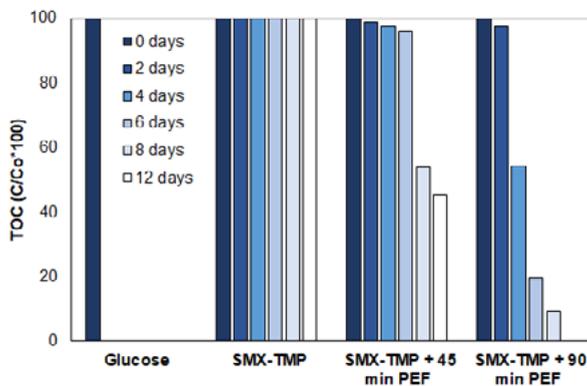


Figura 2. Ensayo de biodegradabilidad utilizando un Zahn Wellens modificado de las soluciones tratadas por el proceso FEF y sin tratar.

Biodegradabilidad de SMX-TMP y sus PDs

La Figura 2 muestra que, para las soluciones no tratadas, el carbono orgánico total (COT) inicial no se elimina por completo, incluso después de 12 días de tratamiento biológico. Estos datos son consistentes con los reportados con respecto a la biodegradabilidad baja o casi nula de SMX y TMP, lo que posiblemente afecta la biomasa de lodos activados, reflejándose en una disminución de la respirometría [10]. La aplicación del proceso FEF por 45 minutos, aumenta la biodegradabilidad de las soluciones de SMX-TMP, alcanzando porcentajes de remoción de COT de ~55%, después de 12 días, confirmando la naturaleza biodegradable de las soluciones tratadas. Las soluciones de SMX-TMP

tratadas durante 90 min, se pueden mineralizar fácilmente mediante el uso de lodos activados, con un 100% de COT inicial eliminado después de 12 días. En un sistema combinado de este tipo, el proceso FEF transforma el SMX y el TMP, que son compuestos recalcitrantes, en compuestos biodegradables que podrían dejarse en el medio ambiente sin consecuencias. Luego, con un sistema biológico adaptado y optimizado, la mineralización de los CPEs se produciría dentro del tiempo de residencia de los procesos biológicos convencionales (menos de 12 h) [5, 7, 10].

Toxicidad de SMX-TMP y sus PDs mediante pruebas con *Daphnia magna*

La Tabla 1 muestra la inhibición de *D. magna* por contacto directo con las soluciones tratadas y sin tratar de SMX-TMP. Esta prueba se basa en cuánto afecta un contaminante a la movilidad de la *D. magna*, ya que implica una inhibición directa en la supervivencia de los individuos. La inhibición a las 48 h fue del 40% para la solución sin tratar, las soluciones tratadas durante 45 y 90 min con el proceso FEF, se visualizó una completa eliminación de la inhibición generada por los compuestos iniciales, evidenciada por la supervivencia de los 10 individuos de *D. magna*. Esto podría confirmar una baja naturaleza ecotoxicológica de las soluciones tratadas con el proceso FEF, ya que al eliminar la molécula inicial (SMX y TMP) existen PDs con niveles ecotoxicológicos bajos o nulos, entonces no implicarían consecuencias graves para los organismos acuáticos, como se muestra en este estudio específicamente con *Daphnia magna* [8,10].

Table 1. Porcentaje de inhibición (48 h) de la prueba de toxicidad de soluciones SMX-TMP tratadas por el sistema FEF y no tratadas.

Solución evaluada	Porcentaje de inhibición (48 h)
1. Solución inicial no tratada	40
2. Solución inicial tratada por el sistema PEF durante 45 min	0
3. Solución inicial tratada por el sistema PEF durante 90 min.	0

* La solución inicial contiene [SMX]₀: 2.96x10⁻⁴ mol/L and [TMP]₀: 2.58x10⁻⁴ mol/L.

Conclusiones

El sistema FEF irradiado con LED y en presencia de ácido cítrico demuestra ser adecuado para la degradación eficiente de los antibióticos SMX y TMP, aún más cuando el ácido cítrico es extraído de fuentes naturales como desechos orgánicos (cascaras de naranja y limón), demostrando que la carga adicional de materia orgánica no genera competencia por los oxidantes generados durante el tratamiento. El gran potencial en el uso del sistema FEF para degradar SMX y TMP, se demuestra en la formación de PDs sin actividad antibacteriana, resultado visualizado en la pérdida de la actividad antibacteriana (AA) a los 30 min de tratamiento, específicamente por la ruptura del principio activo por acción de los oxidantes generados, y la pérdida de la relación 1:5 (TMP:SMX), la cual es necesaria para realizar su función como antibióticos. De manera similar, se visualizó la posible formación de PDs de carácter más biodegradable, y a su vez menos tóxicos, como se ilustra en la prueba de Zahn Wellens modificada, debido a que se eliminó completamente el COT en las soluciones de SMX-TMP tratadas durante 90 min con el proceso FEF, y se obtuvo la supervivencia de todos los individuos en el bioensayo con *Daphnia magna*, demostrando una nula inhibición por parte de los PDs, mitigando en sí, la preocupación por las consecuencias que normalmente pueden generar la presencia de estos CPEs y sus PDs en el medio ambiente.

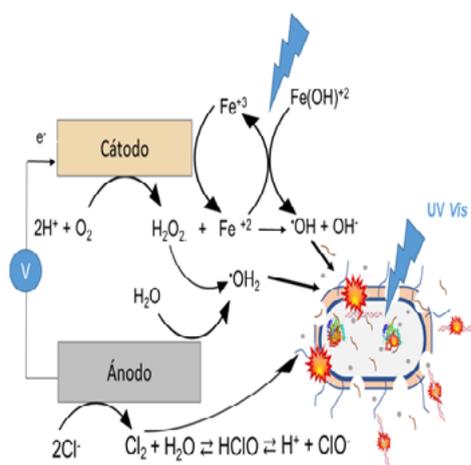
Referencias

- [1] Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+limpia*, 7(2).
- [2] Khetan, S. K., & Collins, T. J. (2007). Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chemical reviews*, 107(6), 2319-2364.
- [3] Murillo-Sierra, J. C., Sirés, I., Brillas, E., Ruiz-Ruiz, E. J., & Hernández-Ramírez, A. (2018). Advanced oxidation of real sulfamethoxazole+trimethoprim formulations using different anodes and electrolytes. *Chemosphere*, 192, 225-233.
- [4] Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L. P., ... & Hernández, F. An investigation into the occu-

- rence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of The Total Environment*. 2018; 642: 842-853.
- [5] Martínez-Pachón, D., Ibáñez, M., Hernández, F., Torres-Palma, R. A., & Moncayo-Lasso, A. (2018). Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 7302-7311.
- [6] Villegas-Guzman, P., Giannakis, S., Torres-Palma, R. A., & Pulgarin, C. (2017). Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 219-227.
- [7] Serna-Galvis, E. A., Isaza-Pineda, L., Moncayo-Lasso, A., Hernández, F., Ibáñez, M., & Torres-Palma, R. A. (2019). Comparative degradation of two highly consumed antihypertensives in water by sonochemical process. Determination of the reaction zone, primary degradation products and theoretical calculations on the oxidative process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 104635.
- [8] Khan, A. H., Kim, J., Sumarah, M., Macfie, S. M., & Ray, M. B. (2017). Toxicity reduction and improved biodegradability of benzalkonium chlorides by ozone/hydrogen peroxide advanced oxidation process. *Separation and Purification Technology*, 185, 72-82.
- [9] De, R. D. E. A. T., & Continua, M. (2016). Guía técnica gtc colombiana 264.
- [10] Sági, G., Bezsényi, A., Kovács, K., Klátyik, S., Darvas, B., Székács, A., ... & Wojnárovits, L. (2018). Radiolysis of sulfonamide antibiotics in aqueous solution: Degradation efficiency and assessment of antibacterial activity, toxicity and biodegradability of products. *Science of the Total Environment*, 622, 1009-1015.

Efecto de un Sistema Foto-Electro-Fenton Sobre la Abundancia Microbiana y genes de resistencia en una Muestra del Efluente de la PTAR-Salitre Bogotá

R.A. Echeverry-Gallego¹, D. Martínez-Pachón¹, A. Moncayo-Lasso¹.



El tratamiento de aguas residuales provenientes de la PTAR-El Salitre Bogotá-Colombia se realizó mediante el proceso foto-electro-fenton (PEF). El proceso de PEF se llevó a cabo en modo discontinuo; en una celda sin división abierta de 200 cm³ utilizando un sistema de ánodo dimensionalmente estable (DSA) / cátodo de difusión de aire de fieltro de carbono (GDE) en presencia de luz UV-A (368 nm) a 3,0 pH. Se utilizó una densidad de corriente de 6,92 mA / cm². En estas

condiciones, se realizó extracción de ADN y posterior secuenciación metagenómica Whole metagenome shotgun (WGS). Los resultados obtenidos muestran que los procesos avanzados de oxidación electroquímica (PAOs) pueden, potencialmente, ser utilizados como tratamiento complementario a los procesos tradicionales de depuración de agua con el fin de reducir los riesgos químicos y biológicos, ya que, como se ha demostrado, también se eliminan compuestos orgánicos.

Introducción

El aumento de la densidad de población humana y las prácticas agrícolas intensivas de producción aumentan la carga microbiana que se vierte a las fuentes de agua, haciéndola inadecuada para el consumo humano o para su

(1) Universidad Antonio Nariño, Cra 3 este # 47a-15, Bogotá, Colombia, Recheverry42@uan.edu.co

reutilización en sistemas de riego. Los informes actuales sobre poblaciones bacterianas en las PTAR se han realizado en diferentes partes del mundo, con especial interés en la presencia de bacterias resistentes a antibióticos (BRA) y genes de resistencia a antibióticos (ARGs) por el impacto que tiene en la salud pública y su efecto en el medio ambiente [1-3].

La eliminación de desechos hospitalarios y también de medicamentos, ha propiciado la presencia de antibióticos en el río Bogotá [4], los cuales pueden alcanzar concentraciones de hasta 34 $\mu\text{g/L}$ [5]. Además las bacterias que se encuentran en presencia de estos antibióticos a pesar de su baja concentración, pueden desarrollar resistencia a los antibióticos.

Para eliminar los microorganismos presentes en las aguas residuales se ha experimentado con métodos complementarios a los fisicoquímicos convencionales que se llevan a cabo en las PTAR, como los que involucran procesos avanzados de oxidación, demostrando ser eficientes a escala de laboratorio [6-8].

En este trabajo, se utilizó la secuenciación metagenómica WGS, con el fin de determinar el efecto del sistema FEF en la diversidad microbiana y determinar la abundancia de genes de resistencia antes y después del tratamiento.

Materiales y Métodos

La concentración bacteriana (en unidades formadoras de colonias UFC/ml) se determinó mediante cultivo en placas de agar nutritivo (NA) en un tiempo de incubación de 24h a 30°C y las UFC cultivables se contaron manualmente. Cada experimento se repitió por triplicado. Después de este período, se contaron manualmente las colonias obteniendo resultado en UFC/mL.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un reactor abierto no dividido a temperatura ambiente el cual se llenó con 200 mL de aguas residuales del efluente de la PTAR-Salitre Bogotá, a pH 3.0. El reactor estaba equipado con un cátodo GDE y un ánodo DSA (Ti / IrO₂ dopado con SnO₂). Los electrodos están ubicados en el centro del reactor a una distancia de 2,0 cm y este sistema se hizo funcionar a corriente constante y se evaluó a 6,92 mA / cm². La celda electroquímica se burbujeó con aire obtenido de un compresor para saturar la solución con oxígeno y asegurar su presencia durante el proceso. Esta solución contiene cloruro de sodio 50 mM como electrolito de soporte e iones Fe²⁺ + 0.018 mM.

Para realizar la extracción de ADN se tomaron 10 mL de la muestra antes del tratamiento y 200 mL después de transcurridos 60 minutos del tratamiento. Cada una de las muestras se pasaron a través de filtros de poliamida con tamaño de poro 0.22 μm (GE Healthcare Life Sciences Whatman™). Con la fracción retenida en el filtro se realizó la extracción de ADN, mediante el kit de extracción de ADN metagenómico ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep kit (ZYMO RESEARCH) y se siguió el protocolo sugerido por el fabricante. La concentración del ADN se midió mediante nanoespectrofotometría utilizando con NanoDrop™ (Thermo scientific™) luego, la integridad del ADN se determinó mediante electroforesis en gel de agarosa al 0,8-1,0% y se visualizó usando Bromuro de etidio, el ADN extraído se almacenó a -20°C para su posterior uso.

La secuenciación metagenómica fue realizada por LC Sciences y el análisis bioinformático se realizó utilizando los programas IDBA-UD, MetaPhlAn, GraPhlAn y ARIBA.

Resultados y Discusión

El número de microorganismos cultivables en agar nutritivo encontrados en las muestras sin tratamiento fue de 10^7 UFC/mL, además la secuenciación metagenómica evidenció la composición microbiana de la muestra. correspondía, en rango taxonómico (RT); Bacteria 93.8% del total de microorganismos, virus el 5.83% y un 0.35% correspondía solamente a las arqueas. Dentro de estos reinos se encuentran ubicados en RT el filo proteobacteria (60.8%), siendo el más abundante, y perteneciente a este las clases; betaproteobacteria (2.86%), gammaproteobacteria (32.7%), epsilonproteobacteria (25.9%). Las clases; clostridia (10.49%), *actinobacteria* (5.09%), bacteroidia (9.49%), y otras clases no anotadas pertenecen a los filo: firmicutes, actinobacteria y bacteroidetes, etc. (14.4%) (Fig. 1).

En los RT inferiores representados en la figura 1 (orden, familia, género y especie) la abundancia relativa se encuentra representada en círculos que corresponde al tamaño de los mismos.

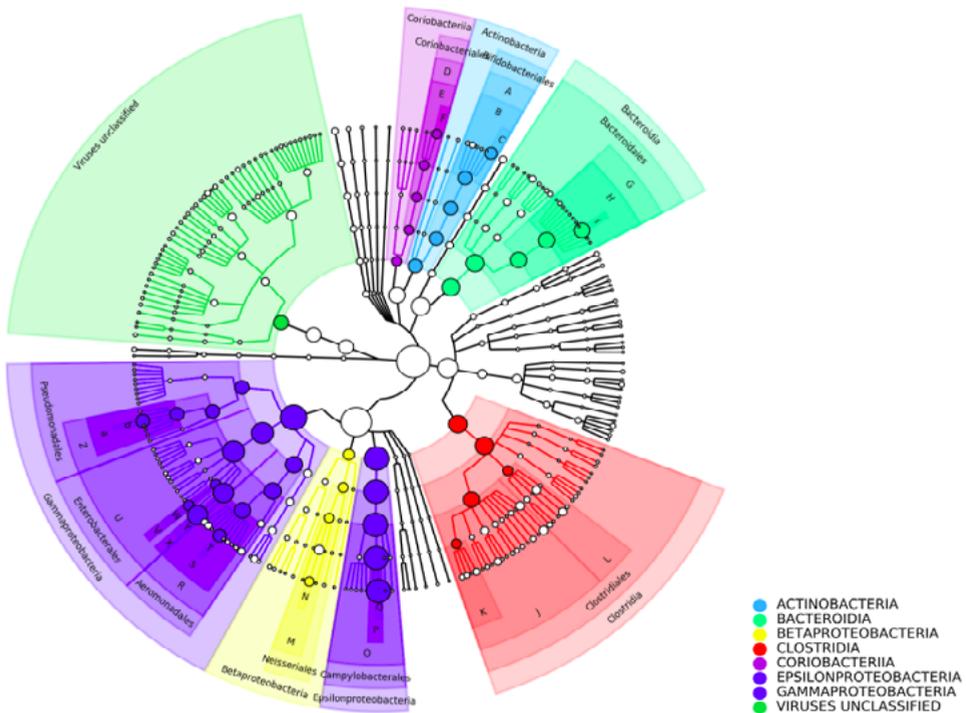


Figura 1. Árbol taxonómico de los microorganismos presentes en la muestra sin tratamiento

El análisis de los microorganismos en este estudio mostró la presencia de géneros que contienen patógenos humanos de interés para la salud pública, sin embargo, no todos los microorganismos presentes en esta muestra son perjudiciales. En algunos géneros se logra una eliminación completa, en la figura 2 se pueden observar con tonos claros, valores cercanos a 0 o negativos (p. ej, *Salmonella*), y otros no pudieron ser eliminados totalmente (p. ej, *Pseudomonas*). A pesar de ello no hubo recrecimiento después de 72h de incubación, lo que sugiere que después del tratamiento, estos microorganismos no pudieron recuperarse y volver a crecer.

Además, el análisis metagenómico demostró la presencia de 500 genes asociados a resistencia a los antibióticos en la tabla 1 se muestran algunos de estos genes asociados al antimicrobiano y microorganismos en los cuales fueron detectados. Una vez más, el sistema FEF demostró ser capaz de disminuir la abundancia de estos genes asociados a resistencia microbiana (Fig.3).

Estudios dirigidos al efecto de las especies reactivas de oxígeno (productos de la reacción fenton) sobre biomoléculas [9], explican la razón de la inactivación y degradación de material genético. Las especies reactivas de oxígeno son agentes oxidantes no selectivos que inactivan microorganismos al dañar aleatoriamente componentes celulares que incluyen aminoácidos, lípidos, enzimas y ácidos nucleicos.

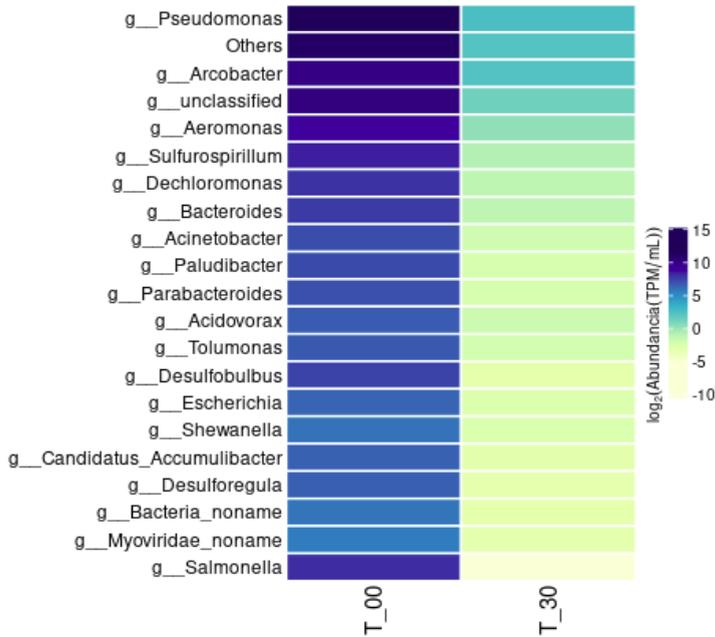


Figura 2. Abundancia en log₂ de los géneros microbianos, sin tratamiento y después del tratamiento}

La incapacidad de reparación que estos microorganismos cultivables presentan después del tratamiento, indica que este proceso puede inducir daños irreparables al ADN y ARN bacterianos, probablemente debido al estrés oxidativo causado por el efecto sinérgico de la luz UVA, H₂O₂, Fe²⁺, •OH y las especies reactivas de cloro, que son capaces de ingresar a la célula debido al daño en la membrana en un proceso conocido como peroxidación lipídica de la membrana celular y a su vez originaría la pérdida de actividad enzimática por reticulación a otras enzimas y daño oxidativo realizando un Fenton interno [10].

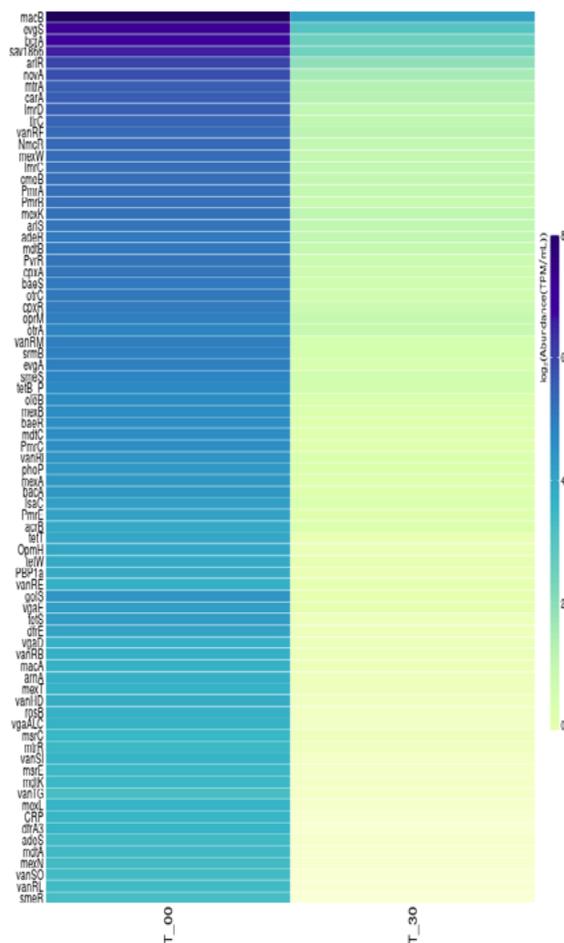


Figura 3. Abundancia en \log_2 de genes de resistencia microbianos, sin tratamiento y después del tratamiento

Tabla 1. Algunos genes de resistencia identificados antes del tratamiento con FEF

Gen	Clase de antibiotico	Bacteria
sul1	Sulfonamidas	Sulfurospirillum_multivorans, Acidovorax_sp
sul2	Sulfonamidas	Acinetobacter_pili
mecA	penicilinas y derivados	Acidovorax_sp, Staphylococcus aureus
novA	Noviobicina	Salmonella enterica
oxa	Carbapenemico	Pseudomona aeuroginosa
mef	Macrolido	Escherichia coli
msr	Eritromicina	Enterococcus faecium

Conclusiones

El proceso FEF realizado con generación in-situ de H₂O₂ por un GDE, con adición de sales de hierro y luz UVA, demostró ser eficiente a escala de laboratorio para inactivar bacterias y degradar material genético en una muestra real del efluente de una PTAR. Se puede decir que probablemente existe un efecto sinérgico entre los reactivos producidos en el sistema Fenton y los ROS producidos en el interior de la célula que incrementó notablemente la inactivación bacteriana con una considerable oxidación de la materia orgánica y del material genético.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Antonio Nariño por el apoyo brindado a su grupo de investigación a través del financiamiento del proyecto No. 2018208 (Convocatoria UAN 2018).

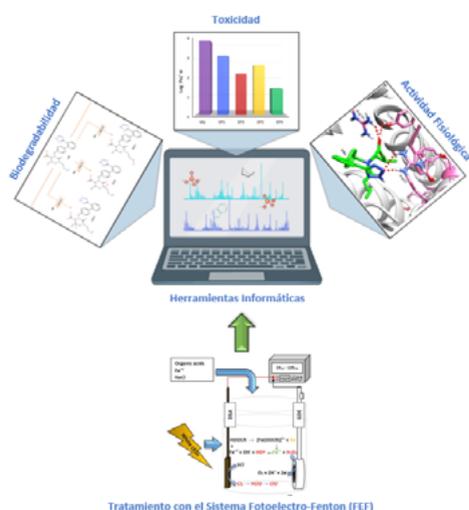
Referencias

- [1] J. Guo, J. Li, H. Chen, P. L. Bond, and Z. Yuan, “Metagenomic analysis reveals wastewater treatment plants as hotspots of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements,” *Water Res.*, vol. 123, no. July, pp. 468–478, 2017.
- [2] C. Bouki, D. Venieri, and E. Diamadopoulos, “Ecotoxicology and Environmental Safety Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants : A review,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 91, pp. 1–9, 2013.
- [3] A. Christou *et al.*, “The potential implications of reclaimed wastewater reuse for irrigation on the agricultural environment: The knowns and unknowns of the fate of antibiotics and antibiotic resistant bacteria and resistance genes—A review,” *Water Res.*, vol. 123, pp. 448–467, 2017.
- [4] W. H. Alfonso Piña and C. I. Pardo Martínez, “Urban material flow analysis: An approach for Bogotá, Colombia,” *Ecol. Indic.*, vol. 42, pp. 32–42, 2014.
- [5] A. M. Botero-Coy *et al.*, “An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater,” *Sci. Total Environ.*, vol. 642, pp. 842–853, 2018.

- [6] P. Villegas-Guzman, S. Giannakis, R. A. Torres-Palma, and C. Pulgarin, "Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, pp. 219–227, 2017.
- [7] S. Giannakis, C. Ruales-Lonfat, S. Rtimi, S. Thabet, P. Cotton, and C. Pulgarin, "Castles fall from inside: Evidence for dominant internal photo-catalytic mechanisms during treatment of *Saccharomyces cerevisiae* by photo-Fenton at near-neutral pH," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 185, pp. 150–162, 2016.
- [8] C. Guo *et al.*, "H₂O₂ and/or TiO₂ photocatalysis under UV irradiation for the removal of antibiotic resistant bacteria and their antibiotic resistance genes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, pp. 710–718, 2017.
- [9] E. Cabiscol, J. Tamarit, and J. Ros, "Oxidative stress in bacteria and protein damage by reactive oxygen species," *Int. Microbiol.*, vol. 3, no. 1, pp. 3–8, 2000.
- [10] C. Ruales-Lonfat, N. Benítez, A. Sienkiewicz, and C. Pulgarín, "Deleterious effect of homogeneous and heterogeneous near-neutral photo-Fenton system on *Escherichia coli*. Comparison with photo-catalytic action of TiO₂ during cell envelope disruption," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, no. 1, pp. 286–297, 2014

Uso de Herramientas Informáticas para la Evaluación de la Biodegradabilidad, Toxicidad y Actividad de los Productos de Degradación de Valsartán Obtenidos Mediante el Proceso Fotoelectro-Fenton

P.A. Espinosa-Barrera^{1,*}, C.A. Delgado-Vargas¹, D. Martínez-Pachón¹,
A. Moncayo-Lasso¹



En este trabajo se utilizó el proceso fotoelectro-Fenton (FEF), con un ánodo dimensionalmente estable, un cátodo de difusión de gas (DSA-GDE), bajo radiación LED y en presencia de ácido oxálico, para la degradación del antihipertensivo valsartán (VAL). Se evaluó la biodegradabilidad, ecotoxicidad y actividad fisiológica de VAL y sus productos de degradación (PDs), utilizando herramientas informáticas como el cálculo de la demanda química teórica de oxígeno, predicción de vías de biodegradabilidad, lipofilicidad y acoplamiento

molecular. Los estudios de biodegradabilidad mostraron la capacidad del sistema FEF para transformar compuestos no biodegradables como VAL en compuestos fácilmente asimilables por microorganismos. Además, se redujo la lipofilicidad, y, por tanto, la toxicidad. Finalmente, la actividad fisiológica se perdió en los PDs. Todos los resultados muestran la capacidad del proceso FEF para mejorar la calidad del agua que contiene contaminantes de preocupación emergente (CPEs).

(1) Universidad Antonio Nariño, Cra 3 Este # 47 A-15, Bogotá D.C, Colombia.

* pespinosa57@uan.edu.co

Introducción

Según lo estipulado por la OMS (Organización Mundial de la Salud) en los últimos años, alrededor de mil millones de personas padecen hipertensión en todo el mundo, esta cifra aumentó en 500 millones en el 2020. Esto provoca el aumento del uso y abuso de drogas como los antihipertensivos, por lo que pueden encontrarse en matrices ambiental, como aguas superficiales y residuales, suelos, etc., lo que representa una amenaza masiva por su tendencia a acumularse [1].

Es importante destacar que los antihipertensivos se consideran como contaminantes de preocupación emergente (CPEs), debido su constante presencia en el agua y el suelo, en bajas concentraciones ($\mu\text{g/L}$ - ng/L). Entre los antihipertensivos más consumidos a nivel mundial se encuentra el valsartán (VAL), porque bloquea selectivamente el receptor de angiotensina II del subtipo 1 (AT1R), presente en la glándula suprarrenal y el músculo liso vascular [2]. Este antihipertensivo ha sido detectado en muchas plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) a nivel mundial, como es el caso de los afluentes y efluentes de la PTAR Salitre de Bogotá D.C-Colombia, encontrándose entre 1.6 y 1.1 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, junto con otros productos farmacéuticos [3].

Debido a que los tratamientos primarios o secundarios utilizados en las PTAR no permiten la eliminación de CPEs como VAL, es fundamental implementar tratamientos terciarios, que tienen la capacidad de eliminar un amplio espectro de estos compuestos. Los tratamientos terciarios incluyen los procesos avanzados de oxidación (PAOs), entre los que se destacan los procesos Fotoelectro-Fenton (FEF) [4]. En estudios previos de nuestro grupo de investigación, se han demostrado degradaciones totales de VAL en 45 minutos con un proceso FEF [5].

Sin embargo, aunque en estos trabajos previos se identifican algunos productos de degradación (PDs) de VAL, los estudios sobre su degradación no aportan datos sobre la biodegradabilidad, ecotoxicidad o posibles efectos farmacológicos de los PDs formados. Es evidente que el objetivo del tratamiento con el proceso FEF es eliminar la molécula inicial y la actividad antihipertensiva, en lugar de simplemente dar una transformación del compuesto biológicamente activo original, ya que este puede generar un efecto ecotoxicológico en los organismos acuáticos [2]. El uso de herramientas bioinformáticas como cálculos teóricos basados en la estructura de compuestos y simulaciones de

dinámica molecular, desarrolladas para superar estas dificultades sería una aproximación a los resultados experimentales.

En este trabajo se utilizaron estudios computacionales del cálculo de la demanda teórica de oxígeno (DTeO) y predicción de las vías de biotransformación como aproximación de la biodegradabilidad, el cálculo del coeficiente de partición octanol-agua (Log P) como aproximación de toxicidad y un acoplamiento molecular para evaluar la actividad fisiológica, para VAL y sus PDs. Esto fue corroborado experimentalmente, la biodegradabilidad mediante una prueba de Zahn Wellens modificada, y, mediante un bioensayo con *Daphnia magna* para evaluar la toxicidad de VAL y sus PDs.

Materiales y Métodos

Sistema electroquímico

El sistema electroquímico aplicado fue descrito en trabajos anteriores [5]. Se utilizó una celda de vidrio de 250 mL, equipada con un cátodo de difusión de gas con fieltro de carbono (GDE) y un ánodo con un centro de Ti/IrO₂ dopado con SnO₂ (DSA), con una densidad de corriente de 3.46 mA/cm². Se agregaron 200 mL de una solución que contenía 4.6x10⁻⁵ mol/L de VAL, 3.0x10⁻⁵ mol/L de Fe²⁺, 9.0x10⁻⁵ mol/L de ácido oxálico (para formar complejos de hierro) y 0.050 mol/L de cloruro de sodio como electrolito de soporte. En el proceso, la solución se irradió con luz LED blanca envuelta alrededor del recipiente de vidrio (Reino Unido, 3,8 W) con 60 LED (1,0 m).

Cálculos Teóricos:

Degradabilidad por demanda teórica de oxígeno (DTeO)

La determinación de la DTeO para una sustancia orgánica (C_nH_mO_eX_kN_jSiPh), se calcula como b, lo cual son los moles de oxígeno necesarios para oxidar un mol de la sustancia orgánica (Ec. 1).

$$b = n + [(m-k-3j-2i-3h) / 4] - (e/2) + 2i + 2h \quad (1)$$

Por lo tanto, la DTeO (en mg O₂/L) para 1 mmol/L de la sustancia orgánica (C_nH_mO_eX_kN_jSiPh) se obtiene de la siguiente manera (Ec. 2):

$$DTeO = b * 32 \quad (2)$$

$\Delta DTeO$ se calcula como la diferencia entre DTeO para el PD y el antihipertensivo original [6]. Los PDs de VAL utilizados en este estudio han sido detectados y registrados en un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación [5].

Predicción de las vías de biotransformación.

La predicción computacional de las posibles vías de biotransformación para VAL y los PDs se realizó mediante el programa EAWAG-BBD, basado en un sistema generado por la Universidad de Minnesota (UM-PPS) con una base de datos de biocatálisis y biodegradación (UM-BBD) y reglas metabólicas. para ciertos grupos funcionales orgánicos [6].

Toxicidad calculando lipofilicidad (Log P)

El coeficiente de partición entre n-octanol y agua ($\log P_o/w$) es el descriptor lipofílico clásico, para el que se utilizan múltiples predictores. El modelo predictivo llamado WLOGP, es un método puramente atomístico basado en el sistema fragmentario de Wildman y Crippen (Ec. 3) [1, 2, 7].

$$P_{\text{calc}} = \sum_i n_i a_i \quad (3)$$

Donde P_{calc} es la propiedad ($\log P$), n_i el número de átomos de tipo i que está presente en la molécula y a_i es la contribución de los átomos de tipo i .

Acoplamiento molecular

Se utilizó el programa AutoDock v4.2 para realizar el acoplamiento en cada uno de los 4 ligandos con el receptor de angiotensina II del subtipo 1 (AT1R), la estructura de la proteína se importó del Protein Data Bank (PDB; código de entrada 4ZUD) y se procesó. Como la estructura cristalina de AT1R se encontró con Olmesartan como ligando, las moléculas de agua y cofactores, se eliminaron para un buen acoplamiento con VAL [8]. Se realizó una inspección visual de los resultados en el programa AutoDockTools Vina v1.5.4, con el fin de observar el grado de similitud entre las poses generadas y las nativas, dependiendo de la energía necesaria para una interacción estable [9].

Ensayos experimentales:

Análisis de biodegradabilidad mediante lodos activados

El proceso biológico se llevó a cabo en un período de 8 días, utilizando microorganismos aeróbicos obtenidos de la purga de una planta procesadora

de plásticos en Bogotá D.C. La biomasa (65 mg/L) se añadió a cada ensayo con soluciones tratadas y sin tratar de VAL, para obtener una relación biomasa: compuesto de 5:1 en un volumen total de 230 mL.

Análisis de ecotoxicidad con *Daphnia magna*

Se siguió la metodología estándar descrita en la norma ISO 6341, así como en el artículo [10], en el cual utilizan medios de cultivo en agua reconstituida y alimentados con algas *Scenedesmus subspicatus*.

Resultados y Discusión

Degradabilidad de VAL y sus PDs

El proceso FEF tiene una gran capacidad para eliminar VAL en 30 min de tratamiento, pero no alcanza una mineralización total, debido a la presencia de compuestos posiblemente recalcitrantes formados, por lo que es necesario realizar pruebas de biodegradabilidad de las muestras tratadas, ya que esto nos permite descartar la bioacumulación de PDs más peligrosos que la molécula inicial [6]. Como se ve en la Figura 1, los valores de $\Delta DTeO$ para los PDs fueron negativos, lo que significa que son más propensos a la oxidación que VAL. La mayor oxidación de los PDs se asocia con la inserción de oxígeno en la estructura (DP2 y DP3), aumentando el número de enlaces oxígeno-carbono o la eliminación de restos alquilo, nitrógeno y halogenados (DP1 y DP4). Entonces, los PDs son más susceptibles a la biotransformación que el compuesto inicial, principalmente DP4, debido a la eliminación de los dos anillos aromáticos que se unen al grupo tetrazol, el cual podría convertirse en ácidos alifáticos de cadena corta (detectados en trabajos anteriores después de tiempos relativamente altos de tratamiento) [5], o precursores metabólicos (determinados mediante la predicción de las vías de biotransformación con EAWAG-BBD), que pueden entrar fácilmente al metabolismo de valina y leucina (ácido 3-metil-2-oxobutanoico), y el metabolismo de propanoato de etilo (ácido valérico) [6-7].

Dado que el cálculo de la $DTeO$, proporciona una aproximación a la degradabilidad de las moléculas, se confirmaron los resultados con pruebas experimentales, realizando un ensayo de Zahn Wellens modificado de las muestras de VAL tratadas con el proceso FEF. En la solución de VAL tratada, más del 80% del TOC inicial se eliminó después de 8 días, lo que confirma la naturaleza altamente biodegradable de los PDs de VAL.

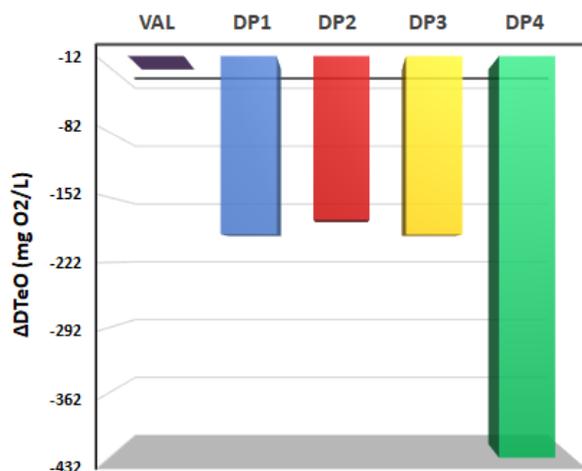


Figura 1. Cambio en la demanda teórica de oxígeno (ΔDTeO , basado en el compuesto VAL original) para cada PD.

Toxicidad de VAL y sus PDs

Otro factor importante durante la remoción de CPEs del agua es la toxicidad de estos, ya que es posible generar PDs más tóxicos que el compuesto inicial, para evaluar este parámetro, se puede calcular una relación directa entre el coeficiente de partición octanol-agua ($\text{Log } P$) y toxicidad acuática. Los resultados del cálculo de $\text{Log } P$ se ilustran en la Figura 2, donde una lipofilicidad baja (valor más bajo de $\text{Log } P$) indica una menor afinidad del compuesto por la bicapa lipídica de las células, de modo que menor cantidad del compuesto se bioacumula, lo que resulta en un compuesto con baja ecotoxicidad [1, 7]. Entonces, dado que los PDs de VAL (especialmente el DP4) tienen valores más bajos de $\text{Log } P$, uno podría esperar una toxicidad acuática más baja que la de VAL. Estos datos fueron corroborados con el bioensayo de *D. magna*, ya que la inhibición de su movimiento a las 48 h fue del 30% para VAL, mientras que con soluciones tratadas con el sistema FEF, se visualizó una completa eliminación de la inhibición, evidenciada por la supervivencia de las *D. magnas*. Esto confirma el bajo carácter ecotoxicológico de las soluciones tratadas con el proceso FEF, dado que se generan PDs con niveles ecotoxicológicos bajos o nulos, estos PDs al ser liberados al ambiente no implicarían una consecuencia grave para los organismos del ecosistema acuático, datos que son consistentes con otros estudios basados en otros CPEs [2, 10].

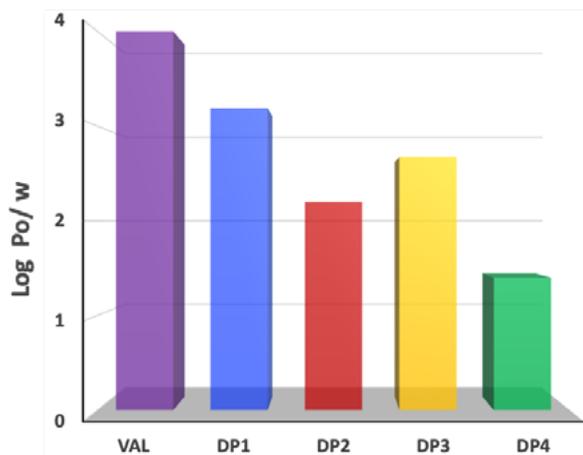


Figura 2. El coeficiente de partición octanol-agua (Log P, calculado como una predicción de lipofilidad) de la molécula VAL inicial y los PDs.

Acoplamiento molecular de VAL y sus PDs en el sitio de unión al receptor de angiotensina II del subtipo 1 (AT1R)

En la estructura de VAL existe un esqueleto común entre los antihipertensivos de la familia sartán, el cual se basa en dos anillos aromáticos que se unen a grupos tetrazol, esta parte de la molécula de VAL es fundamental para que se ejerza su actividad farmacológica. Entonces, la pérdida del anillo aromático inactivará inevitablemente la molécula, mitigando así los problemas ambientales por su acción sobre los seres vivos (no objetivos) en los ambientes acuáticos [5]. Esto se ilustra en la Tabla 1, cuanto más negativo es el valor de acoplamiento, más probable es el acoplamiento, porque se necesita menos energía para mantener el enlace entre el ligando (moléculas estudiadas) con el receptor AT1R, siendo un acoplamiento termodinámicamente efectivo [8]. Como se observa en la tabla, el DP2 y DP3 tuvieron puntajes similares, principalmente porque en ambos casos se mantiene el esqueleto común de VAL (parte activa del compuesto), por otro lado, DP4 tiene el valor más bajo en el acoplamiento entre los PDs, esto se debe a que pierde totalmente la parte activa de VAL.

Los modos de unión y las puntuaciones de acoplamiento bajas apoyan que la proteína puede acomodar PDs de VAL como DP1, DP2 y DP3. En el caso de DP4, las interacciones evolutivas parecen menos favorables, pero considerando que la disponibilidad de los PDs con acoplamientos favorables (DP1 = -10,5, DP2 = -9,90 y DP3 = -9,60) a los 60 minutos de tratamiento con el

proceso FEF es cero, disminuye la probabilidad de que tengan su actividad en los receptores AT1R de manera normal. Por lo cual, se perdería la actividad fisiológica respecto a la de VAL, ya que, si se utiliza el proceso FEF hasta por 60 minutos, solo estará presente el DP4, que tiene una actividad fisiológica menor que todas y, por tanto, no podría intervenir en la vida de seres vivos acuáticos [9].

Tabla 1. Valores de acoplamiento molecular para VAL y sus PDs

Compuesto	Estructura química	Valores del acoplamiento
VAL		-8.00
DP1		-10.5
DP2		-9.90
DP3		-9.60
DP4		-7.50

Conclusiones

El sistema FEF que equipado con un ánodo DSA, un cátodo GDE, en presencia de ácidos orgánicos y con irradiación LED, se muestra adecuado para la degradación eficiente del antihipertensivo VAL; siendo así una gran alternativa con diversos parámetros y opciones a explorar, generando un punto de estudio clave para eliminar los CPEs presentes en el agua. Los PDs generados por la transformación de VAL mediante el proceso FEF fueron eliminados al 100% mediante un proceso biológico, y no afectaron la supervivencia de las *D.magna* en el bioensayo de toxicidad; por tanto, el sistema FEF dio la formación de compuestos biodegradables, no tóxicos y sin actividad farmacéutica (comprobado con el acoplamiento molecular), dando al sistema la característica de no generar compuestos más nocivos, que pueden ocasionar peores consecuencias ambientales que el compuesto inicial (VAL). Adicionalmente, se visualizó el potencial del uso de herramientas computacionales (cálculo de la demanda teórica de oxígeno, predicciones de vías de biotransformación,

simulaciones de lipofilicidad y dinámica molecular) para superar las dificultades debidas a la realización de ensayos complicados *in vitro* e *in vivo* o con diversos problemas éticos, permitiendo así una orientación adecuada y económica para los químicos ambientales, en la obtención de resultados veraces y de gran impacto en los distintos trabajos que debe realizar.

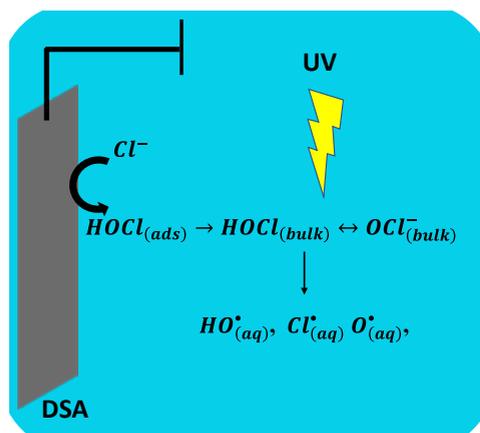
Referencias

- [1] Godoy, A. A., Kummrow, F., & Pamplin, P. A. Z. (2015). Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment-A review. *Chemosphere*, 138, 281-291.
- [2] Bayer, A., Asner, R., Schüssler, W., Kopf, W., Weiß, K., Sengl, M., & Letzel, M. (2014). Behavior of sartans (antihypertensive drugs) in wastewater treatment plants, their occurrence and risk for the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(18), 10830-10839.
- [3] Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L. P., ... & Hernández, F. (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the total environment*, 642, 842-853.
- [4] Moreira, F. C., Boaventura, R. A., Brillas, E., & Vilar, V. J. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.
- [5] Martínez-Pachón, D., Espinosa-Barrera, P., Rincón-Ortíz, J., & Moncayo-Lasso, A. (2019). Advanced oxidation of antihypertensives losartan and valsartan by photo-electro-Fenton at near-neutral pH using natural organic acids and a dimensional stable anode-gas diffusion electrode (DSA-GDE) system under light emission diode (LED) lighting. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(5), 4426-4437.
- [6] Serna-Galvis, E. A., Isaza-Pineda, L., Moncayo-Lasso, A., Hernández, F., Ibáñez, M., & Torres-Palma, R. A. (2019). Comparative degradation of two highly consumed antihypertensives in water by sonochemical process. Determination of the reaction zone, primary degradation products and theoretical calculations on the oxidative process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 104635.

- [7] Mannhold, R., Poda, G. I. & Ostermann, C. Calculation of molecular lipophilicity: State-of-the-art and comparison of log P methods on more than 96,000 compounds. *J. Pharm. Sci.* 98, 861–893 (2009).
- [8] Zhang, H., Unal, H., Desnoyer, R., Han, G. W., Patel, N., Katritch, V., ... & Stevens, R. C. (2015). Structural basis for ligand recognition and functional selectivity at angiotensin receptor. *Journal of Biological Chemistry*, 290(49), 29127-29139.
- [9] Velásquez, M., Drosos, J., Gueto, C., Márquez, J., & Vivas-Reyes, R. (2013). Autodock-PM6 method to choose the better pose in molecular docking studies. *Revista Colombiana de Química*, 42(1), 101-124.
- [10] Vidal, T., Pereira, J. L., Abrantes, N., Soares, A. M., & Gonçalves, F. (2016). Reproductive and developmental toxicity of the herbicide Betanal® Expert and corresponding active ingredients to *Daphnia* spp. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13), 13276-13287.

Electrogenerated reactive chlorine species combined with UV irradiation: Synergistic mechanism for enhanced degradation performance in emerging pollutants

A.V Lasso Escobar¹, R.E. Palma Goyes^{1*}, J. Silva-Agredo¹,
J. Vázquez-Arenas², R.A Torres-Palma¹.



A photo-assisted electrochemical process is herein evaluated with the aim of improving the degradation and mineralization of Acetaminophen (ACM) in aqueous media, in comparison with single electrochemical or photochemical methods. Active chlorine species are initially electro-generated on a synthesized (*Pechini* method) DSA anode, and subsequently fragmented homolitically using UVC irradiation under very low fluency rate ($4W\text{ cm}^{-2}$, $\lambda =$

254 nm) to produce radicals with higher oxidation potentials compared to the original active chlorine. A faster ACM degradation and higher mineralization is obtained in the coupled system against the individual techniques. Variations of pH and current density in the UV-assisted electrochemical process reveal different behavior in the degradation rate due to the co-existence of and species, leading to the possible production of highly reactive radicals (e.g) after reactive chlorine species fragmentation. The pollutant degradation and mineralization strongly depend of the radicals formed from the irradiation of reactive chlorine species, which on its turn rely on the redox couples formed as a function of pH: 3 (+), 6 and 9 (+). Mechanisms are proposed for these homolysis reactions, while the degradation pathway of ACM is rationalized using HPLC analyses.

(1) Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis, Instituto de Química, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia. (2) Conacyt-Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No 186, 09340, CDMX, México. *ricardo.palma@udea.edu.co

Introduction

The emergence of recalcitrant organic compounds (e.g. pesticides, pharmaceutical compounds, dyes) in domestic and industrial wastewater has questioned the optimal performance envisaged for treatment plants (WWTPs), and consequently increased the risks to human health due to the reuse of this water for various purposes (drinking water, irrigation, recycling). The use of chloride ions to generate active chlorine species, ($E^\circ = 1.36$ V vs SHE), ($E^\circ = 1.49$ V vs SHE) and ($E^\circ = 0.89$ V vs SHE) has been a great technological opportunity due to the abundance of these ions in residual discharges, and various effluents containing seawater. Nevertheless, the relatively low oxidation potential of electrogenerated chlorine species has caused that most emerging pollutants are partially mineralized using these oxidants¹⁻⁴. In order to improve the efficiency of advanced oxidation processes, a series of couplings between various techniques have been considered. Within this scheme, the homolysis of oxidants such as HOCl and H₂O₂ has been carried out using UV radiation, leading to the HO• generation in the process using active chlorine⁵.

Under this idea, the focus of this study is to evaluate the influence of pH and current density in a photo-assisted electrochemical process using a synthesized DSA (4 cm²), whose catalysis towards the production of active chlorine has been previously optimized using the Pechini synthesis method "ISSN": "00134686"; abstract: "A Sb₂O₅ doped-Ti/RuO₂-ZrO₂ (Ti/SbRuZr. A reaction tank (300 mL) containing a Hg UV lamp (4W cm⁻²) is utilized to degrade 40 mg L⁻¹ ACM (265 μmol L⁻¹) in 0.05 mol L⁻¹ NaCl during 1 h. Therefore, it will allow accounting for the effect of electrocatalytic activity on the global process of destruction and mineralization of pharmaceutical compounds in relatively short times. UV-photochemical, electrochemical and UV-assisted electrochemical processes are conducted for comparative purposes. The influence of two current densities (5 and 7.5 mA cm⁻²) and three initial pH values (3, 6 and 9) are evaluated towards the CIP degradation, which is monitored by using High Performance Liquid Chromatography (HPLC), while the mineralization process is evaluated by Total Organic Carbon (TOC).

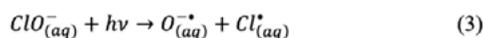
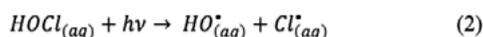
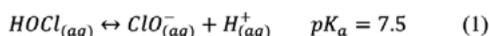
1. Material and Methods

UV-photochemical, electrochemical and UV-assisted electrochemical processes were carried out in a 300 mL, single compartment. The temperature of the reactor was controlled through a cooling jacket at 25 °C and displayed by a thermocouple immersed into the solution. In all cases, the stirring speed was kept constant (150 rpm) using a magnetic stirrer under minimal fluctuation and noise conditions. A Hg UV lamp was placed in the reactor center. Single UV-photochemical processes were carried using this system in the absence of electric current in the reactor (UV Light). Single electrochemical experiments (electrochemical and UV-assisted electrochemical) were performed for comparative purposes using the synthesized DSA (Sb_2O_3 doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$, 4cm^2 , geometric area) phase as anode, while a Titanium plate (8 cm^2 , geometric area) was used as cathode electrode. The amount of oxidants generated during the treatment was determined by iodometry as reported by Palma-Goyes et al ². The evolution of ACM degradation (i.e. intermediate formation) during UV Light, electrochemical and UV-assisted electrochemical processes was monitored using an HPLC-UV detector. The total organic carbon (TOC) analysis was carried out in a TOC-L series Shimadzu equipment by direct injection of the sample.

2. Results and Discussion

A comparison of the ACM degradation was carried out to determinate the individual performance of each technique, and the possible synergism existing between the photochemical and electrochemical processes. Fig. 1a shows the decay of $265\ \mu\text{mol L}^{-1}$ ACM ($40\ \text{mg L}^{-1}$) in $0.05\ \text{mol L}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 6$) as a function of time during 20 min of degradation, adopting the following experimental conditions: direct UV Light in the absence of an electrode (UV Light), 30mA applied on the DSA anode (RCS), and direct UV Light applying 30mA on the electrode (RCS + UV Light). As observed, the UV light process not presents a degradation if compared against the electrochemical method, removing 0 % of ACM after the treatment. The fact that there is a remaining concentration of ACM after a long irradiation period and electrolysis (20 min) highlights the recalcitrant character of this pollutant. On the other hand, the electrochemical process achieves a fast pollutant removal ($0.0353 \pm 0.0200\ \text{min}^{-1}$) even after the 20 min of treatment (70%), on account of the reactive chlorine production which acts as

main oxidant. However, a full ACM elimination is not attained after 20 min in this single method, while its major drawback is its low mineralization degree (2%, data not shows). Likewise, a considerable ACM degradation occurs in the UV-assisted electrochemical process, but its concentration actually decays to 95% in approximately 20 min ($0.0499 \pm 0.006 \text{ min}^{-1}$), indicating a clear synergy between the electrochemical and photochemical techniques, and a superior performance against the single use of these systems. Specifically, this behavior could be due to the homolysis of the reactive chlorine species electro-generated on the DSA electrocatalyst and fragmented by the UV Light radiation, leading to the production of highly reactive radicals in solution. As described above, chlorine species do not present a high oxidation potential for pollutant degradation as radicals, confirming their roles in the results shown in Fig. 1a towards the ACM elimination (RCS + UV Light). According to the electrocatalytic mechanism presented above in reactions 1–3 for active chlorine production, the following mechanism is proposed to account for the possible radical formation in the UV-assisted electrochemical process:



The irradiation of $HOCl_{(aq)}$ at $\lambda < 400 \text{ nm}$ produces $HO_{(aq)}^\bullet$ and $Cl_{(aq)}^\bullet$ via homolytic cleavage (Eq. (2)). Additionally, ClO^\bullet , $HOCl^\bullet$, Cl_2^\bullet can be formed due to the interaction of HO^\bullet and Cl^\bullet with chloride and water⁷. The co-existence of $ClO_{(aq)}^-$ has been confirmed along with a $HOCl_{(aq)}$ round neutral pH values based on DEMS measurements for Ru-based anodes^{3,8}, and supported by thermodynamic calculations, whereby this oxidant could photo-decompose into the different species proposed in reaction 2-3, also indicating that the UV-assisted electrochemical process relies on pH as a result of the $HOCl_{(aq)}/ClO_{(aq)}^-$ ratio in solution for $\text{pH} > 2.5$. Nevertheless, it is possible to determine the oxidation capacity of the individual systems UV Light, electrochemical and UV-assisted electrochemical to infer the creation of some of these radicals. Fig. 1b describes the overall production of oxidants after 20 min, as determined by iodometry. A considerable diminution in the generation of oxidants is observed when the electrogenerated active chlorine is exposed to UV-C light (EC+UVLight) in comparison with the single electrochemical process (EC), thus, supporting the formation of some radical species above proposed.

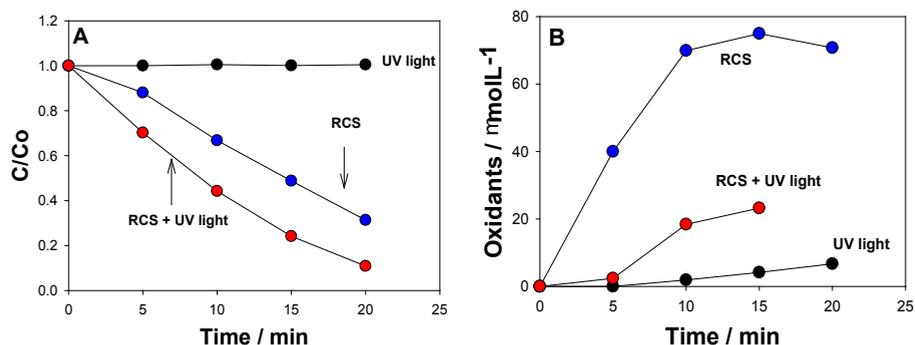


Figure 1. Degradation of (A) 265 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ACM by direct UV Light irradiation (UV Light photolysis), electrochemical degradation (RCS) and UV-assisted electrochemical process (RCS + UV Light), and (B) oxidants species evolution during the different treatment systems. Conditions: 0.05 mol L⁻¹ NaCl and pH = 6.

4. Conclusions

A comparison of ACM degradation (254 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in 0.05 mol L⁻¹ NaCl, pH = 6) during 20 min conducted with UV-photochemical (UV Light), electrochemical (30 mA on DSA) and UV-assisted electrochemical processes (UV Light +30 mA on DSA) enabled to determine that its concentration decayed close to 0 in approximately 20 min, indicating a clear synergy between the electrochemical and photochemical techniques and a superior performance against the single use of these systems, which required longer times. This behavior was connected with the homolysis of reactive chlorine species (e.g.) electro-generated on the electrocatalyst and fragmented by the UV Light radiation, leading to the production of highly reactive radicals, as accounted for iodometry.

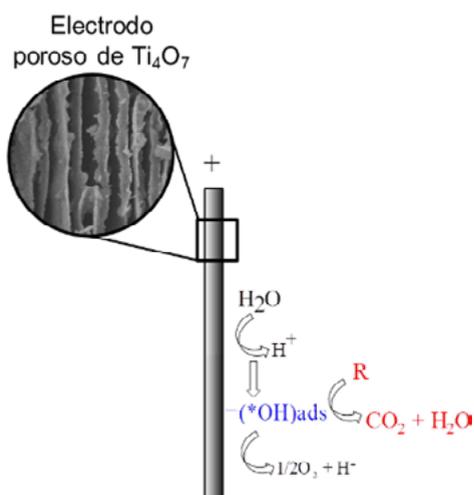
5. References

- [1] Palma-Goyes R. E., J. Vazquez-Arenas, R.A. Torres-Palma, C. Ostos, F. Ferraro, I. González. The abatement of indigo carmine using active chlorine electrogenerated on ternary Sb_2O_5 -doped Ti/RuO_2 - ZrO_2 anodes in a filter-press FM01-LC reactor. *Electrochim. Acta* **174**, 735–744 (2015).
- [2] Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J., Ostos, C., Torres-Palma, R. A. and González, I. The Effects of ZrO_2 on the Electrocatalysis to Yield Active Chlorine Species on Sb_2O_5 -Doped Ti/RuO_2 Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **163**, H818–H825 (2016).

- [3] Luna-Trujillo, M., Palma-Goyes, R., Vazquez-Arenas, J. and Manzo-Robledo, A. Formation of active chlorine species involving the higher oxide MO_{x+1} on active $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ anodes: A DEMS analysis. *J. Electroanal. Chem.* **878**, 114661 (2020).
- [4] Moreno-Palacios, A. V., Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J. and Torres-Palma, R. A. Bench-scale reactor for Cefadroxil oxidation and elimination of its antibiotic activity using electro-generated active chlorine. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103173 (2019).
- [5] Watts, M. J. and Linden, K. G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. *Water Res.* **41**, 2871–2878 (2007).
- [6] Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas J., Ostos C., Ferraro F., Torres-Palma R.A, Gonzalez I. Microstructural and electrochemical analysis of Sb_2O_5 doped- $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ to yield active chlorine species for ciprofloxacin degradation. *Electrochim. Acta* **213**, 740–751 (2016).
- [7] Remucal, C. K. & Manley, D. Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2**, 565–579 (2016).
- [8] Palma-Goyes, R. E. *et al.* In search of the active chlorine species on $\text{Ti/ZrO}_2\text{-RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ anodes using DEMS and XPS. *Electrochim. Acta* **275**, 265–274 (2018).

Intensificación del proceso de electro-oxidación de bentazona utilizando electrodos porosos de Ti_4O_7

M.A. Ayude¹, M.F. Silva Barni¹, L.I. Doumic¹,
R.A. Procaccini¹, H.E. Romeo¹.



En este trabajo se prepararon electrodos de óxidos de titanio sub-estequiométricos (Ti_4O_7) con macroporosidad unidireccional para llevar a cabo la electro-oxidación (EO) de un plaguicida (bentazona) en medio acuoso. Se realizaron ensayos con y sin recirculación de la solución a través de la estructura del electrodo, y se evaluó el efecto del caudal sobre la mineralización y consumo energético por unidad de masa de carbono orgánico total consumido. El nivel de mineralización resultó significativa-

mente mayor en los ensayos con recirculación que el alcanzado en aquellos realizados sin recirculación, permitiendo un mejor aprovechamiento de la superficie electroactiva de los electrodos. El desempeño del proceso de EO de bentazona mejoró con el incremento de la velocidad de flujo a través de la estructura del electrodo, evidenciando el rol significativo de las resistencias al transporte de masa.

Introducción

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) se posicionan como tecnologías emergentes para el tratamiento de aguas debido a su capacidad para degradar un amplio espectro de contaminantes [1]. Para

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-UNMDP), Av. Colón 10.850, Mar del Plata, Argentina, fsilvabarni@fi.mdp.edu.ar.

esto, hacen uso de electrodos capaces de oxidar directamente la sustancia orgánica de interés o de producir especies fuertemente oxidantes que reaccionan en segunda instancia con el compuesto a degradar. El presente trabajo aporta al tema en cuestión, proponiendo como estrategia de intensificación de procesos, el desarrollo de estructuras de óxidos de titanio sub-estequiométricos (Ti_4O_7) con macroporosidad unidireccional y su aplicación como ánodo en la electro-oxidación (EO) de un plaguicida (bentazona) en medio acuoso. La porosidad anisotrópica de este tipo de electrodos brinda la posibilidad de llevar a cabo el proceso de EO con recirculación de la solución a través del ánodo. Con el objetivo de evaluar el efecto del modo de operación del reactor sobre la performance del tratamiento, se realizaron ensayos con y sin recirculación de la solución a través de la estructura del electrodo, y se evaluó el efecto del caudal de recirculación sobre la mineralización y consumo energético.

Materiales y Métodos

Preparación de los electrodos: los electrodos fueron preparados de acuerdo con protocolos establecidos por el grupo de trabajo [2,3]. Brevemente, se prepararon dispersiones 20% vol. de nanopartículas de TiO_2 con la adición de agentes ligantes (PVP, polivinilpirrolidona) con el objetivo de controlar la estabilidad de las mismas. Las dispersiones obtenidas fueron coladas en jeringas de plástico y sumergidas verticalmente en N_2 líquido (temperatura: $-196^\circ C$) a velocidad controlada (1 mm/min), manteniendo constante la velocidad de avance del frente de hielo. Las muestras congeladas fueron liofilizadas y posteriormente sinterizadas, con el fin de lograr la consolidación estructural de la pieza cerámica. Los sustratos porosos sinterizados fueron tratados térmicamente bajo vacío en presencia de circonio metálico (Zr) como agente reductor con el objetivo de obtener la Fase de Magnéli Ti_4O_7 eléctricamente conductora.

Ensayos de EO: todos los ensayos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando las plataformas conductoras de Ti_4O_7 preparadas como electrodos de trabajo (ánodos), un contra-electrodo (cátodo) de platino y un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia. El contacto eléctrico de los electrodos de trabajo fue establecido por medio una barra de grafito pegada a cada plataforma de Ti_4O_7 con un adhesivo epoxi conductor. Los electrodos fueron polarizados externamente con un potencióstato Voltalab10 PGZ-100 (software VoltaMaster4), trabajando a corriente constante (1 mA).

En cada experimento, se sumergió 1 cm³ del electrodo de Ti₄O₇ en 50 mL de solución conteniendo 85 ppm de bentazona y 0.1 M de Na₂SO₄ como electro-lito soporte, bajo agitación continua (500 rpm). El pH se ajustó inicialmente a un valor de 3 con H₂SO₄. La temperatura del sistema se mantuvo en 25-27 °C utilizando un baño termostático.

Como se muestra en la Figura 1, se utilizó un reactor con una configuración que permitiera la recirculación de la solución a través de la estructura porosa del electrodo.

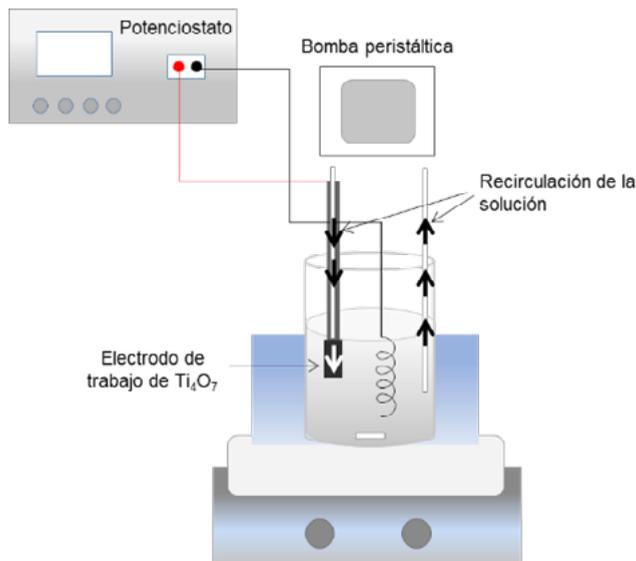


Figura 1. Diagrama de la celda electroquímica utilizada para los ensayos de electro-oxidación.

El reactor fue operado en modo discontinuo (sin flujo de entrada ni de salida) en dos configuraciones: a) sin recirculación (SR) y b) con recirculación de la solución a través del ánodo (R). En el reactor con recirculación, las barras de grafito utilizadas para hacer el contacto eléctrico externo fueron perforadas, colocándose internamente una manguera de silicona. La recirculación a través de la estructura porosa del electrodo se llevó a cabo utilizando una bomba peristáltica, a una velocidad de flujo controlada (10, 12 y 14 mL/min). En la configuración sin recirculación, la bomba fue apagada.

Para evaluar la mineralización, se determinó el contenido de carbono orgánico total (COT) al inicio y final del ensayo (6 h) mediante un analizador de COT (TOC-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan).

La cantidad de energía consumida por unidad de masa de COT consumido durante el proceso de EO (SEC) se estimó de la siguiente manera:

$$SEC \left(\frac{kWh}{kgCOT} \right) = \frac{E_{celda} \cdot i \cdot t}{\Delta COT \cdot V}$$

donde E_{celda} es la diferencia de voltaje entre el ánodo y el cátodo (V), i es la corriente aplicada (A), t es el tiempo de EO (h), ΔCOT es el COT removido (kg/L) y V es el volumen de la solución tratada (L).

Resultados y Discusión

A partir de la preparación de los electrodos mediante inmersión en N_2 líquido, se obtuvieron estructuras porosas con canales unidireccionales, alineados a lo largo de la dirección del congelamiento. En la imagen SEM mostrada en la Figura 2 se observa que los poros obtenidos son la réplica de los cristales de hielo que fueron liofilizados [4]. La velocidad de inmersión utilizada (1 mm/min) permitió generar estructuras porosas caracterizadas por láminas equiespaciadas con distancias interlaminares promedio de $10 \mu m$ y área superficial por unidad de volumen de $90.3 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$.

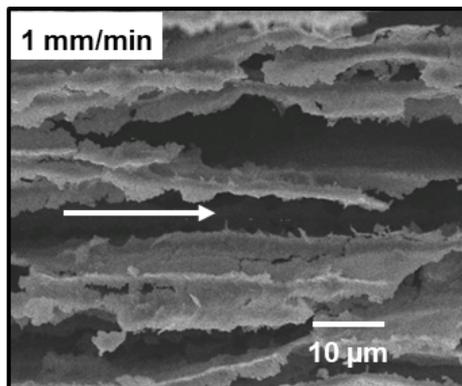


Figura 2. Imagen SEM del interior de los electrodos porosos de Ti_4O_7 (vista longitudinal). La flecha indica la dirección del congelamiento.

En primer lugar, los electrodos preparados fueron evaluados como ánodos en la EO de bentazona en la configuración SR. La Figura 3 muestra la conversión de COT (%) alcanzada a las 6 h en los ensayos SR y R empleando diferentes velocidades de flujo. El nivel de mineralización alcanzado al final de los ensayos R resultó significativamente mayor que el alcanzado en aquellos realizados en la

configuración SR. Esta significativa mejora demuestra que la recirculación de líquido a través del electrodo favorece la accesibilidad de las moléculas blanco hacia el interior del electrodo, lo que lleva a un mejor aprovechamiento de las especies oxidantes generadas en la superficie electroactiva.

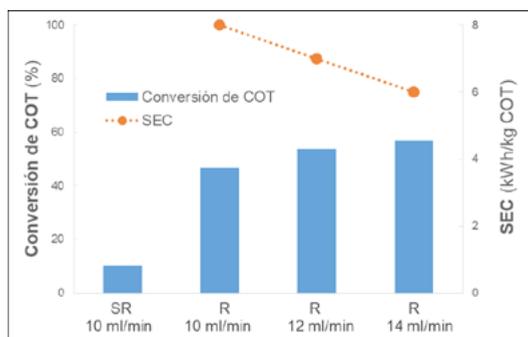


Figura 3. Conversión de carbono orgánico total (COT) y consumo específico de energía (SEC) para los ensayos de electro-oxidación bajo distintas condiciones de operación. SR: sin recirculación, R: con recirculación. Se indica el caudal del flujo a través del electrodo.

Asimismo, se evidenció un incremento en la mineralización al aumentar el caudal (47, 54 y 57% de mineralización a 10, 12 y 14 mL/min, respectivamente). Esta tendencia sugiere que en las condiciones de operación estudiadas las resistencias al transporte de masa de los compuestos orgánicos hacia la superficie del electrodo no son despreciables.

En línea con esto, el SEC calculado para los ensayos en modo SR es 34 kWh/kg COT., mientras que el SEC se vio significativamente reducido cuando la EO se llevó a cabo en la configuración R. Los valores correspondientes a los ensayos efectuados con distintas velocidades de flujo se incluyen también en la Figura 3. El valor de SEC más bajo (6 kWh/kg COT) se obtuvo para los experimentos realizados con recirculación de solución y aplicando un caudal de 14 mL/min.

Conclusiones

El uso de estructuras macroporosas de Ti_4O_7 como ánodos para la electro-oxidación de bentazona bajo la modalidad con recirculación de la solución a través de la estructura permitió mejorar el contacto líquido-sólido y en consecuencia el aprovechamiento de la superficie electroactiva de los electrodos. Bajo esta configuración, fue posible aumentar significativamente el nivel de remoción

de bentazona, de mineralización y al mismo tiempo, reducir el consumo energético por unidad de COT consumido. Asimismo, el incremento en el % de mineralización observado al aumentar el caudal del flujo a través del electrodo indica que el proceso estaría controlado por las resistencias al transporte de masa.

Agradecimientos

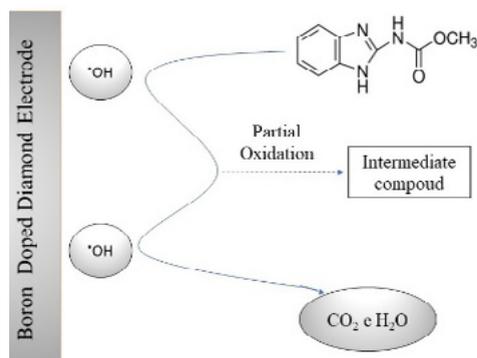
Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Mar del Plata, al CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por brindar las instalaciones y el financiamiento para el desarrollo del presente trabajo.

Referencias

- [1] J. Radjenovic, D.L. Sedlak, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 11292.
- [2] H.E. Romeo, C.E. Hoppe, M.A. Lopez-Quintela, R.J Williams, Y. Minaberry, M. Jobbágy, *Journal of Material Chemistry*, 22 (2012) 9195.
- [3] D. Massazza, R. Parra, J.P. Busalmen, H.E. Romeo, *Energy Environmental Science*, 8 (2015) 2707.
- [4] S. Deville, *Advanced Engineering Materials*, 10 (2008) 155.

Influence of the initial pH in the carbendazim removal by electrooxidation at pre-pilot scale

S. W. da Silva¹, S. Müller¹, L. A. Lauer^{1,2},
A. M. Bernardes²,



The carbendazim (CBZ) is a fungicide used in several agricultural crops and one of the most used in Brazil. It is considered persistent, and its degradation in conventional wastewater and water treatment processes is low. In this work, the degradation of CBZ was accomplished by electrooxidation (EO). All experiments were performed in a pre-pilot scale plant, equipped with an Electro MP

Cell with a Nb/BDD anode and a carbon-PTFE cathode. The effect of initial pH was evaluated because, depending on the pH, the CBZ can be neutral or present charge. The CBZ degradation was faster in the first 30 min, reaching similar values at the end of EO. On the other hand, mineralization starts only after 30 min, indicating that first the CBZ degradation occurs, originating byproducts and carboxylic acids, and merely after the mineralization will start. The efficiency and energetic consumption were also similar for the tested conditions. It means that EO can be applied in the treatment station at circumneutral values, saving chemicals.

Introduction

The carbendazim (CBZ) is a systemic fungicide used in several agricultural crops, considered moderately persistent in the soil, but that can be very persistent in water systems [1]. Besides, CBZ is listed among the 15 most consumed pesticides in Brazil [2].

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, Brazil, salatiel.silva@ufrgs.br.

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, Brazil.

Inevitably, CBZ ends up going to surface water, groundwater and soil, either directly (agricultural application), or due to the inefficiency of conventional wastewater treatment plants. It is known that most of the world uses conventional systems for water potabilization, which can pose risks to human health due to inefficiency in the removal of pesticides.

In this scenario, maybe electrooxidation (EO) applied in the wastewater treatment or in a hybrid processes (as membrane separation process) can help to remedy this problem [3].

As stated by the literature [4]”ISSN”:”15206890”,abstract”:”Traditional physicochemical and biological techniques, as well as advanced oxidation processes (AOPs, some characteristics can influence the EO process, as the electrode materials, current or potential applied, fluid dynamics, temperature, pH among others.

According to the microspecies distribution of CBZ (Fig. 1a) as function of the pH, they can be neutral or present positive or negative charge, may influencing the EO process. Therefore, the main goal of this study was to evaluate the influence of different initial pH on the removal of CBZ by electrooxidation on a pre-pilot scale plant. Also, degradation kinetics, mineralization current efficiency and specific energy consumption were estimated.

Material and Methods

All chemicals used have at least an analytical grade.

The work solutions were prepared diluting 100 mg of CBZ in 5 L of deionized water ($7 \mu\text{S cm}^{-1}$ at 25°C), with a previously adjusted pH in 2.7. Then, the solution was stirred for 24 h. Before the use, 7 g L^{-1} of Na_2SO_4 was added as supporting electrolyte, and when necessary, the pH was adjusted in 7.5 or 10.

The electrooxidation assays were conducted at a pre-pilot plant with 5 L of capacity. The solution was added in the reservoir and circulated by the Electro MP Cell (Tarm, Denmark), at a flow rate of 100 L h^{-1} (Seaflo, SFD1-040-060-51).

The cell was equipped with a Nb/BDD anode and a carbon-PTFE air-diffusion cathode, both with an active area of 100 cm^2 . The process was operated in galvanostatic mode, applying a current density of 10 mA cm^{-2} (Supplier DC power source, 150 V and 20 A). All tests were performed at room tempera-

ture and in triplicate. The samples were collected in a pre-determined time and characterized by pH, total organic carbon (TOC) and high-performance liquid chromatography (HPLC).

The pH was determined by a potentiometric method using a Lutron multi-parameter WA-2015 meter.

The TOC was determined by the Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) method on a Shimadzu analyzer model TOC-LCPH equipped with an automatic sampler. The analyzes were performed by catalytic thermal oxidation at 680 °C with continuous supply of oxygen flow.

The CBZ degradation was assessed by HPLC (LC20A, Shimadzu) equipped with a diode array detector (DAD, SPD-20AV) and autosampler (SIL-20A), operated in isocratic mode and injecting a volume sample of 20 μL . The stationary phase was a C18 column (Shim-pack XR-ODS, 3.0 mm ID \times 50 mm, Shimadzu), and the mobile one was 30% acetonitrile and 70% phosphate buffer, at a flow rate of 1 mL min^{-1} . The DAD was set in $\lambda = 281$ nm and the retention time was 4.1 min.

Results and Discussion

As mentioned above, pH is an important parameter to be evaluated in the EO process, since, depending on the protonation state of the pollutant, it can be more easily oxidized [4]”ISSN”:"15206890”,abstract”:"Traditional physico-chemical and biological techniques, as well as advanced oxidation processes (AOPs).

Another important point is that, in general, the wastewater and water to be treated have pH close to the neutrality, with variations. In this sense, if the best results of EO are achieved at pH 7.5, this may be an advantage due to the decrease in reagent consumption at the treatment plants.

For the EO tests, the work solution had the initial pH adjusted in 10 and 7.5. Only for the tests with pH 2.7, the pH was controlled by dropping a H_2SO_4 solution and the results will not be discussed, because the pH remained constant (Fig.1b).

It is observed in Fig.1b, that for tests with initial pH of 10 and 7.5 a decrease in the pH can be observed in the firsts 30 min, reaching the values of 7.9 and 3.9, respectively. Thereafter, the pH was constant for all tests.

Fig. 2a shows an exponential CBZ decay, indicating that the EO was operated above the limiting current, i.e. the process was under mass transport control [4]. Traditional physicochemical and biological techniques, as well as advanced oxidation processes (AOPs). It is also observed in Fig 2a, that in the first 30 min there is a fast CBZ degradation, probably generating 2-aminobenzimidazole [5], and just after, organic acids as byproducts, leading to a reduction in the pH values [6].

A pseudo-first-order kinetic model [6] was well fitted to the CBZ data to better compare the CBZ decay under different initial pH conditions. The results demonstrate that there is no difference in CBZ degradation between the distinct initial pH used (inset graphic at Fig. 2a).

Fig. 2b shows that there was no mineralization in the firsts 30 min of EO process, which may corroborate with the hypothesis that CBZ degradation into smaller molecules first occurs, then these byproducts are mineralized. This result is in line with those found by Olvera-Vargas [7], who attributes the slow change in TOC to the formation of very refractory intermediates, as carboxylic acids.

It seems that the initial pH value of the worked solutions presents no significant effect on CBZ oxidation, which was confirmed by an one-way ANOVA test (Statistica 13.5 software), resulting in a $p_{value} > 0.05$ ($p_{value} = 0.985$). It means that CBZ will be oxidized by hydroxyl radicals, persulfate anion and sulfate radicals generated at BDD/Nb, regardless its charge.

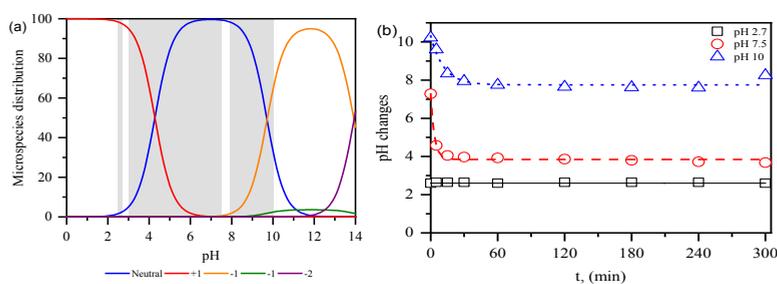


Figure 1. (a) CBZ microspecies distribution as pH function and (b) pH changes as a function of EO experimental time.

In order to assess the efficiency of the process and choose the best operating conditions for the EO, it is also important to estimate the mineralization current efficiency (MCE, %) [8], and the specific energy consumption (E_s , kWh kg^{-1}) [9].

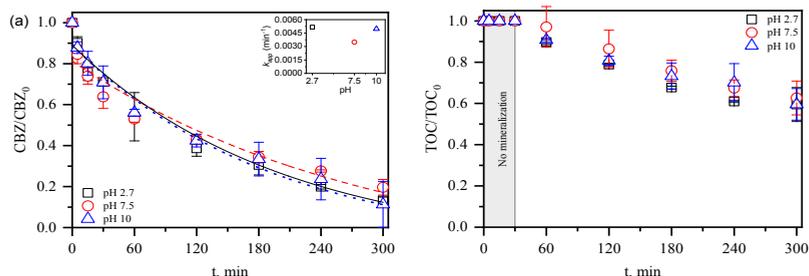


Figure 2. pH influence on the CBZ (a) degradation and (b) mineralization. Insert graphic shows the estimated apparent kinetic constant k_{app} (min⁻¹).

To elucidate the relationships among the operating parameters (initial pH and time) and the estimated E_s and MCE, the central composite design (CCD) based on the response surface methodology (RSM) was applied (Statistica 13.5 software).

As the potential of the electrochemical cell was almost constant at 5 V, and the TOC started to decrease similarly for all initial pH tested after 30 mins, it was expected similar E_s and MCE results. In fact, for all conditions, the E_s consumption decrease with time (Fig. 3a), reaching similar values at the end of the EO process.

It can be observed in Fig. 3b that an almost constant MCE values with time for different initial pH was found, indicating that the byproducts formed are mineralized at similar rate during all the EO process [6].

Despite the MCE reached are low, they are typical of the EO of organic compounds with low TOC content [4]”ISSN”:"15206890”,abstract”:"Traditional physicochemical and biological techniques, as well as advanced oxidation processes (AOPs).

It was also found that the EO process conducted at initial pH 7.5 presented lower E_s and MCE values when compared to the assays with initial pH at 10 or 2.7 (Fig. 3a), although it presents similar values of degradation and mineralization.

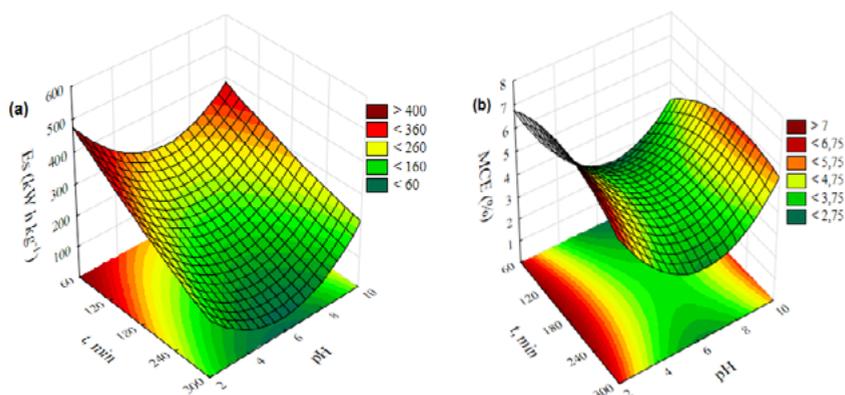


Figure 3. Three-dimensional plot of the initial pH-reaction time interaction to the (a) specific energy consumption and (b) mineralization current efficiency.

Conclusions

The CBZ fungicide was oxidized by EO independently of the initial pH value.

It was observed that the degradation of CBZ is faster in the first 30 min, after that, the degradation rate tends to decrease. On the other hand, mineralization starts only after 30 min, meaning that CBZ is first degraded into byproducts and carboxylic acids, and only after the mineralization process begins.

The EO process presented typical MCE values and the E_s tends to decrease with time. In this context, it is better to use the EO process at circumneutral pH, saving the use of chemicals at the treatment stations.

It is worth noting that different operational parameters are being tested in order to optimize the EO process. In addition, the carboxylic acids generated are being analyzed by HPLC using a Rezex Roa-Organic acid H^+ column, while gas chromatography coupled with triple-quadrupole mass spectrometry (GC-MSMS) analyzes will be performed to detect the byproducts. Not least, toxicity tests will be carried out.

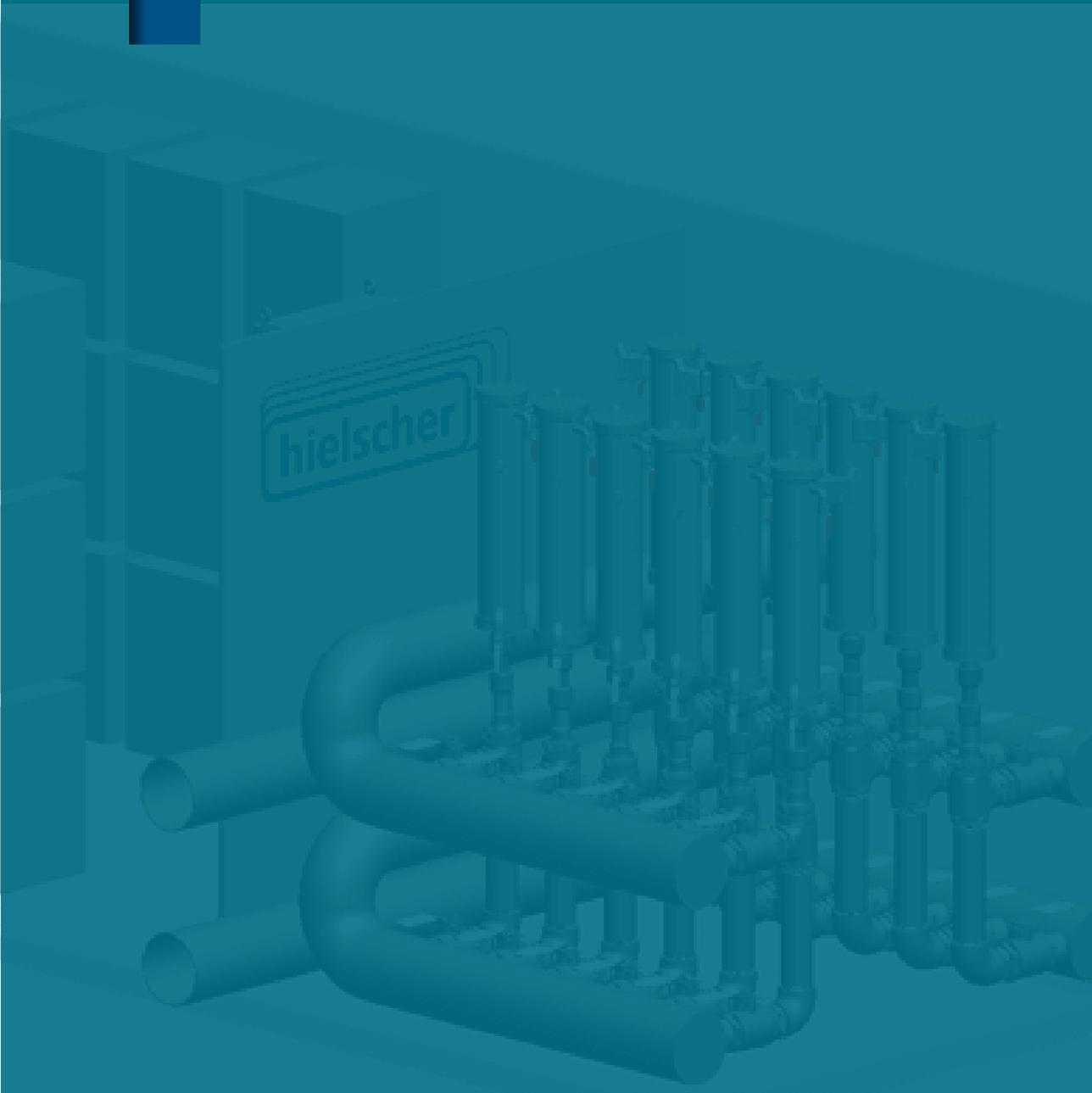
Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support of CAPES, CNPq, FAPERGS and FINEP.

References

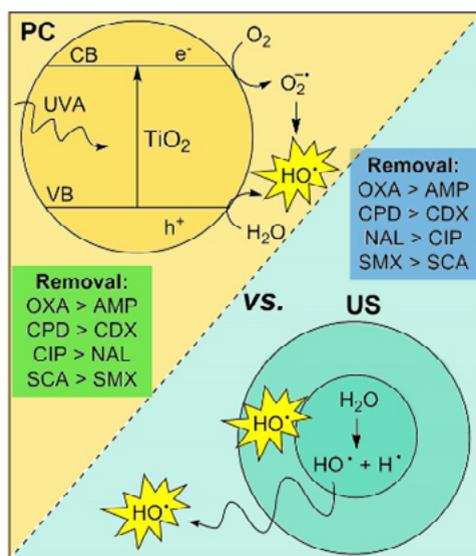
- [1] Carbendazim (Ref: BAS 346F), (n.d.). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/116.htm> (accessed March 8, 2021).
- [2] IBGE, Indicadores de desenvolvimento sustentável, Rio de Janeiro, 2015. <https://www.ibge.gov.br/biblioteca/visualizacao/livros/liv94254.pdf> (accessed March 9, 2021).
- [3] S.W. da Silva, J.B. Welter, L.L. Albornoz, A.N.A. Heberle, J.Z. Ferreira, A.M. Bernardes, *Curr. Pollut. Reports.* (2021).
- [4] C.A. Martínez-Huitile, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407.
- [5] R. Panadés, A. Ibarz, S. Esplugas, *Water Res.* 34 (2000) 2951–2954.
- [6] F.C. Moreira, J. Soler, M.F. Alpendurada, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, *Water Res.* 105 (2016) 251–263.
- [7] H. Olvera-Vargas, N. Oturan, E. Brillas, D. Buisson, G. Esposito, M.A. Oturan, *Chemosphere.* 117 (2014) 644–651.
- [8] M. Skoumal, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, *Chemosphere.* 71 (2008) 1718–1729. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.12.029>.
- [9] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J.L. Guiñón, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 143–149.

2.6 Ultrasonido de alta frecuencia



Photocatalytic and Sonochemical Treatment of Antibiotics from different classes: Comparative Study of the Structure-Degradability Relationships

S. Estrada-Flórez^{1,*}, E. Serna-Galvis^{1,2}, R. Torres-Palma¹.



The degradation of eight antibiotics belonging to different families: penicillins, cephalosporins, quinolones, and sulfonamides, was studied by heterogeneous photocatalysis with TiO₂-P25 (0.5 g L⁻¹) under UVA light (365 nm). The degradation was also performed by high-frequency ultrasound (375 kHz, 132 W L⁻¹). The comparative study was based on intrinsic properties of the two techniques, analysing the degradation trends and their relationship with the chemical structures of antibiotics and with their physicochemical properties. The same trend was

found in the degradation of penicillins and cephalosporins by PC and US, and an inverse trend for quinolones and sulfonamides. In addition, it was found that PC had a great mineralizing potential whereas US had a higher capacity to decrease antimicrobial activity. Furthermore, matrices such as fresh urine inhibited antibiotics degradation while mineral water enhanced the removal in US.

(1) Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis, Instituto de Química, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

(2) Grupo de Investigaciones Biomédicas Uniremington, Facultad de Ciencias de la Salud, Corporación Universitaria Remington (Uniremington), Calle 51 No. 51-27, Medellín, Colombia.

*sandra.e0110@gmail.com

Introduction

Antibiotics are contaminants of emerging concern (CECs), their presence in natural waters promotes the proliferation of bacterial resistance, becoming a risk to human and environmental health.¹ Besides, conventional processes in wastewater treatment plants (WWTPs) are unable to eliminate antibiotics,^{2,3} 112 samples, including influent and effluent wastewater, from different conventional wastewater treatment plants were collected. Two monitoring programmes were carried out along several seasons. The first was in June 2008 and January 2009, and the second in April and October 2009. During the first monitoring, the occurrence of 20 analytes in 84 urban wastewater samples (influent and effluent making necessary the research on alternative treatments, such as advanced oxidation processes (AOPs).⁴ which can result in toxic and adverse effects on aquatic organisms and consequently on humans. Unfortunately, WWTPs are not designed to remove CECs and secondary (e.g., conventional activated sludge process, CAS

This work aims to investigate the degradation of eight antibiotics: Oxacillin (OXA), ampicillin (AMP), cephadrine (CPD), cephadroxil (CDX), ciprofloxacin (CIP), nalidixic acid (NAL), sulfacetamide (SCA) and sulfamethoxazole (SMX), by two AOPs, photocatalysis with TiO_2 (PC) and high-frequency ultrasound (US).⁵ cephalosporins, quinolones, and sulfonamides in water were compared. The degradation efficiency and elimination order in distilled water were associated with the chemical structures and properties of antibiotics. After 60 min of treatment by PC and 30 min of treatment by US, similar trends were obtained for penicillins (PC: oxacillin (93% In PC, the irradiation of TiO_2 with UVA light promotes electrons from the valence band (VB) to the conduction band (CB) of the catalyst, generating electron-hole pairs (e^- - h^+) in the TiO_2 structure. Holes can oxidize water and hydroxyl anions to produce hydroxyl radicals (HO^\bullet). The pollutant (P) can react directly in the holes. Excited electrons react with O_2 to form superoxide radical anions ($\text{O}_2^{\bullet-}$), which can produce more hydroxyl radicals.⁶ sonochemistry, the photo-Fenton process and electrochemistry (with a Ti/IrO_2 anode in sodium chloride

In US, the introduction of ultrasonic waves to aqueous solutions induces the formation and growth of micro-bubbles. These bubbles reach a critical size and then they collapse generating strong conditions (~ 5000 K, ~ 1000 atm), in which dissolved oxygen and water are dissociated to produce hydroxyl radicals.⁶

The comparative study of PC and US does not allow us to determine which AOP is more efficient, but it does allow us to have insights about the affinity of each technique to degradation of the selected antibiotics, providing a tool for selecting the most suitable technique (PC or US) to remove antibiotics from water.

Material and Methods

Degradation of antibiotics by PC: Antibiotic solutions (240 mL, 40 μM) were irradiated during 1 h in absence and presence of TiO_2 (0.5 g L^{-1}) in a reactor using an UVA lamp (365 nm, 85 mW). Adsorption control was performed for 30 min before the photocatalytic treatment. The antibiotics degradation was followed by HPLC-DAD.

Degradation of antibiotics by US: Antibiotic solutions (240 mL, 40 μM) were treated using a Meinhardt ultrasound reactor (375 kHz, 132 W L^{-1}). The temperature was kept to 20°C using a Huber-Mini-chiller. The antibiotics removal was followed by HPLC-DAD and the H_2O_2 accumulation was determined by iodimetry.

Treatment extension: PC and US experiments with OXA and CDX were carried out at 240 min, TOC and AA were measured. The mineralization was evaluated in a Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer. The AA was determined by the inhibition zone method using *S. aureus*.

Results and Discussion

Structure-degradability relationship

As shown in Fig. 1, just quinolones are removed by UVA, especially the CIP, because quinolones absorb the UVA light and have self-sensitization. The adsorption control showed that OXA are adsorbed on the TiO_2 , while the adsorption of NAL is negligible. This is due to OXA is negatively charged at the working pH, while AMP is zwitterionic. The adsorption of cephalosporins and sulfonamides was also negligible. CIP undergo moderate adsorption and NAL had high adsorption. CIP is in a zwitterionic form, and TiO_2 could be in neutral form (pH~pzc of TiO_2), decreasing the interaction. The acid group in NAL could be neutral or negative (pH~pKa); if it is negatively charged, it could be more attracted to the positively charged TiO_2 .

In PC, the removal of OXA is faster than AMP, this because OXA is adsorbed on TiO_2 , and this contributes to a faster degradation rate.⁸ The same trend was obtained by US. At the working pHs, OXA has a lower S_w , a higher Low P, and a lower TPSA, which makes OXA more hydrophobic, which allow it to get closer to the interface of cavitation bubbles where there is a greater concentration of HO^\bullet , favouring its degradation.

The photocatalytic removal of CPD was faster than CDX, this is partly due to the greater CPD adsorption on the TiO_2 surface. The same trend was exhibited by US with due to the higher Log P values and lower TPSA values of CPD.

In the case of quinolones, the CIP removal is faster than NAL removal by PC, due to the photolytic behaviour of CIP, even though NAL has greater adsorption in the TiO_2 surface. An opposite trend was found in the removal by US, due to the highest Low P and lowest S_w and TPSA values of the negatively charged NAL, which makes this compound more hydrophobic than the zwitterionic CIP.

Regarding sulfonamides, in PC, the removal of SCA is faster than SMX. Nevertheless, by US, a contrary trend was found. At working pHs, SCA is in an anionic form, while SMX could be neutral or anionic ($\text{pH}_1 \sim \text{pKa}_2$). Although at these conditions, SMX has a higher TPSA value, SMX also exhibited higher Low P and a lower S_w , which increase its hydrophobicity, and therefore, its degradation rate. In all cases, the accumulation of H_2O_2 generated by the recombination of HO^\bullet during the sonochemical treatment increases as the treatment occurs. Moreover, the lowest accumulation of H_2O_2 is given for the antibiotic with faster degradation, which agrees with a radical pathway upon ultrasonic action.

Treatment extension: treatments were extended up to 240 min and OXA (faster removal) and CDX (lower removal) were selected. At 120 min, when OXA is 100% removed by PC, 28% of TOC is eliminated, and it reaches 65% of removal after 240 min of treatment. Meanwhile, in US, when OXA is completely removed (80 min), 1% of TOC is eliminated, which increased only to 9% at the end of the experiment. Similarly, when a removal of 96% of CDX has been achieved by PC (240 min), 55% of TOC removal occurred. On the contrary, in US, when a similar removal has been achieved (94%, at 240 min) only 4% of the TOC has been removed. From these findings is inferred that the PC technique has a great mineralizing ability compared to US.

Regarding the AA evolution, a complete elimination is reached when OXA is 100% and 83% removed by PC and US, respectively. Similarly, 100% of the AA removal occurred when 58% and 30% of CDX was eliminated by PC and US, respectively. Thus, US has a higher capacity to transform the initial pollutants in by-products without AA.

Matrix effect: the photocatalytic and sonochemical experiments were performed in mineral water (MW) and fresh urine (FU) (synthetic matrices). CDX was selected as a model pollutant.

Inhibitions of ~23% and 10% in the CDX removal were found by PC and US, respectively in the FU matrix. This could be associated to the competing effects of anion substances (chlorine or sulfate), which can scavenge the radical species or trap the holes. In turn, in the US process, most of the matrix components have a more hydrophilic nature than the antibiotic, exerting a low competence.

The treatment by PC in MW is slightly inhibited (~5%) due to the competition of the CDX with the MW components for the active species. Interestingly, a significant enhancement of the CDX removal (~12%) during US action in MW was observed. This could be due to salting out effects and the reaction of HO• with bicarbonate to produce carbonate radicals (HCO_3^\bullet , $\text{CO}_3^{\bullet-}$), which can participate in the degradation process, enhancing the pollutant removal.

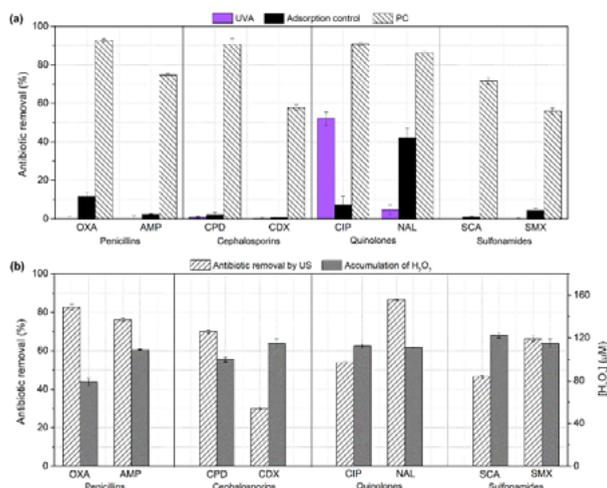


Figure 1. Antibiotic removal after treatment by (a) PC (1 h), including UVA (1 h) and adsorption controls (30 min), and by (b) US including the H₂O₂ accumulation (30 min).

Conclusions

The degradation trend during the treatment by PC or US is strongly dependent of the chemical structure of the antibiotics at the experimental pH, adsorption on the TiO_2 , and hydrophobicity. The PC process showed a great potential for the mineralization of antibiotics. Meanwhile, the US process showed a higher capacity to transform the initial antibiotics into by-products without antimicrobial activity. Besides, the degradation of the model antibiotic (CDX) in FU was inhibited in both processes. In addition, the removal of CDX in MW by PC was slightly inhibited, whereas in US the pollutant degradation was significantly enhanced, which could be mainly related to a particular role of bicarbonate in each process.

Acknowledgments

We thank Minciencias COLOMBIA for financial support through the Projects 111577757323 and 777-2017. Also, the authors thank the financial support provided by the Royal Society (UK) through the project ICA\R1\191053. S. E. Estrada-Flórez is grateful to Minciencias for the provision of her postdoctoral scholarship (Grant 811-2018).

References

- [1] C. Manaia, G. Macedo, D. Fatta-Kassinos, O. Nunes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 100 (2016) 1543–1557.
- [2] E. Gracia-Lor, J. Sancho, R. Serrano, F. Hernández, *Chemosphere* 87 (2012) 453–462.
- [3] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, *Water Res.* 45 (2011) 1165–1176.
- [4] L. Rizzo, S. Malato, D. Antakyali, *Sci. Total Environ.* 655 (2019) 986–1008.
- [5] S. Estrada-Flórez, E. Serna-Galvis, R. Torres-Palma, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104359.
- [6] E. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A. Giraldo, O. Flórez, R. Torres-Palma, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 953–962.
- [7] J. Holmberg, E. Ahlberg, J. Bergenholtz, M. Hassellöv, Z. Abbas, *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 168–176.
- [8] X. Van Doorslaer, K. Demeestere, P. Heynderickx, H. Van Langenhove, J. Dewulf, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 540–547.

- [9] V. Alekseev, *Pharm. Chem. J.* 44 (2010) 14–24.
- [10] S. Babić, A. Horvat, D. Mutavdžić Pavlović, M. Kaštelan-Macan, *TrAC Trends Anal. Chem.* 26 (2207) 1043–1061.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se han convertido en potenciales alternativas sostenibles para ser aplicados en diversas áreas como el tratamiento de aguas residuales de diferentes fuentes, tratamiento de contaminantes en diferentes matrices, desinfección, potabilización, desarrollo de nuevos materiales, producción de hidrógeno, biocombustibles, entre muchas otras. Su importancia ha trascendido a tal punto que algunas de estas son valoradas para transferencia tecnológica en aplicaciones a escala industrial. En el año 2015, un grupo de investigadores colombianos que trabajan en esta temática tomó la iniciativa de crear un evento de carácter nacional que permitiera mostrar y divulgar los avances de los diferentes grupos de investigación en estas tecnologías, teniendo en cuenta que Colombia ha sido considerado un país líder en Latinoamérica y que los aportes en investigación en PAOs han sido reconocidos a nivel internacional.

