



DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL Y DICLOFENACO DE SODIO A PARTIR DE SISTEMAS TIPO FENTON.

Tesis

Asesor

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Dedicatoria.

A mis **padres**

Juanita Narváez Robles y Guadalupe Javier Ulloa Ríos,

Quienes han sido los pilares de mi vida

Y que a pesar de que durante el viaje viéramos caminos negros y sinuosos

Jamás dejaron de creer en mí en cada una de las facetas de mi vida.

Gracias por el regalo de estar a mi lado.

A mis **abuelos**

Manuel Narváez Avalos y Juana Robles de Narváez

Supieron como guiar a sus hijos y con el mismo amor y respeto

Guiaron a sus nietos.

Gracias por cuidarme día a día, aunque la distancia sea grande.

Agradecimientos

Al Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, por la confianza otorgada antes y durante los estudios de posgrado, ya que, sin su invaluable ayuda durante los buenos y malos momentos, no hubiera podido culminar mis estudios de doctorado ni tener la confianza para abrirme camino en este nuevo rumbo que he de iniciar.

Al Dr. Erick Roberto Bandala por su valiosa amistad, su confianza, por sus consejos y lo más importante por haber llevado al mundo de la investigación el cual hoy en día se ha convertido en mi pasión.

A la familia Maya Crespo, en especial al Dr. José Miguel Maya Pizaña el cual me aconsejo y apoyo durante este largo camino, en el cual me mostró que el realizar una actividad con pasión es todo lo que se necesita para lograr triunfar en la vida.

A la familia Casasa Antolin que se convirtieron en una segunda familia y con especial agradecimiento al señor Gustavo Casasa Richardi el cual con sus atinados consejos me animó a jamás rendirme ante nada.

A la Lic. Neiba Giselle Yee, la cual después de un poco tiempo en el cual vivimos grandes y tristes momentos, me mostró que cuando una persona es considerada como parte de tu familia, el tiempo y la distancia no serán ningún impedimento para estar ahí.

Al M.C. Cipriano Mitre Arreguín, debido a que lo que comenzó como una convivencia profesional en la universidad se convirtió en una amistad, la cual el tiempo solo la hace más fuerte.

A la doctora Laura Sol Pérez Flores, quien se convirtió en más que una amiga, sino en una hermana mayor, la cual a pesar de la distancia sigue cuidando de mí.

Al Ing. Gustavo Ignacio Fregoso González, el cual a pesar de no poseer mi sangre se convirtió en mi hermano, ya que junto a él formé parte de la persona que soy ahora.

A mis amigos y compañeros Jarumi Odili, Liliana Álvarez, Daniel García, Deborah Villaseñor, Nelson Bravo, Lorena Mendez, Martín Pacheco, Adam Clurman y Ahdee Zeidman, por que debido a la excelente compañía y su sincera amistad que me brindaron en todo este camino llamado vida hicieron de mi estancia un tiempo inolvidable.

A Hunter, el cual desde el día que llegó a mí no me abandonó y el cual en los momentos más difícil muestra su apoyo, el cual me hace levantarme y seguir.

Gracias

Agradecimientos institucionales

A la **Universidad de Guanajuato**, por la disposición de ayudarme a realizar mis estudios de doctorado y así generar nuevos conocimientos en el área de la química ambiental.

A la **Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP)**, por el apoyo financiero que recibí a lo largo de mis estudios de doctorado.

A las **Dirección de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE), Sede la Venada y Noria Alta**, por todo el apoyo brindado por sus trabajadores para poder desarrollar mis estudios de doctorado.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca nacional y mixta que permitieron que realizara mi doctorado dentro y fuera del país.

Al **Centro de Investigación del desierto (DRI, por sus siglas en inglés)** de las Vegas Nevada, por haberme aceptado durante la estancia de un año que realice con ellos y por no solo haber compartido conmigo sus instalaciones, sino también enseñanzas personales y profesionales que nunca olvidaré.

A la **Universidad Autónoma de Nayarit (UAN)**, por brindarme el apoyo financiero para no solo lograr los estudios de doctorado, sino también para llevar a cabo una estancia de investigación fuera de México.

Gracias

Índice

1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	3
2.1. Contaminantes emergentes.	3
2.1.1. Fármacos.	4
2.1.2. Antibióticos, biocida y pesticidas.	4
2.1.3. Productos de cuidado personal.	5
2.2. Procesos avanzados de oxidación (PAOs).	5
2.3. Reacción de Fenton.	6
2.4. Reacción tipo Fenton.	7
2.4.1. Sistema Co/PMS en fase homogénea.	7
2.4.2. Sistema Co/PMS en fase heterogénea.	8
2.5. Co_3O_4	9
3. Justificación.	10
4. Hipótesis.	13
5. Objetivos.	14
5.1. Objetivos General.	14
5.2. Objetivos específicos.	14
6. Metodología.	15
6.1. Experimentos en fase homogénea.	15
6.1.1. Seguimiento de la descomposición de PMS.	15
6.1.2. Seguimiento de producción y descomposición de persulfato.	16
6.1.3. Seguimiento de la generación del radical hidroxilo.	16
6.1.4. Degradación de acetaminofén.	16
6.1.5. Degradación del diclofenaco.	17
6.2. Experimentos en fase heterogénea.	17
6.2.1. Síntesis del óxido de cobalto Co_3O_4	18
6.2.2. Caracterización del óxido de cobalto Co_3O_4	18
6.2.3. Seguimiento de descomposición de PMS.	18
6.2.4. Seguimiento de producción y descomposición de persulfato.	18
6.2.5. Seguimiento de la generación del radical hidroxilo.	18
6.2.6. Degradación de acetaminofén.	19

6.3.	Métodos analíticos.....	19
6.3.1.	Cuantificación de PMS.....	19
6.3.2.	Cuantificación de persulfato.....	19
6.3.3.	Cuantificación del radical hidroxilo.....	19
6.3.4.	Determinación de Paracetamol (Acetaminofén).....	20
6.3.5.	Determinación de Diclofenaco.....	20
6.3.6.	Determinación de demanda química de oxígeno (DQO).....	20
6.3.7.	Determinación de ácidos carboxílicos.....	20
6.4.	Análisis de datos.....	20
7.	Resultados y Discusiones.....	21
7.1.	Experimentos en fase homogénea.....	21
7.1.1.	Seguimiento de la descomposición de PMS.....	21
7.1.2.	Desarrollo de modelo cinético.....	23
7.1.3.	Seguimiento de la producción y descomposición de persulfato.....	26
7.1.4.	Producción de radical hidroxilo.....	26
7.1.5.	Degradación de acetaminofén.....	30
7.1.6.	Degradación de diclofenaco.....	41
7.2.	Experimentos en fase heterogénea.....	47
7.2.1.	Caracterización del óxido de cobalto Co_3O_4	48
7.2.2.	Seguimiento de la descomposición de PMS.....	49
7.2.3.	Modelo cinético de la descomposición del PMS.....	52
7.2.4.	Degradación de acetaminofén.....	54
7.2.5.	Identificación de intermediarios.....	56
7.3.	Comparación de fase homogénea y heterogénea.....	60
7.3.1.	Seguimiento de la descomposición de PMS.....	60
7.3.2.	Seguimiento de producción del radical hidroxilo.....	61
7.3.3.	Degradación de acetaminofén.....	63
8.	Conclusiones.....	65
9.	Referencias.....	67

Índice de Figuras.

Figura 1. Estructura tridimensional del Co_3O_4	10
Figura 2. Estructura química de Diclofenaco (a) y acetaminofén (b)	10
Figura 3. Esquema de la metodología utilizada para los experimentos en fase homogénea.	15
Figura 4. Esquema de la metodología utilizada para los experimentos en fase heterogénea.	18
Figura 5. Descomposición de PMS utilizando diferentes concentraciones iniciales de PMS (a) 15, (b) 10 y (c) 5 mM y Co^{2+} (▲) 0.05, (◆) 0.10 and (●) 0.20 mM.	23
Figura 6. Determinación del coeficiente de determinación para la degradación de acetaminofén a diferentes concentraciones de PMS y cobalto.....	25
Figura 7. Generación de radicales $\cdot\text{OH}$ a (a) 15, (b) 10 y (c) 5 Mm de PMS y diferentes concentraciones de Co^{2+} : (●) 0.2 y (◆) 0.1 mM.....	29
Figura 8. Degradación de ACT utilizando (a) 0.20, (b) 0.10 y (c) 0.05 mM de Co^{2+} y diferentes valores de relación molar ACT/PMS: (■) 1:23 sin cobalto, (▲) 1:8, (◆) 1:15 y (●) 1:23 a 25.0° C.....	31
Figura 9. Degradación de ACT normalizada ($[\text{ACT}]_0 = 0.66$ mM) utilizando el sistema Co^{2+} /PMS con (a) 15, (b) 10 y (c) PMS 5 mM. $[\text{Co}^{2+}]_0$: (■) 0.0, (▲) 0.050, (◆) 0.10 y (●) 0.20 mM. Temperatura 25.0 ° C.....	33
Figura 10. Efecto de la temperatura sobre la descomposición de ACT normalizada ($[\text{ACT}]_0 = 0.660$ mM) usando $[\text{PMS}]_0 = 10$ mM y $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.10$ mM. Temperatura (●) 15.0, (■) 20.0, (◆) 25.0 y (▲) 30.0° C.....	35
Figura 11. Efecto de los principales factores para la degradación de acetaminofén.	37
Figura 12. Gráfico de superficie de respuesta para degradación de ACT frente a concentraciones de PMS y Co^{2+} a 25.0° C.	38
Figura 13. Degradación de ACT por proceso de Co^{2+} /PMS a (●) 15 mM PMS y 0.20 mM Co^{2+} y (■) 10 mM PMS y 0.10 mM Co^{2+} a 25.0 ° C.....	39
Figura 14. Reducción de DQO para ACT por proceso de Co^{2+} /PMS a (●) 15 mM PMS y 0.20 mM Co^{2+} y (■) 10 mM PMS y 0.10 mM Co^{2+}	40
Figura 15. Evolución de los ácidos carboxílicos generados durante los ensayos de degradación de ACT por el proceso de Co^{2+} /PMS a $[\text{PMS}] = 15$ Mm y $[\text{Co}^{2+}] = 0.20$ mM: ácidos (●) málico y (■) succínico.	41
Figura 16. Degradación de diclofenaco (DCF) ($[\text{DCF}]_0 = 0.314$ mM) por el sistema Co^{2+} /PMS con una concentración de Co^{2+} de 0.2 mM y diferentes concentraciones de PMS: (▲) 0.0, (◆) 5.0 mM, (■) 10 mM y (●) 15 mM.....	42
Figura 17. Degradación de DCF ($[\text{DCF}]_0 = 0.314$ mM) usando el sistema Co^{2+} /PMS bajo las siguientes condiciones: (●) $[\text{PMS}] = 15$ mM y $[\text{Co}^{2+}] = 0.2$ mM, (■) $[\text{PMS}] = 15$ mM y $[\text{Co}^{2+}] = 0.1$ mM, (○) $[\text{PMS}] = 10$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 0.2$ mM, (□) $[\text{PMS}] = 10$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 0.1$ mM y (▲) $[\text{PMS}] = 15$ mM (control).	43
Figura 18. Desintegración de DQO utilizando el sistema Co^{2+} /PMS a las siguientes condiciones: (●) $[\text{PMS}] = 15$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 0.2$ mM y (■) $[\text{PMS}] = 10$ mM, $[\text{Co}^{2+}] = 0.2$ mM.	45

Figura 19. Cromatograma de HPLC de fase inversa para (a) DCF 0.314 mM y (b) después de 30 minutos de reacción de DCF 0.314 mM con 10 y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente.	46
Figura 20. Producción y degradación de ácido oxálico detectado durante la degradación de 0.314 mM DCF por el sistema Co^{2+} /PMS con $[\text{PMS}]=10$ mM y $[\text{Co}^{2+}]=0.2$ mM.	47
Figura 21. Análisis DRX de CoO y Co_3O_4	48
Figura 22. Imagen de microscopio electrónico de barrido de Co_3O_4 en tamaños de poro de (a) 10 μm , (b) 2 μm y (c) 1 μm y (d) la composición elemental utilizando espectroscopía de rayos X de dispersión de energía.....	49
Figura 23. Catálisis de PMS con Co_3O_4 a diferentes concentraciones de PMS a) 5, b) 3 y c) 1 mM y Co_3O_4 : (◆) 0.05, (■) 0.1 y (●) 0.2 g L^{-1}	51
Figura 24. Valores de coeficiente de determinación obtenidos a diferentes valores de relación molar a/b, así como concentraciones iniciales de PMS y cargas de Co_3O_4 . $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH = 6 y temperatura= 25°C	53
Figura 25. Degradación ACT normalizada por el sistema Co_3O_4 /PMS a diferentes concentraciones de PMS de a) 5, b) 3 y c) 1 mM y cargas de Co_3O_4 de (●) 0.05, (■) 0.1 y (◆) 0.2 g L^{-1} . $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH = 6 y temperatura = 25°C	55
Figura 26. Evolución del ácido carboxílico a partir de la degradación de ACT por el proceso Co_3O_4 /PMS: (●) ácido málico y (■) ácido succínico. $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH = 6 y temperatura= 25°C	57
Figura 27. Vía sugerida para la degradación de ACT por el proceso Co_3O_4 /PMS.	59
Figura 28. Catálisis de PMS en a) fases homogéneas (abiertas) y b) heterogéneas (cerradas), utilizando una concentración de PMS de 5 mM y diferentes cargas de Co_3O_4 de (◆) 0.05, (■) 0.1 y (●) 0.2 g L^{-1} y concentraciones de Co^{2+} de (◇) 0.05, (□) 0.1 y (○) 0.2 mM. $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH = 6 y temperatura = 25°C	61
Figura 29. Generación de radicales hidroxilos por reacción de Co /PMS en a) fases homogéneas y b) heterogéneas a una concentración de PMS de 5 mM y diferentes cargas de Co_3O_4 de (■) 0.1 y (●) 0.2 g L^{-1} y concentraciones de Co^{2+} de (□) 0.1 y (○) 0.2 mM. $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH=6 y temperatura = 25°C	63
Figura 30. Degradación de ACT por a) Co^{2+} /PMS (homogéneo) y b) Co_3O_4 / PMS (heterogéneo) a una concentración de PMS de 5 mM y diferentes concentraciones de Co^{2+} de (○) 0.05, (□) 0.1, y (◇) 0.2 Cargas mM y Co_3O_4 de (●) 0.05, (■) 0.1, y (◆) 0.2 g L^{-1} . $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH = 6 y temperatura = 25°C	64

Índice de Tablas.

Tabla 1. Desarrollos recientes de técnicas analíticas para detección de CE en muestras de agua.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 2. Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes.	5
Tabla 3. Procesos Avanzados de oxidación principalmente reportados (modificado) [93] ..	6
Tabla 4. Eficiencia de degradación de CE a partir de tratamientos convencionales.	10
Tabla 5. Tabla comparativa de degradación de CE a partir de PAOs.	12
Tabla 6. Tabla de gradiente de concentración de la fase móvil para la detección de fármacos por HPLC de fase inversa.	20
Tabla 7. Constantes de velocidad y su correspondiente coeficiente de determinación, para la degradación de ACT por el sistema Co^{2+} /PMS a diferentes condiciones experimentales.	25
Tabla 8. Diseño experimental para pruebas químicas.	35
Tabla 9. Análisis de varianza (ANOVA).....	36
Tabla 10. Constantes de velocidad y su correspondiente coeficiente de determinación, para la degradación de DCF por el sistema Co^{2+} /PMS a diferentes condiciones experimentales.	44
Tabla 11. Valores constantes de velocidad cinética de segundo orden para la descomposición de PMS con Co_3O_4 a diferentes concentraciones iniciales de PMS y cargas de Co_3O_4	54
Tabla 12. Cinética de segundo orden para la degradación de ACT a diferentes concentraciones iniciales de PMS y cargas de Co_3O_4	56

1. Introducción.

La investigación sobre la calidad del agua comúnmente se enfoca en nutrientes, contaminantes microbianos, metales pesados y contaminantes prioritarios. Sin embargo, investigaciones recientes revelan la presencia de una multitud de contaminantes orgánicos que afectan significativamente la calidad del agua. Estos contaminantes se originan en diversas fuentes y generalmente en concentraciones que van desde ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ [1,2]. Este grupo de contaminantes, denominados contaminantes emergentes (CEs), son compuestos químicos que comúnmente están presentes en el agua, pero que recientemente se han reconocido como importantes contaminantes del agua. Los contaminantes emergentes son sustancias naturales o de origen sintético que comúnmente no se monitorean en el ambiente y que tienen efectos indeseables conocidos o sospechados sobre los humanos y el ecosistema. Este grupo incluye compuestos tales como productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP), plaguicidas y hormonas que tienen efectos adversos en los sistemas endocrinos humanos y de vida silvestre. Por lo tanto, estos se incluyen en el grupo de compuestos disruptores endocrinos (EDC), los cuales se definen como sustancias químicas capaces de alterar el equilibrio hormonal, pudiendo provocar diferentes efectos adversos sobre la salud humana. La atenuación natural y los procesos de tratamiento convencionales no son capaces de eliminar estos microcontaminantes del agua residual, agua superficial o agua potable, y se ha informado que se bioacumulan en macroinvertebrados, otros organismos en la red alimentaria acuática y humanos [3–5].

La importancia de este tema debe ser vista en el contexto de los crecientes impactos perjudiciales del cambio climático en los patrones de lluvia y agravada por las oportunidades limitadas para incrementar las fuentes convencionales de agua para mejorar el suministro de agua en las ciudades [1,6]. Desafortunadamente, la variedad de CE detectados en el agua ha aumentado en los últimos años, principalmente como resultado de los avances en las técnicas analíticas, lo que resulta en su detección a concentraciones muy bajas en muestras de agua [6–10]. La reutilización exitosa del agua no solo depende de su disponibilidad, sino que también es esencial un tratamiento adecuado. Aunque se han llevado a cabo investigaciones científicas exhaustivas de contaminantes como nutrientes, hidrocarburos y metales pesados en aguas pluviales y aguas residuales, solo un número muy limitado de estudios sistemáticos han informado sobre la presencia de CEs e incluso menos relacionados con la identificación del tratamiento apropiado. En consecuencia, la reutilización sostenible de agua contaminada con CEs es un desafío continuo.

Es imperativo que, antes de que los impactos perjudiciales del cambio climático obliguen a las comunidades a reutilizar el agua sin las salvaguardas adecuadas, se adopten buenas prácticas respaldadas por políticas científicamente sólidas para mitigar los posibles riesgos para la salud humana y el medio ambiente. La incapacidad para regular adecuadamente los CEs en el agua genera que se corra el riesgo de desperdiciar la oportunidad de utilizar de forma eficiente una de las últimas fuentes de agua disponibles y en gran medida no comprometidas para muchas áreas urbanas. Identificar las tendencias tecnológicas y las lagunas de conocimiento en relación con la eliminación de contaminantes emergentes en el

agua es una prioridad que debe abordarse para informar a la comunidad científica sobre la adopción de mejores prácticas para garantizar el uso de agua potable para la comunidad.

La cantidad de grupos químicos que constituyen CE's es grande y continúa creciendo a medida que se identifican nuevos compuestos químicos para formar parte de esta clasificación. En su revisión semestral de CE's en agua, Richardson y Ternes [11] han incluido una amplia variedad de compuestos, que incluyen sucralosa y otros edulcorantes artificiales, nanomateriales, compuestos perfluorados, subproductos de desinfección, protectores solares y filtros UV, retardantes de llama, benzotriazoles y benzotiazoles, siloxanos, ácidos nafténicos, almizcles, toxinas de algas y líquidos iónicos. Con los avances en la industria química, se espera que la variedad de compuestos potencialmente dañinos para los humanos y el ecosistema liberados al ambiente crezca significativamente a lo largo de los años [12,13]. En los últimos años, los investigadores han mostrado un mayor interés en el control de CE's, pero existe poco acuerdo sobre la lista de sustancias que deben ser controladas [14].

Los productos farmacéuticos son un grupo importante de CE's y su presencia en el agua potable ha generado preocupación significativas con respecto al riesgo de efectos estrogénicos y otros efectos adversos sobre los seres humanos y la fauna [15]. Se estima que aproximadamente 3,000 sustancias diferentes se usan como ingredientes farmacéuticos, incluidos analgésicos, antibióticos, antidiabéticos, beta bloqueadores, anticonceptivos, reguladores de lípidos, antidepresivos y medicamentos contra la impotencia. Solo un pequeño subconjunto de estos CE's se ha investigado en estudios ambientales. El uso a gran escala de productos farmacéuticos también ha aumentado su presencia en agua superficial, agua subterránea, agua residual y escurrimientos de agua pluvial en áreas urbanas [16–19].

En consecuencia, se han sido desarrollado múltiples investigaciones en las cuales los CE's han sido degradados por medio de tratamientos convencionales y no convencionales (e.g., tratamientos de cambio de fase y procesos avanzados de oxidación) en los últimos años. De los diversos tipos de tratamiento desarrollados, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) han demostrado una alta eficiencia en la degradación de CE's y por ello han sido ampliamente estudiados por la comunidad científica [2].

Los PAOs son descritos como reacciones que generan radicales libres (e.g., radicales hidroxilo, $\cdot\text{OH}$) en el seno de la reacción, o *in situ*, capaces de oxidar compuestos orgánicos [20,21]. De la amplia variedad de PAOs disponibles (e.g., Ozonización, fotocátalisis y la reacción de Fenton) [22,23], las reacciones de tipo Fenton han demostrado una alta eficiencia para la degradación de contaminantes orgánicos [24–26]. Las reacciones tipo Fenton, se basan en la producción de radicales libres (e.g., radicales de oxígeno y/o azufre) a través de la descomposición de un oxidante (e.g., persulfato o peroximonosulfato) usando un metal de transición (e.g., cobalto o cobre) como activador [27].

En los últimos años, una reacción tipo Fenton específica que ha llamado la atención de la comunidad científica ha sido la descomposición catalítica del peroximonosulfato (PMS) con cobalto (e.g., el proceso $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$) debido a su eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos [25,26,28,29]. Sin embargo, pocos trabajos han sido desarrollados

en los cuales se lleve a cabo un seguimiento sistemático del proceso Co^{2+} /PMS e incluyan información que explique cómo se lleva a cabo la descomposición del PMS [28].

Debido a ello, la presente tesis se desarrolló a partir de un diseño experimental sistemático en el cual se buscó determinar cómo, a partir de la descomposición de PMS activada por cobalto (Co^{2+} /PMS), se genera la formación de radicales libres en las fases homogénea y heterogénea, cómo el cambio de fase (e.g., homogénea a heterogénea) modifica la eficiencia de descomposición de PMS y, a partir de ello, identificar las mejores condiciones experimentales para la degradación de fármacos (e.g., paracetamol y diclofenaco de sodio) en agua.

2. Antecedentes.

2.1. Contaminantes emergentes.

Evidencia reciente sugiere que nuevas sustancias sintéticas ajenas a los organismos vivos o ecosistemas, también conocidas como xenobióticas, son encontradas en el medio acuático [30–38]. Algunas de estas sustancias, referidas como contaminantes emergentes (CEs), incluyen una amplia gama de diversos compuestos químicos, así como metabolitos y productos de transformación [39–42], los cuales solo puede ser detectados con metodologías analíticas altamente sensibles en concentraciones del orden de nanogramos por litro (ng L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$) (Tabla 1).

Tabla 1. Desarrollos recientes de técnicas analíticas para detección de CE en muestras de agua.

Número de ECs/tipo	Equipo y condiciones de análisis	Referencias
27 CE/s fármacos, protectores solares, fragancias, antisépticos	Cromatografía de gases/-espectrometría de masas (GC-MS) con modo de impacto de electrones (energía de ionización de 70 eV) utilizando una columna TRB5-MS.	[43–46]
105 fármacos y PPCP; 21 drogas y metabolitos.	Espectrometría de masas de tiempo de vuelo por electro proyección de cromatografía líquida en modos positivo y negativo.	[47]
8 edulcorantes artificiales;	Cromatografía de líquidos acoplada a espectrofotometría masas (LC/MS) con interfaz de electrospray (ESI)	[48]
44 productos fármacos y 13 EDCs	Cromatógrafo de líquidos acoplado a un espectrómetro de masas (UPLC-MS/MS)	[49]
90 CE/s fármacos y estrógenos	UPLC-MS / MS con ESI y utilizando una columna Acquity BEH C18 para los modos positivo y negativo.	[50]
8 CE/s compuestos perfluorados y fármacos	Rápido LC-MS / MS con ESI y utilizando una columna Zorbax XDB-C18.	[51]

Debido a la presencia de CE's en el ambiente, se han realizado diversos estudios en los cuales han sido catalogados conforme el consumo, las concentraciones ambientales pronosticadas, así como los resultados toxicológicos, datos farmacológicos y fisicoquímicos [52–54]. De los diversos estudios desarrollados, algunos reportes muestran que las concentraciones encontradas en los cuerpos de agua son generalmente bajas [55–58], lo que plantea preguntas sobre los posibles impactos de los CE's en el ambiente, en la salud humana y animal después de exposición a largo plazo.

Debido a la amplia cantidad de CE's reportados, se han desarrollado diversas divisiones de este tipo de contaminantes. Entre las cuales los compuestos que han resaltado por su impacto ambiental y en la salud humana han sido los fármacos y productos de cuidado personal (PPCP), drogas ilícitas, hormonas y esteroides, benzotiazoles, benzotriazoles, naftalenos policlorados (PCN), perfluoroquímicos (PFC), alcanos policlorados (PCA), polidimetilsiloxanos (PDMS), almizcles sintéticos, compuestos de amonio cuaternario (QAC), bisfenol A (BPA) y sus derivados, triclosán (TCS), triclocarban (TCC), plaguicidas polares y productos veterinarios [2,54,59].

2.1.1. Fármacos.

En los últimos años, los fármacos han recibido cada vez más atención como posibles productos químicos bioactivos en el ambiente [59–62]. Se consideran contaminantes emergentes en los cuerpos de agua porque todavía no están regulados o se encuentran actualmente en un proceso de regulación, aunque las directivas y los marcos legales aún no están establecidos. Los fármacos entran continuamente en el ambiente y prevalecen en pequeñas concentraciones [63–65], lo que puede afectar la calidad del agua y potencialmente afectar el suministro de agua potable, los ecosistemas y la salud humana [66–68].

La presencia de fármacos en el agua es atribuible a productos de higiene personal, desechos de la industria farmacéutica, desechos hospitalarios y medicamentos terapéuticos. La persistencia de productos farmacéuticos traza y otros xenobióticos en el agua potable es otro problema de salud pública, ya que se sabe poco sobre la salud crónica potencial y efectos asociados con la ingestión a largo plazo de mezclas de estos compuestos a través del agua potable [69–74].

2.1.2. Antibióticos, biocidas y plaguicidas.

La principal preocupación en relación con los antibióticos, los biocidas y los pesticidas es el desarrollo de resistencia bacteriana después de su liberación al ambiente [75–77] y el efecto perjudicial sobre la biodegradación de los materiales vegetales, que interrumpe la cadena alimentaria primaria en los ecosistemas acuáticos [11]. El término “plaguicida” se refiere a productos químicos utilizados para fines agrícolas, mientras que el término “biocida” se refiere a productos químicos utilizados en entornos urbanos [77]. Los biocidas se usan principalmente en membranas bituminosas de sellado de techos y fachadas externas o para el manejo del césped y el control de malezas. Durante los eventos de lluvia, se incorporan

biocidas y plaguicidas en el agua superficial y subterránea a través de la escorrentía de agua pluvial [78–84].

2.1.3. Productos de cuidado personal.

Estos productos químicos se encuentran ampliamente en entornos urbanos e incluyen fragancias, protectores solares, repelentes de insectos y agentes antifúngicos [1]. Dado que estos compuestos están diseñados para uso externo, no se producen cambios metabólicos en su estructura química y se liberan fácilmente en ambientes acuáticos. Su presencia en la escorrentía urbana y agua subterránea también ha aumentado significativamente en los últimos años [19,85–90].

2.2. Procesos avanzados de oxidación (PAOs).

Los procesos avanzados de oxidación han sido una nueva ventana en el desarrollo de nuevos tratamientos de agua, debido a sus alta eficiencia de remoción y tiempo de reacción menores en comparación a los tratamientos convencionales [91].

La característica principal de los PAOs es la generación de radicales libres, los cuales poseen un alto potencial de oxidación. Por ejemplo, el potencial de oxidación de los radicales hidroxilo es 2.8 V, igualado y superado únicamente por los radicales sulfato y el flúor, respectivamente (Tabla 2) [92,93].

Tabla 2. Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes.

Sustancia	Potencial de Oxidación (V)
Flúor	3.03
Radical sulfato	2.5-3.1
Radical hidroxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.42
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.49
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

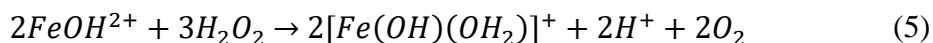
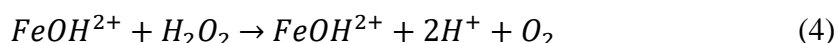
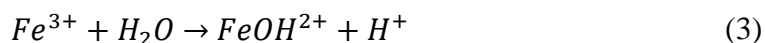
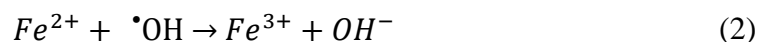
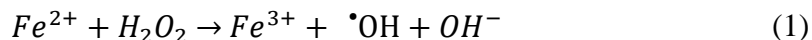
Los PAOs se pueden dividir en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Tabla 3) [94]. Entre los diferentes PAOs utilizados para la eliminación de contaminantes del agua, los más reconocidos debido a su eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos son ozono (O_3/H_2O_2 , UV/ O_3) [95,96], fotocatalisis heterogénea (TiO_2/UV) [97,98], fotocatalisis homogénea (Fenton y tipo Fenton) [26,99] y oxidación electroquímica [100–102].

Tabla 3. Principales procesos avanzados de oxidación reportados (modificado) [94]

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización de medios alcalinos	Reacción de Fenton y tipo Fenton
O_3/H_2O_2	Fotocatalisis heterogénea
Reacción de Fenton y tipo Fenton	UV/ H_2O_2
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Cavitación hidrodinámica/ultrasónica	

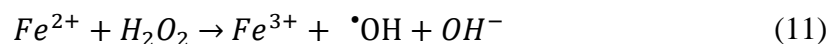
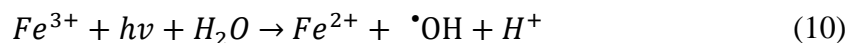
2.3. Reacción de Fenton.

La reacción de Fenton consiste en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con un metal de transición (hierro), el cual se encuentra en solución. El proceso incluye el siguiente sistema de reacciones químicas descritas en las Ecuaciones 1-9, las cuales generan la producción del radical hidroxilo y la degradación del componente orgánico[93,103].



La reacción de Fenton puede ser acelerada usando fotoasistencia, empleado ya sea radiación ultravioleta o visible. Este proceso fotocatalítico, conocido como la reacción foto-Fenton posee el mismo mecanismo de reacción que la reacción Fenton convencional (Ecuaciones 1

a 9), solo que debido a la absorción de radiación, el hierro oxidado (Fe^{3+}) es foto-reducido (Fe^{2+}) de acuerdo a las Ecuación 10-11 [99].

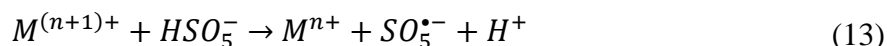
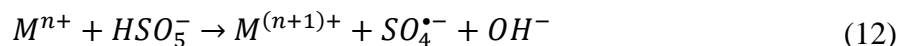


2.4. Reacción tipo Fenton.

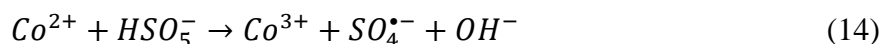
La reacción de Fenton, como ya se mencionó antes, ha sido objeto de estudio para la degradación de diversos contaminantes orgánicos. A su vez, este tipo de tratamiento ha generado nuevas vertientes las cuales han sido denominadas reacciones tipo Fenton [104–106]. Una reacción tipo Fenton que ha llamado la atención, es el uso de un metal de transición (e.g., cobalto y cobre) y/o el oxidante (e.g., persulfato o peroximonosulfato) diferente a los utilizados con la reacción Fenton (es decir, Fe^{2+} y peróxido de hidrogeno).

Uno de los agentes oxidantes que ha llamado más el interés de la comunidad científica ha sido el peroximonosulfato (PMS), el cual, al descomponerse produce no solo radicales hidroxilo sino también radicales sulfato (Ecuaciones 12-13) [107–110]. Los radicales sulfato ($SO_4^{\cdot-}$), son radicales libres, los cuales se pueden producir a partir de la descomposición de oxidantes a base de azufre (e.g., persulfato y peroximonosulfato), el cual posee un potencial de oxidación entre 2.5-3.1 V, similar al radical hidroxilo (2.7 V) [111].

La reacción de descomposición del PMS se ha estudiado bajo diversos mecanismos, una de ellos ha sido a partir de micro impurezas de diversos metales, por ejemplo semiconductores como WO_3 , Bi_2O_3 y Fe_2O_3 [112], aunque recientemente se ha buscado activar su descomposición empleando iones metálicos como el Mn^{2+} [113], Cu^{2+} [114] y Co^{2+} [111].



El cobalto es el metal de transición que ha demostrado una mayor eficiencia activando la descomposición de PMS para la degradación de contaminantes orgánicos (Ecuación 14) [105,115,116]. Debido a la alta eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos, la descomposición de PMS a partir de la catálisis con sales de cobalto (sistema Co/PMS), ha sido estudiada en fase homogénea (e.g., cobalto disuelto) [117] y heterogénea (e.g., la fuente de cobalto estará en suspensión) [28,103].

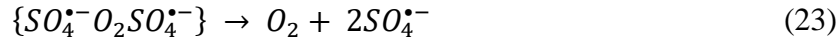
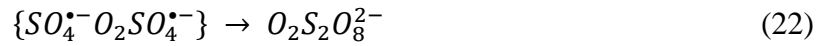
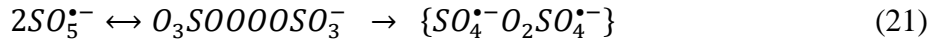
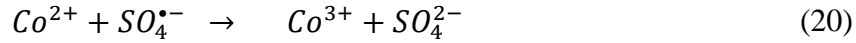
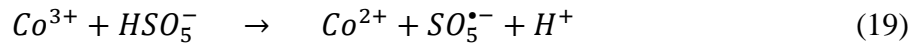
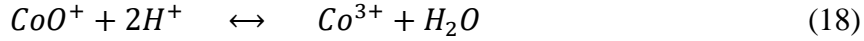
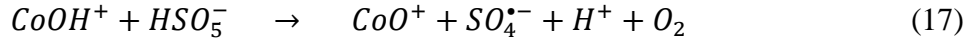
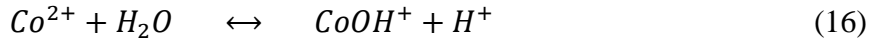


2.4.1. Sistema Co/PMS en fase homogénea.

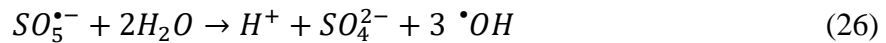
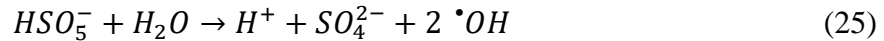
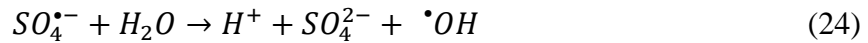
Las primeras investigaciones sobre la descomposición catalítica del PMS con cobalto fueron reportadas por Ball & Edwards [118], en las cuales se observó que la concentración mínima para realizar la catálisis del PMS con cobalto es 10^{-8} M y que la descomposición del PMS ajusta con una cinética de segundo orden (Ecuación 15).

$$\frac{d[HSO_5^-]}{dt} = K_H[HSO_5^-] + K_C[Co(II)]^n[HSO_5^-] \quad (15)$$

Donde la K_H es una constante cinética de reacción en ausencia de cobalto y K_C es la constante cinética cuando la reacción es catalizada con cobalto. Diversos mecanismos han sido propuestos para el sistema Co/PMS, pero el que ha logrado más aceptación por la comunidad científica ha sido el propuesto por Anipsitakis y Dionysiou (Ecuaciones 16 a 23), en cual el PMS es descompuesto en radicales sulfato (e.g., $SO_4^{\bullet-}$ y $SO_5^{\bullet-}$) [119].



Además, se llevan a cabo algunas reacciones secundarias en las cuales también se forman radicales hidroxilo ($\bullet OH$). La producción de radicales $\bullet OH$ ocurre principalmente a partir de 3 vías de reacción (Ecuaciones 24-26), las cuales son la reacción de los radicales sulfato con agua (Ecuaciones 24 y 26) y la reacción del PMS con agua (Ecuación 25) [24,25].



2.4.2. Sistema Co/PMS en fase heterogénea.

En sistemas homogéneos, la limitación de transferencia de masa es insignificante y el catalizador disponible en solución acuosa reacciona libremente con PMS de manera efectiva. Sin embargo, existen algunas limitaciones en la aplicación de catalizadores homogéneos, una de ellas es la dificultad de la recuperación del catalizador, ya que su separación requiere pasos adicionales que a menudo no son técnica o económicamente factibles. Además, las cantidades estequiométricas requeridas para activar grandes concentraciones de PMS también necesitan altas concentraciones de catalizador, especialmente en el tratamiento de agua residual, por lo que los residuos deben ser considerados como un mayor problema [120].

Finalmente, las especies de metales de transición son altamente dependientes del pH, pues forman precipitados de hidróxido en pH alcalino y especies hidratadas en pH ácido que reducen la disponibilidad del catalizador en solución. Además, la eficiencia del catalizador

puede disminuir debido a la interferencia de diferentes iones en solución (e.g., fosfatos y cloruros), que pueden unirse a los catalizadores [121].

En caso de iones de cobalto, aunque se utiliza en baja concentración para la activación del PMS, el problema más importante está relacionado con su impacto ambiental y a la salud. El cobalto puede tener serios efectos en la salud humana como asma, alergia, daño al corazón, tiroides e hígado. El cobalto también puede generar cambios genéticos [122–124]. La concentración de Co^{2+} que se ha fijado como límite de tolerancia en agua para consumo humano es 0.05 mg L^{-1} [125]. Debido al bajo límite permisible en agua del cobalto, después de la aplicación de POA con el cobalto en fase homogénea, se requieren procesos adicionales para recuperar el metal, lo que aumenta los costos del proceso de tratamiento [126–128]. Por ello, el uso de un catalizador que este en fase heterogénea, se muestra como una forma de prevenir los problemas de contaminación con cobalto y la necesidad de un tratamiento posterior que aumente el costo del proceso de tratamiento de agua debido a que el catalizador puede ser separado fácilmente de la fase líquida y es menos dañino para el ambiente [129].

Para la descomposición del PMS, diversos catalizadores heterogéneos basados en diferentes metales de transición (o sus combinaciones) y catalizadores no metálicos (catalizadores de carbono) han sido utilizados, donde han resaltado el uso de óxidos de cobalto como principal catalizador del PMS [28].

2.5. Óxido de cobalto, Co_3O_4 .

Cinco tipos de óxido de cobalto han sido identificados, incluido CoO , CoO_2 , CoO(OH) , Co_2O_3 y Co_3O_4 [130]. De ellos, CoO , Co_2O_3 y Co_3O_4 han sido considerados para la activación de la descomposición de PMS, y su posible aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos, ya sea como nanopartículas o soportados en materiales de carbón y silicatos, [28].

De los diversos óxidos de cobalto utilizados para la descomposición del PMS, las nanopartículas de Co_3O_4 exhiben un excelente rendimiento relacionado con la presencia de Co (II) y Co (III) en la estructura de la molécula (Figura 1). Además, estas nanopartículas presentan una alta estabilidad y reducido potencial de lixiviación de cobalto, relacionadas al enlace CoO dentro de la red cristalina del Co_2O_3 . Por lo tanto, se ha considerado la síntesis y aplicación de nanopartículas de Co_3O_4 como catalizadores heterogéneos de la descomposición de PMS para su uso en el tratamiento de agua [131–135].

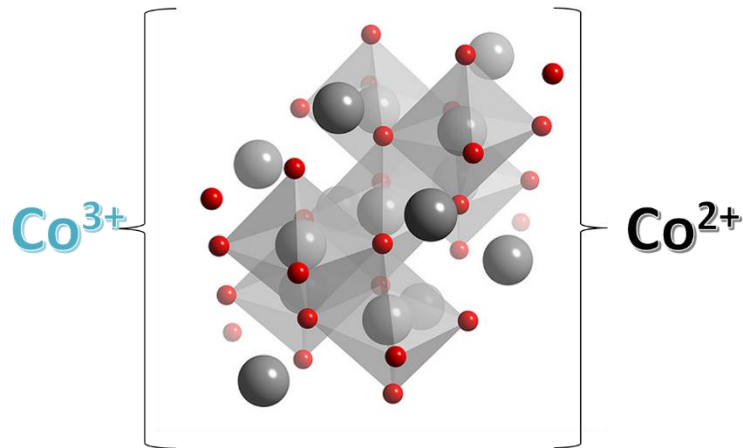


Figura 1. Estructura tridimensional del Co_3O_4 .

3. Justificación.

Dos de los medicamentos mayormente recomendados y utilizados por el servicio de salud pública en México para inhibir el dolor y bajar la inflamación son el paracetamol (Acetaminofen) y diclofenaco (Figura 2) [136–138]. Sin embargo, debido a su uso excesivo, estos fármacos han comenzado a ser detectados en diversos cuerpos de agua en nuestro país, lo que ha originado que sean considerados como contaminantes emergentes de primera importancia [139].

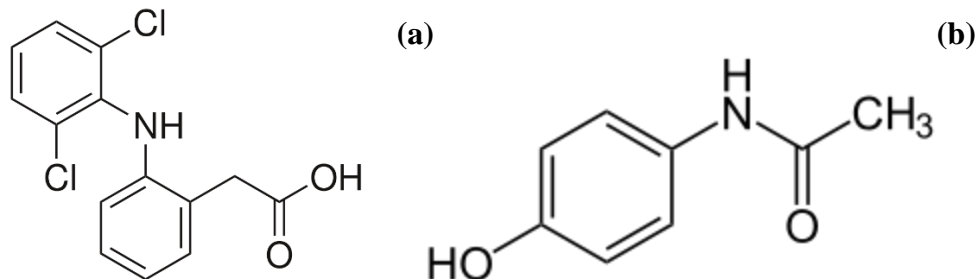


Figura 2. Estructura química de Diclofenaco (a) y acetaminofén (b)

Los contaminantes emergentes han demostrado una baja eficiencia de degradación, cuando son tratados con tratamientos de agua convencionales (Tabla 4), por lo que recientemente se han comenzado a utilizar métodos no convencionales (e.g., procesos avanzados de oxidación) para su degradación [140]. De los diversos tratamientos no convencionales que han demostrado una alta eficiencia para la degradación de fármacos (Tabla 5), en especial del diclofenaco y acetaminofén han sido los procesos avanzados de oxidación [141–145].

Tabla 4. Eficiencia de degradación de CE a partir de tratamientos convencionales.

Tratamiento convencional	CE	Eficiencia de remoción, %	Referencia
--------------------------	----	---------------------------	------------

	acetaminofén	11-20	
	Metoprolol	8-49	
	Cafeína	2-21	
	Antipirina	6-23	
	Sulfametoxazol	10-40	
Ultrafiltración	Flumequina	23-43	[146]
	Ketorolaco	6-49	
	Atrazina	18-39	
	Isoproturon	17-42	
	Hidroxibifenilo	85-95	
	Diclofenaco	26.5-53	
	Ácido salicílico	40	
	Naproxeno	70	
	Diclofenaco	68	
	Gemfibrozil	95	
	Ibuprofeno	60	
	Carbamazepina	15	
	Ketoprofeno	70	
Ultrafiltración	Bis-2-etilhexilftalato	78	[147]
	4-nonilfenol	50	
	Ftalato de butilbencilo	98	
	El bisfenol A	85	
	Triclosan	98	
	Estrona	98	
	Etinilestradiol	98	
	Estradiol	99	
	Acetaminofeno	18-81	
	Fenacetina	70-78	
Nano Filtración	Cafeína	62-93	[148]
	Metronidazol	47-93	
	Fenazona	69-96	

	Sulfametoxazol	71-98.5	
	Carbamazepina	74-98	
	Ibuprofeno	88-98	
	Naproxeno	94-99	
	Atrazina	94-99	
	17 α -etinilestradiol	76.5-98	
	Estrona	79-97.5	
	Nonilfenol	90-98	
	El bisfenol A	51-97	
Adsorción biochar de derivados de Lotus Stalk-	Trimetoprima	79	[149]
Adsorción biochar de activado por lignina	Tetraciclina Ciprofloxacina	76 79.5	[150]
Adsorción biochar de nuez de macadamia	Tetraciclina	100 80 70	[151]
Adsorción biochar de pulpa de remolacha azucarera	Tetraciclina	>90	[152]

Tabla 5. Tabla comparativa de degradación de CE a partir de PAOs.

PAO	CE	Eficiencia de remoción, %	Referencia
UV	Estrona	90	[153]

UV/H ₂ O ₂	Doxiciclina	100	[154]
UV/Ozono	Cafeina	>95	[155]
Ozono	Estradiol	>99	
	Etinilestradiol	80	
	Naproxeno	80	[156]
	Ibuprofeno	90	
Ozono/H ₂ O ₂	Ketoprofeno	90–96	
	Naproxeno	96–98	[157]
	Piroxicam	96–98	
Ozono/H ₂ O ₂ /UV	Estrona	>99	[153]
Proceso Fenton	Doxiciclina	100	[158]
Foto Fenton	Acetamiprid	70–90	
		90–100	[159]
		100-100	
Sono-químico	Dicloxacilina	>99	[92]

4. Hipótesis.

4.1. Hipótesis General.

El sistema Co/PMS utilizando diferentes fuentes de cobalto (como sal y óxido), no tendrá ninguna diferencia significativa en la descomposición de PMS y la degradación de acetaminofén (paracetamol) y diclofenaco.

4.2. Hipótesis específica.

- La generación de radicales a base de oxígeno y azufre en fase homogénea será directamente proporcional a la cantidad de PMS descompuesto.
- La degradación del acetaminofén y diclofenaco utilizando el sistema Co/PMS en fase homogénea estará relacionada con la relación molar entre cobalto y PMS.
- Los subproductos generados por la degradación de acetaminofén y diclofenaco usando el sistema Co/PMS en fase homogénea serán también degradados durante la reacción.
- El uso del óxido de cobalto, Co₃O₄ generará una alta descomposición del PMS.

- El uso del óxido de cobalto, Co_3O_4 , para la descomposición de PMS generará que los radicales hidroxilo sean producidos en bajas concentraciones.
- La degradación del acetaminofén y diclofenaco utilizando el sistema Co/PMS en fase heterogénea estará relacionada principalmente con la concentración de óxido de cobalto.
- Los subproductos generados por la degradación de acetaminofén y diclofenaco a partir del sistema Co/PMS en fase heterogénea serán también degradados durante la reacción.
- La descomposición de PMS en el sistema Co/PMS no será afectado por la fase en la que se encuentre el cobalto.
- La eficiencia degradación de acetaminofén no será afectada por la fase en la cual el cobalto sea agregado a la solución.
- Subproductos que tengan iones de sulfatos en su estructura química serán producidos cuando el acetaminofén es degradado con el sistema Co/PMS.

5. Objetivos

5.1. Objetivos General.

Evaluar la diferencia en el sistema Co/PMS a partir de diferentes fuentes de cobalto (como sal y óxido), a partir del seguimiento de la descomposición de PMS y la degradación de acetaminofén (paracetamol) y diclofenaco.

5.2. Objetivos específicos.

- Seguir de la descomposición de peroximonosulfato del sistema Co/PMS en fase homogénea.
- Cuantificar de radicales hidroxilos para el sistema Co/PMS en fase homogénea.
- Determinar de las mejores condiciones de degradación para el acetaminofén y diclofenaco utilizando el sistema Co/PMS en fase homogénea.
- Cuantificar de la formación y degradación de ácidos carboxílicos en la degradación de acetaminofén y diclofenaco utilizando el sistema Co/PMS en fase homogénea.
- Seguir de la demanda química de oxígeno en la degradación de acetaminofén y diclofenaco utilizando el sistema Co/PMS en fase homogénea.
- sintetizar y caracterizar el óxido de cobalto Co_3O_4 .

- Seguimiento de la descomposición de peroximonosulfato del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ (fase heterogénea).
- Cuantificación de radicales hidroxilos para el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ (fase heterogénea).
- Determinación de las mejores condiciones de degradación para el acetaminofén utilizando el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ (fase heterogénea).
- Cuantificación de la formación y degradación de ácidos carboxílicos en la degradación de acetaminofén utilizando el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ (fase heterogénea).
- Seguimiento de la demanda química de oxígeno en la degradación de acetaminofén utilizando el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ (fase heterogénea).

6. Metodología.

6.1. Experimentos en fase homogénea.

La Figura 3 muestra un resumen de la metodología de los experimentos en fase homogénea para el seguimiento de descomposición de peroximonosulfato (PMS), generación de radicales libres y la degradación de los fármacos.

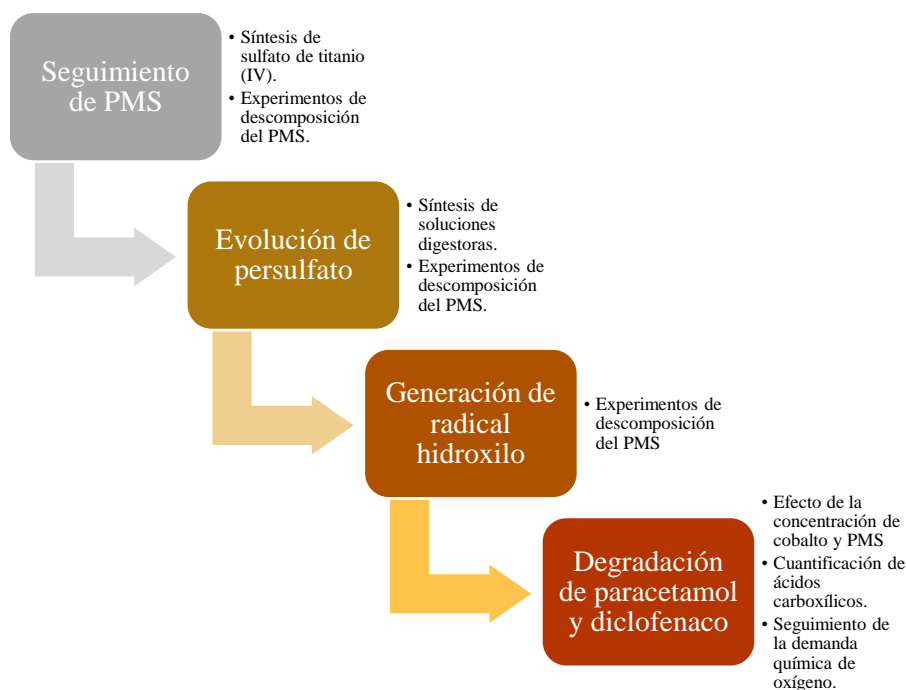


Figura 3. Esquema de la metodología utilizada para los experimentos en fase homogénea.

6.1.1. Seguimiento de la descomposición de PMS.

Para los experimentos de seguimiento de la descomposición de PMS, se preparó una solución madre de 0.05 M, de la cual tomaron alícuotas para producir 250 mL de diferentes concentraciones de PMS (5.0, 10.0 y 15.0 mM). Posteriormente, diferentes concentraciones

de sulfato de cobalto fueron añadidas (0.05, 0.10 y 0.20 mM), a las diferentes soluciones de 250 mL de PMS. La mezcla se agitó durante 30 minutos y muestras a diferentes intervalos de tiempo fueron tomadas (0, 10, 20 y 30 minutos) y se analizaron por espectrofotometría. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

6.1.2. Seguimiento de producción y descomposición de persulfato.

Para los experimentos de seguimiento de la descomposición y producción de persulfato, se preparó una solución madre de 0.05 M, de la cual tomaron alícuotas para producir 250 mL de diferentes concentraciones de PMS (5.0, 10.0 y 15.0 mM). Posteriormente, diferentes concentraciones de sulfato de cobalto fueron añadidas (0.05, 0.10 y 0.20 mM), a las diferentes soluciones de 250 mL de PMS. La mezcla se agitó durante 30 minutos y muestras a diferentes intervalos de tiempo fueron tomadas (0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos) y se analizaron por espectrofotometría. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

6.1.3. Seguimiento de la generación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).

Para los experimentos de la generación del radical $\cdot\text{OH}$, se preparó una solución madre de 0.05 M de PMS, de la cual tomaron alícuotas para producir 250 mL de diferentes concentraciones de PMS (5.0, 10.0 y 15.0 mM). Posteriormente, diferentes concentraciones de sulfato de cobalto fueron añadidas (0.10 y 0.20 mM), a las diferentes soluciones de 250 mL de PMS. La mezcla se agitó durante 15 minutos y muestras a diferentes intervalos de tiempo fueron tomadas (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 15 minutos) y se analizaron por espectrofotometría. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

6.1.4. Degradación de acetaminofén.

Para el proceso $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$, se utilizaron diferentes concentraciones de PMS (5, 10 y 15 mM) y sulfato de cobalto (0.05, 0.10 y 0.20 mM). Para cada proceso de degradación, 100 mL de la solución de acetaminofén (ACT) se transfirió a un vaso de precipitados y se añadió la cantidad adecuada de sulfato de cobalto para obtener la concentración deseada. Posteriormente, se controló la temperatura a 25° C usando un baño termostático Neslab RTE-100 y la solución se agitó con una barra magnética a 600 rpm. Se tomó una muestra inicial ($t = 0$) y se añadió la cantidad adecuada de PMS para obtener la concentración deseada, para así poder comenzar la prueba experimental. Se tomaron muestras (0.5 mL) a diferentes tiempos de reacción (0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 min) y se analizaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para determinar la concentración de ACT. Para detener las reacciones de oxidación, se añadieron 0.5 mL de metanol a la muestra inmediatamente después de ser tomada.

Los experimentos de variación de temperatura, se realizaron utilizando las mejores condiciones experimentales ($[\text{Co}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ y $[\text{PMS}] = 10.0 \text{ mM}$). El control de temperatura se realizó con un equipo refrigerante Neslab RTE-100 a las temperaturas de 15.0, 20.0, 25.0 y 30.0° C. Para detener las reacciones de oxidación, se añadieron 0.5 mL de metanol a la muestra inmediatamente después de ser tomada, para posteriormente ser analizadas con un equipo HPLC. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

6.1.5. Degradación del diclofenaco.

Los experimentos de degradación de diclofenaco (DCF) se realizaron preparando una solución de 0.314 mM de DCF, a la cual se le añadió fosfatos para obtener una concentración de 0.1 mM. Ya con el buffer de fosfatos para tener un pH constante de 7, 50 ml de una solución se pasaron a un matraz Erlenmeyer. Posteriormente, a la solución se le añadieron la masa correspondiente de sulfato de cobalto, para obtener las diferentes concentraciones experimentales (0.05, 0.1 o 0.2 mM). La solución se agitó y puso a una temperatura constante (25° C) con un equipo refrigerante Neslab RTE-100. Una vez homogeneizada la solución se tomó la muestra inicial y se añadió la cantidad necesaria de PMS para obtener las diferentes concentraciones de oxidante (5.0, 10.0 y 15.0 mM). Se extrajeron muestras de 0.5 mL durante 30 minutos a diferentes intervalos de tiempo (0, 2, 5, 8, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos), para determinar la disminución de la concentración de DCF mediante HPLC. Para detener el proceso de degradación, 0.5 mL de metanol fueron agregados a cada muestra inmediatamente después de ser tomada. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

6.2. Experimentos en fase heterogénea.

La Figura 4 muestra un resumen de la metodología de los experimentos en fase heterogénea para el seguimiento de descomposición de PMS, generación de radicales libres y la degradación de acetaminofén.

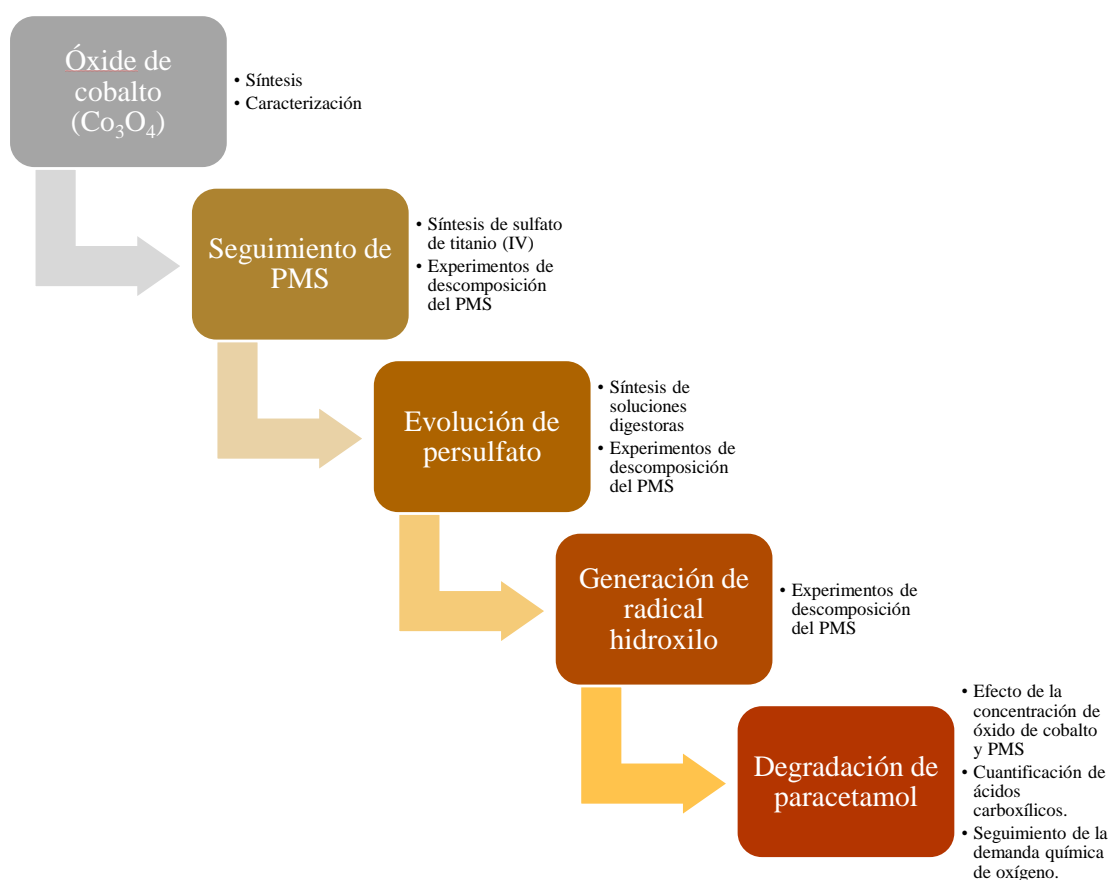


Figura. Esquema de la metodología utilizada para los experimentos en fase heterogénea.

6.2.1. Síntesis del óxido de cobalto Co_3O_4 .

El Co_3O_4 fue preparado por el método de precipitación/coprecipitación reportado por Stoyanova et al. [160], con ligeras modificaciones. Se preparó una solución acuosa de 0.5 M de sulfato de cobalto heptahidratado y se agitó durante 15 minutos. Después de agitar, se añadió una solución de carbonato de sodio 1 M gota a gota hasta que el pH de la solución alcanzó un valor de 10. La mezcla se agitó durante 2 h, y luego los precipitados obtenidos se filtraron con papel de filtro Whatman de 11 μm y se lavaron con agua destilada (DI) varias veces. Después de filtrar y lavar, el material se secó a 110 ° C durante la noche y los polvos obtenidos se transformaron en el óxido deseado por descomposición térmica, calcinando a 350 ° C durante 3 h en aire estático.

6.2.2. Caracterización del óxido de cobalto Co_3O_4 .

La morfología del material Co_3O_4 producido se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) Hitachi S-5200, operado a un voltaje de aceleración de 20 kV equipado con un espectroscopio de rayos X dispersivo de energía (EDS, por sus siglas en inglés) para análisis elemental. El estudio cristalográfico de Co_3O_4 se llevó a cabo utilizando un difractómetro de polvo Panalytical X'Pert PRO a una velocidad de exploración de 13°/minuto en el rango 2θ de 5-70°, con radiación Cu-K α 45 kV y 40 mA a temperatura ambiente.

6.2.3. Seguimiento de descomposición de PMS.

Se prepararon diferentes concentraciones iniciales de PMS (1.0, 3.0 y 5.0 mM) a partir de una solución madre 10.0 mM de PMS. Se tomaron alícuotas (50 mL) de las diferentes soluciones y luego se agregó la cantidad requerida de óxido de cobalto (Co_3O_4) para obtener la carga de óxido de cobalto deseada ($[\text{Co}_3\text{O}_4] = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.2 g L^{-1}). Las muestras se extrajeron a diferentes intervalos de tiempo (0, 5, 10, 20 y 30 minutos) y se analizaron por espectrofotometría. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

6.2.4. Seguimiento de producción y descomposición de persulfato.

Para los experimentos de seguimiento de la descomposición y producción de persulfato, se preparó una solución madre de 10.0 M de PMS, de la cual se tomaron alícuotas para producir 250 mL de diferentes concentraciones de PMS (1.0, 3.0 y 5.0 mM). Posteriormente, diferentes cargas de óxido de cobalto fueron agregadas ($[\text{Co}_3\text{O}_4] = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.2 g L^{-1}) a las diferentes soluciones de PMS. La mezcla se agitó durante 30 minutos y 3 mL de muestra a diferentes intervalos de tiempo fueron tomadas (0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos) y se analizaron por espectrofotometría. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

6.2.5. Seguimiento de la generación del radical hidroxilo.

Para los experimentos de la generación del radical $\cdot\text{OH}$, se preparó una solución madre de 0.05 M de PMS, de la cual tomaron alícuotas para producir 250 mL de diferentes concentraciones de PMS (1.0, 3.0 y 5.0 mM). Posteriormente, diferentes cargas de óxido de cobalto fueron agregadas ($[\text{Co}_3\text{O}_4] = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.2 g L^{-1}) a las diferentes soluciones de PMS. La mezcla se agitó durante 15 minutos y muestras a diferentes intervalos de tiempo

fueron tomadas (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 15 minutos) y se analizaron por espectrofotometría. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

6.2.6. Degradación de acetaminofén.

Para las pruebas experimentales de degradación de ACT, se usaron muestras de 50 mL de una solución de ACT a 0.66 mM, a las cuales se le agregó la carga necesaria de Co_3O_4 (0, 0.05, 0.10 y 0.20 g L^{-1}). Posteriormente se agitó y se tomó una muestra inicial ($t = 0$), para luego agregar la cantidad adecuada de PMS (1.0, 3.0 y 5.0 mM). Se consideró que el experimento había comenzado cuando se añadió el PMS a la mezcla de reacción. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. Se tomaron muestras (0.5 mL) a diferentes intervalos de tiempo (0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos) y se analizaron mediante HPLC. Para detener las reacciones de oxidación, se añadieron 0.5 mL de metanol a la mezcla de reacción inmediatamente después del muestreo. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

6.3. Métodos analíticos.

6.3.1. Cuantificación de PMS.

Primeramente, se preparó sulfato de titanio (IV) añadiendo 1 g de dióxido de titanio a 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, la mezcla de reacción se agitó y luego se calentó a 150° C durante 16 h. Después de eso, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Para la cuantificación de PMS, se añadieron 2 ml de sulfato de titanio (IV) a 5 ml de la muestra de PMS. La concentración de PMS en solución se midió por adsorción usando un espectrofotómetro UV-Vis (Hatch DR / 6000U) a 410 nm [25].

6.3.2. Cuantificación de persulfato.

La concentración de persulfato se midió siguiendo la metodología propuesta por Liang et al. [161]. Se preparó una solución “A” añadiendo 0.2 g de NaHCO_3 y 4.0 g de KI en 40 mL de agua destilada, se agitó hasta observar que las sales estaban disueltas, para posteriormente dejarla en reposo durante 15 min. Para la cuantificación de persulfato, 0.1 mL de muestra fue añadida a 40 mL de la solución “A” y se agitó durante 10 minutos. Se dejó reposar 1 minuto la muestra y luego se midió su absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis a 352 nm (Hatch DR / 6000U).

6.3.3. Cuantificación del radical hidroxilo.

Para la cuantificación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), se usó N, N-dimetil p-nitrosoanilina (pNDA) como atrapador de $\cdot\text{OH}$ basado en los resultados de trabajos anteriores [162–164]. Se preparó una solución estándar de 0.05 M de PMS y se ajustó a un pH inicial de 6.0 ± 0.1 usando NaOH o HCl según sea necesario, dicho ajuste se llevó a cabo debido a que la coloración pNDA es sensible a los cambios de pH [165]. No se usó solución tampón porque podría competir con la pNDA para atrapar los radicales $\cdot\text{OH}$ generados. El valor final del pH para las reacciones se verificó usando la mezcla blanqueada de pNDA. Se usó un espectrofotómetro UV-visible (Hatch DR / 6000U) a 440 nm para medir el blanqueamiento de pNDA [24].

6.3.4. Determinación de Paracetamol (Acetaminofén).

La cuantificación de acetaminofén (ACT) en solución fue realizada con un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés) Agilent 1200, equipado con una columna Phenomenex Gemini C18 de fase inversa (5 μm , 4.6 mm \times 150 mm) y un detector UV. La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo/metanol/trietilamina (3 mM, pH 6.2), y se usó un gradiente de concentración (Tabla 6). El análisis se llevó a cabo con un flujo de 0.6 mL min^{-1} , una longitud de onda de 240 nm y una temperatura de 40° C.

Tabla 6. Tabla de gradiente de concentración de la fase móvil para la detección de fármacos por HPLC de fase inversa.

Tiempo, (min)	Acetonitrilo (%)	Metanol (%)	3 mM trietilamina (%)
0	15	15	70
10	45	45	10
11	15	15	70

6.3.5. Determinación de Diclofenaco.

La cuantificación de diclofenaco (DCF) en solución fue realizada en un equipo HPLC Agilent 1200, equipado con una columna Phenomenex Gemini C18 de fase inversa (5 μm , 4,6 mm \times 150 mm) y un detector UV. La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo/metanol/trietilamina (3 mM, pH 6.2), y se usó un gradiente de concentración (Tabla 6). El análisis se llevó a cabo con un flujo de 0.8 mL min^{-1} , una longitud de onda de 280 nm y una temperatura de 40° C.

6.3.6. Determinación de demanda química de oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno (DQO) de las muestras se cuantificó según el método 5220D de los Métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales [100]. Primeramente, se agregaron 2.5 mL de muestra a la solución digestora, posteriormente se digirieron a 120 ° C durante 2 h en un termo reactor Hanna Instruments C 9800. Las muestras se analizaron con un espectrofotómetro Cintra 1010 UV-Vis.

6.3.7. Determinación de ácidos carboxílicos.

La determinación y cuantificación de los ácidos carboxílicos producidos se realizó por exclusión iónica, utilizando el sistema 1200 HPCL equipado con una columna Bio-Rad Aminex HPX 87H, (300 mm \times 7.8 mm) a 35°C y el detector UV ajustado a $\lambda = 210$ nm. La fase móvil fue H_2SO_4 a 4 mM y a un flujo de 0.6 mL min^{-1} .

6.4. Análisis de datos.

Los datos experimentales se analizaron utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM). Este método consiste en un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas ampliamente utilizadas para modelar experimentos numéricos y optimizar una variable de

salida (respuesta), que está influenciada por varias variables de entrada (factores independientes) que delimitan un rango experimental de valores. Esta metodología se considera útil para el diseño experimental y la construcción de modelos porque evalúa los efectos de las condiciones de operación para optimizar el diseño del proceso, que es el resultado más importante [166]. La metodología de superficie de respuesta disminuye considerablemente el número de experimentos y permite una interpretación más fácil de los resultados, lo que permite estudiar más factores y detectar las posibles interacciones entre ellos [167].

7. Resultados y Discusión.

7.1. Experimentos en fase homogénea.

7.1.1. Seguimiento de la descomposición de PMS.

La Figura 5a muestra las curvas de descomposición de PMS a una concentración inicial alta (15 mM) utilizando diferentes concentraciones iniciales de cobalto (Co^{2+}) y sus efectos significativos sobre la descomposición de PMS. Como se muestra, aunque la concentración de Co^{2+} afecta la descomposición de PMS, la tendencia en la variación de la descomposición de PMS no es lineal con la concentración de Co^{2+} . Por ejemplo, cuando la concentración inicial de cobalto cambió de 0.20 a 0.10 mM, la degradación general del PMS cambió del 70 al 55%, mientras una reducción adicional de la concentración inicial de Co^{2+} a 0.05 mM condujo a una degradación general del PMS del 39%. Se observó la misma tendencia para una concentración inicial de PMS inicial de 10 mM (Figura 5b). La concentración inicial de Co^{2+} afectó la descomposición del PMS, pero la diferencia entre las curvas de descomposición fue menor, lo que sugiere que la relación molar Co^{2+} /PMS tuvo un efecto significativo sobre la descomposición del PMS. Por ejemplo, las curvas de descomposición de PMS usando 0.05 mM de Co^{2+} (Figuras 5a, b) mostraron un aumento general cuando la concentración inicial de PMS pasó de 15 a 10 mM (la degradación general de PMS cambió de 39% a 57%). Mientras que la Figura 5c muestra que los perfiles de descomposición generados usando la concentración de PMS inicial más baja (5 mM) con 0.20 y 0.10 mM de Co^{2+} tuvieron resultados similares en comparación con las otras corridas experimentales (Figura 5a, b). Esto sugiere que, a una baja concentración inicial de PMS, la concentración inicial de Co^{2+} no afecta significativamente la descomposición general de PMS.

Aunque la Figura 5 no muestra tendencias generales, la comparación de los datos experimentales revela que las relaciones molares de Co^{2+} :PMS 1:100 y 1:25, así como 1:150 y 1:75, produjeron la misma descomposición general del PMS (60% y 70%, respectivamente). Esta tendencia sugiere que las concentraciones iniciales de Co^{2+} y PMS no afectan la descomposición de PMS cuando la relación molar de Co^{2+} /PMS permanece sin cambios. Además, el uso de una relación molar de Co^{2+} /PMS por encima de 1:200 no logró más del 40% de la descomposición general de PMS. Los resultados de este estudio son comparables con el trabajo anterior de nuestro grupo de investigación [25,26], en el que la descomposición de diferentes contaminantes se realizó utilizando la misma reacción de tipo Fenton (sistema Co^{2+} /PMS). Los resultados de nuestro trabajo confirman que la relación molar y no la concentración inicial de reactivo, es la variable para utilizar cuando se buscan

las mejores condiciones experimentales, porque se logró la misma degradación para varios experimentos usando la misma relación de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ y diferentes concentraciones de reactivo.

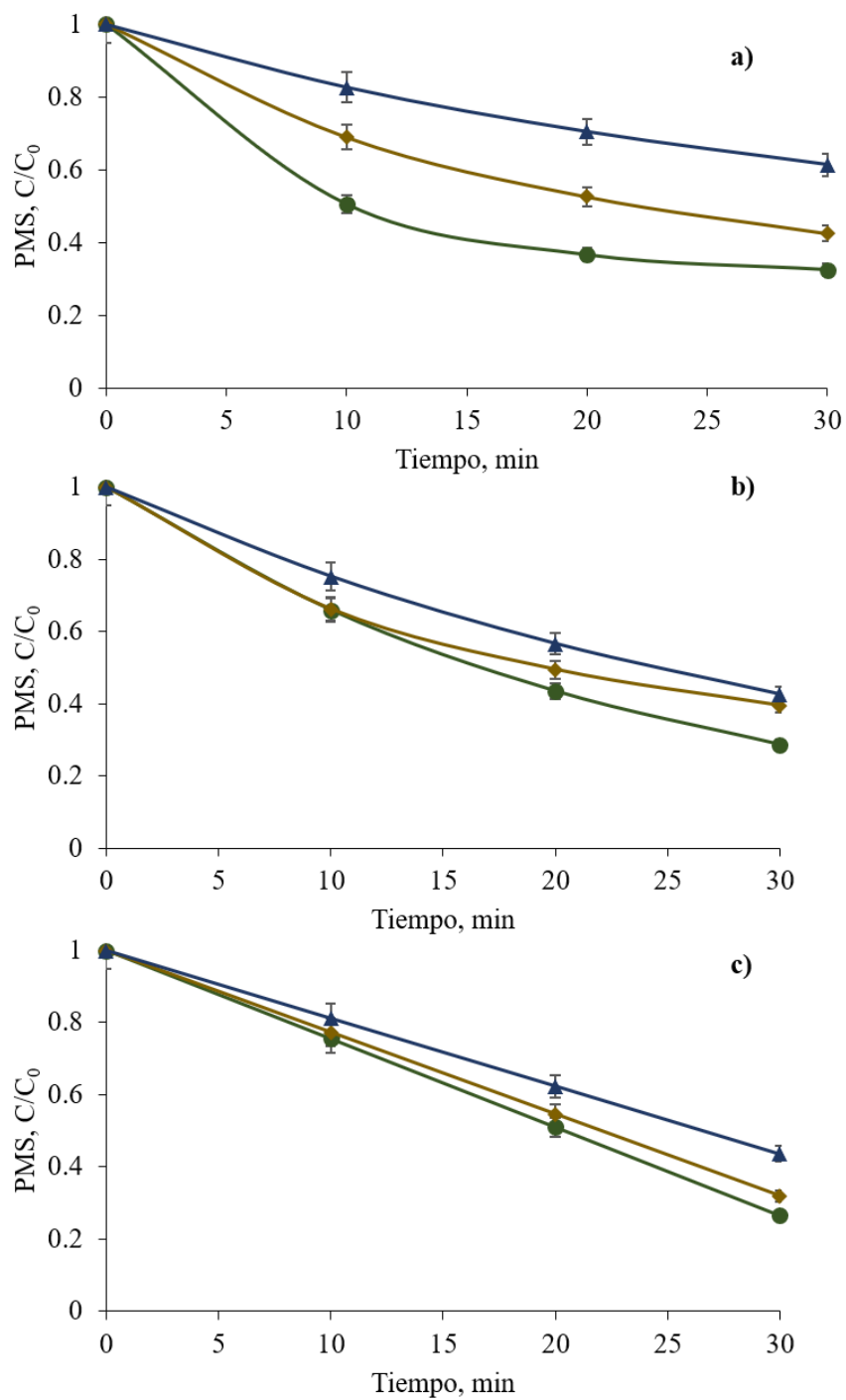
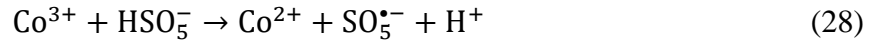
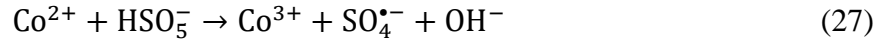


Figura 4. Descomposición de PMS utilizando diferentes concentraciones iniciales de PMS (a) 15, (b) 10 y (c) 5 mM y Co^{2+} (\blacktriangle) 0.05, (\blacklozenge) 0.10 y (\bullet) 0.20 mM.

7.1.2. Desarrollo de modelo cinético.

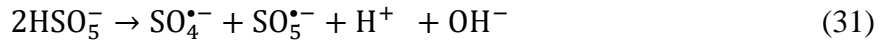
La degradación de cualquier contaminante por la reacción $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ es un proceso de dos pasos. El primer paso es la generación de los radicales libres basados en azufre (Ecuaciones 27 y 28) y el segundo paso es la oxidación del contaminante (A) por los radicales libres (Ecuación 29) [28].



De la Ecuación 29, se puede desarrollar un modelo cinético para la degradación de A, en cual se relacione la concentración de A y los radicales libres (Ecuación 30). Suponiendo una producción constante de radicales libres, se puede determinar una reacción de pseudo-primer orden k .

$$-\frac{d[A]}{dt} = k''[\text{SO}_5^{\bullet-}][\text{SO}_4^{\bullet-}][A] = k[A] \quad (30)$$

Debido a que la producción de radicales libres no se pudo determinar directamente usando la Ecuación 30, las concentraciones de radicales libres fueron reemplazadas por la concentración de HSO_5^- (PMS). Para reemplazar la concentración de radicales libres en la Ecuación 30, la producción global de reacción de radicales libres se determinó a partir de la Ecuación 31, la cual combina las Ecuaciones 27 y 28.



Como lo sugiere la ecuación 31, la producción individual de radicales libres ocurre con una estequiometría 1:1 después de la descomposición del PMS, lo cual ha sido sugerido por otros autores [28,119]. Considerando la producción equimolar de ambas especies de radicales libres, las Ecuaciones 32 y 33 fueron generados y reemplazados en la Ecuación 30, para obtener la Ecuación 34.

$$[\text{SO}_4^{\bullet-}] = \frac{1}{2}[\text{HSO}_5^-] \quad (32)$$

$$[\text{SO}_5^{\bullet-}] = \frac{1}{2}[\text{HSO}_5^-] \quad (33)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'' \frac{1}{2}[\text{HSO}_5^-] \frac{1}{2}[\text{HSO}_5^-][A] \quad (34)$$

La Ecuación 34 se redujo a la Ecuación 35, al factorizar la concentración de PMS y reemplazando k' por $\frac{1}{4}k''$.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[\text{HSO}_5^-]^2[A] \quad (35)$$

Para resolver la Ecuación 35, las concentraciones de reactivo fueron reemplazadas por la diferencia de la concentración inicial y el producto de la fracción molar (x) multiplicado por los coeficientes molares de la reacción para producir la Ecuación 36. La Ecuación 36 fue resuelta y dividida en Ecuaciones 36 a 40.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[[\text{HSO}_5^-]_0 - ax]^2[[A]_0 - bx] \quad (36)$$

$$C = \frac{1}{\frac{a}{b}([\text{HSO}_5^-]_0(b - [A]_0)) + [\text{HSO}_5^-]_0([\text{HSO}_5^-]_0 - 2a)} \quad (37)$$

$$B = C * \frac{a}{b} * \left(\frac{1}{b}(b[\text{HSO}_5^-]_0 - a[A]_0) - 2[\text{HSO}_5^-]_0 \right) \quad (38)$$

$$D = -\frac{a}{b} * C \quad (39)$$

$$D * \ln\left(\frac{[\text{HSO}_5^-]}{[\text{HSO}_5^-]_0}\right) + B * \left(\frac{1}{[\text{HSO}_5^-] - ax} - \frac{1}{[\text{HSO}_5^-]_0}\right) + C * \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k't \quad (40)$$

Para validar el modelo cinético, se utilizó la información de descomposición de PMS y degradación del contaminante objetivo acetaminofén (ACT), a diferentes proporciones molares de Co^{2+} /PMS para determinar los valores a y b . La Figura 6 muestra que a una relación molar a/b 1:99, el coeficiente de determinación (R^2) alcanza valores mayores o iguales a 0.97 para todas las relaciones molares de Co^{2+} /PMS.

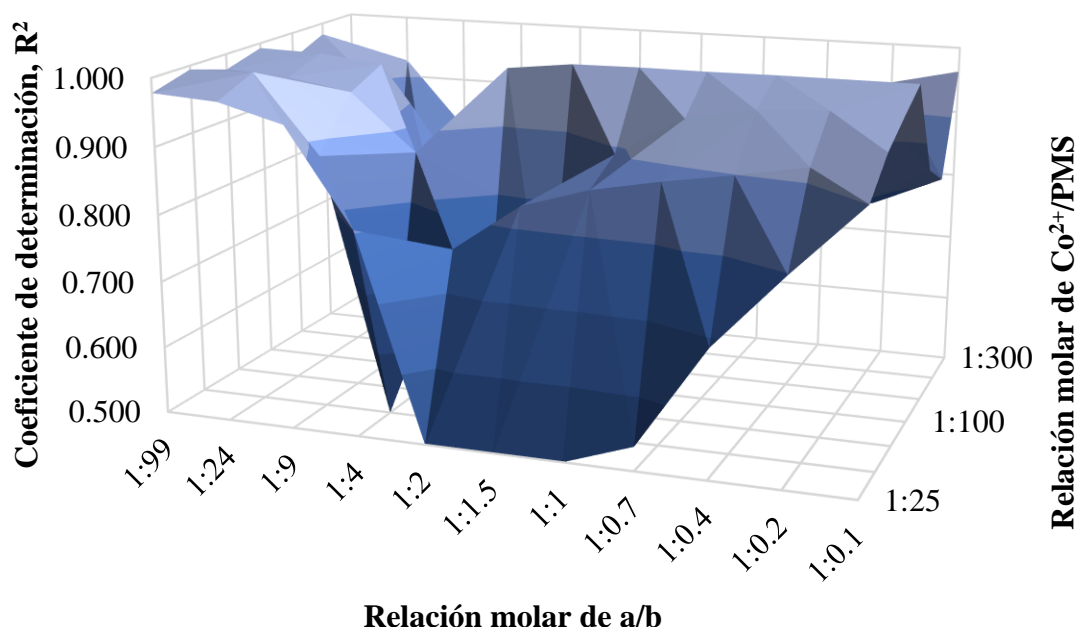


Figura 5. Determinación del coeficiente de determinación para la degradación de acetaminofén a diferentes concentraciones de PMS y cobalto.

La Tabla 7 compara los valores de R^2 de las constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden (k) y de tercer orden (k') propuestas en este trabajo. Se muestra que los valores de R^2 para el modelo de pseudo primer orden fueron iguales o menores que el modelo de tercer orden propuesto. Por lo tanto, este último se considera con un mejor ajuste. Aunque el modelo de pseudo primer orden parece proporcionar un buen ajuste para los datos de reacción, la Tabla 7 destaca una mayor variabilidad de los valores de R^2 (0.92–0.98) que el modelo de tercer orden (0.97–0.99).

Tabla 7. Constantes de velocidad y su correspondiente coeficiente de determinación, para la degradación de ACT por el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ a diferentes condiciones experimentales.

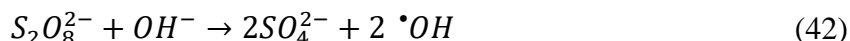
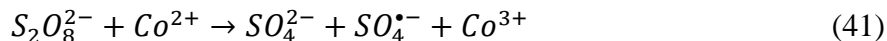
$[\text{PMS}]_0$ (mM)	$[\text{Co}^{2+}]_0$ (mM)	k (min^{-1})	R^2	k' ($\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{min}^{-1}$)	R^2
15	0.20	0.144	0.987	0.0006	0.988
15	0.10	0.129	0.929	0.0006	0.976
15	0.05	0.052	0.946	0.0003	0.977
10	0.20	0.126	0.957	0.0012	0.974
10	0.10	0.098	0.963	0.0010	0.979
10	0.05	0.029	0.978	0.0002	0.981
5	0.20	0.129	0.987	0.0050	0.986
5	0.10	0.053	0.985	0.0020	0.993
5	0.05	0.031	0.979	0.0015	0.975

7.1.3. Seguimiento de la producción y descomposición de persulfato.

Para aclarar el poder de oxidación del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$, se evaluó la evolución del ion persulfato generado siguiendo el método espectrofotométrico de Liang et al. [161]. Se esperaba que este oxidante se formara a partir de la combinación de dos radicales aniónicos $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (Ecuación 21 y 22) y, a partir de ello generar información relacionada con la proporción relativa de Co^{2+} y Co^{3+} que se produce en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ y la producción de los radicales libres $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Ecuación 21 a 23) y $\cdot\text{OH}$ (Ecuación 26).

Las pruebas se realizaron a diferentes concentraciones de PMS (5, 10 y 15 mM), donde se observó que a concentraciones bajas de MPS (5 y 10 mM), no se pudo cuantificar una producción de persulfato. Para los experimentos utilizando 15 mM de PMS y diferentes concentraciones de Co^{2+} (0.05, 0.1 y 0.2 mM), se determinó que solo a altas concentraciones de cobalto (0.2 mM) una producción de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ será generada. Una producción de 1.809 mM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se cuantificó durante el primer minuto de la reacción, pero después se observó una reducción de la concentración a 0.760 mM después de 2 minutos hasta que después de 5 minutos no fue posible detectar el ion.

La presencia de persulfato acumulado en estas condiciones puede asociarse con una oxidación inicial rápida del PMS debido al alto contenido de Co^{2+} en la solución (0.2 mM). Además, la acelerada eliminación del persulfato se puede relacionar con la reacción que el ion tendría con el Co^{2+} y los iones OH^- (Ecuaciones 41 y 42, respectivamente), que han sido reportados como compuestos eficientes para la descomposición de persulfato [108,168–171].



7.1.4. Producción de radical hidroxilo.

La generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ se ha relacionado principalmente con 3 vías de producción: i) la reacción del radical sulfato con iones hidroxilo (Ecuación 24), ii) la reacción de PMS con agua (Ecuación 25), y iii) la reacción de $\text{SO}_5^{\bullet-}$ con agua (Ecuación 26). El primer proceso produce radicales hidroxilos con una estequiometría equimolar, el segundo proceso genera radicales hidroxilos con una relación molar PMS: $\cdot\text{OH}$ de 1:2, y el tercer proceso genera radicales hidroxilos con una relación molar $\text{SO}_5^{\bullet-}$: $\cdot\text{OH}$ de 1:3 [28]. Debido a ello se determina que el radical $\cdot\text{OH}$ producido a través de la descomposición del persulfato también debe considerarse una vía alternativa [25], porque la producción de persulfato es un determinante para el proceso en fase homogénea [108].

Los experimentos para identificación de radicales $\cdot\text{OH}$ se realizaron utilizando soluciones de pNDA que contenían 5, 10 y 15 mM de PMS y 0.2 o 0.1 mM de Co^{2+} para determinar la capacidad de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ para generar $\cdot\text{OH}$. Para las bajas concentraciones de pNDA (<1 mM), se encontró una producción máxima de $\cdot\text{OH}$ a 1 minuto de tratamiento, pero debido a su bajo

contenido, limitó una evaluación detallada de la evolución a través del tiempo de los radicales $\cdot\text{OH}$. Por lo tanto, se hicieron experimentos utilizando una solución de pNDA de 15 mM, es decir, la misma concentración del PMS (Figura 7a). La Figura 7 destaca que cuando una concentración de 0.2 mM de Co^{2+} es utilizada, se produjo una rápida generación (hasta 5.30 mM) de este radical en los primeros 4.5 minutos de tratamiento, posteriormente su producción se detuvo para alcanzar un contenido cercano a 7.3 mM a los 10 min. Sin embargo, este fenómeno no se observó para una concentración de Co^{2+} de 0.1 mM, donde se produjo $\cdot\text{OH}$ continuamente hasta 11.3 mM. Además, cuando la concentración de PMS se redujo a 10 mM (Figura 7b), se observó que se produjo una alta concentración de $\cdot\text{OH}$ (casi 11 mM) durante los primeros 2 minutos de reacción, para que posteriormente ningún incremento fuera logrado, esto de manera similar para ambas concentraciones de Co^{2+} (es decir, 0.1 y 0.2 mM).

Comparando la alta concentración de $\cdot\text{OH}$ producida con la concentración de PMS descompuesta, se observa que esta podría estar relacionada con las diferentes reacciones propuestas para producir $\cdot\text{OH}$ en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ (Ecuación 24-26). Esto debido a que, nuestros resultados demuestran que la proporción relativa de radicales sulfatos y $\cdot\text{OH}$ producidos, dependerá del contenido de Co^{2+} con respecto a una concentración de PMS dada. En donde, se observa que la formación del radical sulfato será más favorable que el $\cdot\text{OH}$, cuando se utilizan concentraciones de 15 mM de PMS y las concentraciones más grandes de Co^{2+} (Es decir, 0.1 y 0.2 mM).

Comparando los resultados con los obtenidos por Nie et al.[107], donde los autores sugirieron que a un pH ácido, el radical libre predominante de la activación térmica del persulfato es $\text{SO}_4^{\cdot-}$, en comparación con $\cdot\text{OH}$ con los nuestros, se confirma que existe un mismo comportamiento para la reacción $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ a 15 mM y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente. Debido a que el radical $\cdot\text{OH}$ se produce en grandes concentraciones en los primeros minutos, para posteriormente disminuirla al punto de ser despreciable. Además, se puede observar que la reacción $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ producirá una mayor concentraciones de radicales $\cdot\text{OH}$, comparado con los generado por otros PAOs [162,163,172–174]. Un ejemplo de ellos es el trabajo de Huesca-Espitia et al. [162], donde los autores informaron que una concentración máxima de 0.05 mM de radicales $\cdot\text{OH}$ fue generada después de 50 minutos de reacción, utilizando la reacción Fenton usando una relación molar de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:30. Mientras que el sistema de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ usado en el presente trabajo, fue capaz de producir una concentración de $\cdot\text{OH}$ de casi 220 veces mayor usando 15 mM y 0.1 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente (ver Figura 7a).

Cuando la concentración de PMS se reduce a 5 mM (Figura 7c), se muestra que la producción de $\cdot\text{OH}$ es mayor que la concentración inicial de PMS, probablemente debido a los diferentes valores estequiométricos de producción de $\cdot\text{OH}$ descritos anteriormente (Ecuaciones 24-26). Además, se observa que la generación de $\cdot\text{OH}$ ocurre solo durante los primeros 15 minutos de reacción para todas las relaciones molares de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ analizadas. Estos resultados son comparables a los informes anteriores de nuestro grupo de investigación y otros autores, que observaron la producción rápida de $\cdot\text{OH}$ solo durante los primeros 15 minutos de reacción [25,106]. Se encontró que la concentración inicial de PMS afectaba la generación de $\cdot\text{OH}$,

porque para una concentración inicial de PMS de ≥ 10 mM, la producción de $\cdot\text{OH}$ apenas superó los 10 mM. Sin embargo, cuando se usó una concentración inicial de PMS inferior a 10 mM (es decir, 5 mM), la concentración de $\cdot\text{OH}$ fue del mismo orden de magnitud para una alta concentración inicial de PMS (ver Figura 7c). La tendencia se relacionó con las reacciones de PMS con los subproductos de reacción (por ejemplo, radicales sulfatos) porque el exceso de PMS (es decir, > 10 mM) interfiere con la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ o disminuye su tasa de generación [28]. A partir de ello, se espera que la reacción de PMS con subproductos del proceso a bajas concentraciones iniciales de PMS sea menos probable.

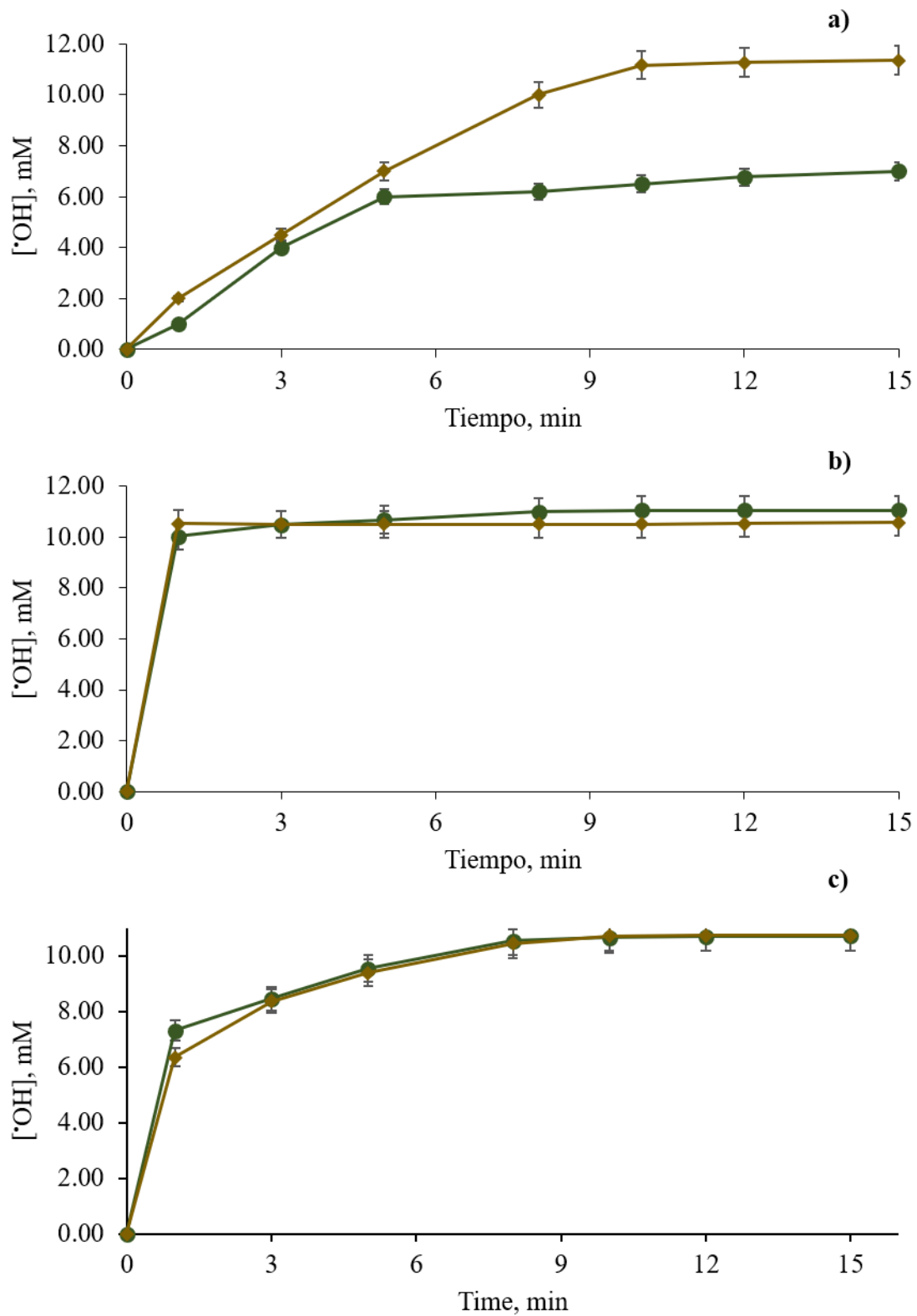


Figura 6. Generación de radicales $\cdot\text{OH}$ a (a) 15, (b) 10 y (c) 5 mM de PMS y diferentes concentraciones de Co^{2+} : (●) 0.2 y (◆) 0.1 mM.

7.1.5. Degradación de acetaminofén.

7.1.5.1. Efecto de la relación molar ACT/PMS.

Para evaluar el efecto de la relación molar ACT/PMS en la eliminación de una solución ACT estándar de 0.66 mM, diferentes valores de relación molar ACT/PMS (1:23, 1:15 y 1: 8) a diferentes concentraciones iniciales de Co^{2+} (0.05, 0.10 y 0.20 mM) fueron probadas. Además, se realizó una prueba de control utilizando la relación molar ACT/PMS 1:23 sin Co^{2+} , que logró una eliminación de ACT del 22% después de los 10 minutos iniciales, pero después de eso, no se observó reducción en la concentración de ACT. A pesar de su alto potencial redox estándar ($E_o = 2.51 \text{ V/SHE}$ [28]), mientras que otros autores reportaron que una baja degradación de ACT será obtenida solo con PMS [175].

La Figura 8a muestra los experimentos cuando se añadieron 0.20 mM de Co^{2+} , en los cuales se logró una degradación de ACT del 97% para todos los valores de relación molar probados. Cuando la concentración inicial de cobalto se redujo a 0.10 mM (Figura 8b), las relaciones molares ACT/PMS 1:23 y 1:15 lograron casi la misma degradación (97%), pero se observó una disminución significativa (casi 20%) en la degradación, cuando la relación molar ACT/PMS de 1:8 fue utilizada. Comparando las Figuras 8a, b se muestra que para valores de relación molar ACT/PMS entre 1:23 y 1:15, el uso de 0.20 o 0.10 mM de Co^{2+} no produjo una diferencia significativa, lo cual destaca que el exceso de PMS no mejora la degradación de ACT, como algunos autores han informado [105,116].

Cuando se usó una concentración inicial de Co^{2+} de 0.05 mM (Figura 8c) combinada con una relación molar ACT/PMS 1:8, se logró la degradación de ACT más baja (62%). Comparando las mismas condiciones experimentales ($[\text{PMS}] = 5 \text{ mM}$ y $[\text{Co}^{2+}] = 0.05 \text{ mM}$) en las Figuras 8c y 5c es notable que, aunque se logró un 55% de descomposición de PMS, se observó una baja degradación de ACT. Esto sugiere que se puede requerir una mayor cantidad de radicales libres para degradar una cantidad significativa de ACT.

Los resultados mostrados en la Figura 8 superaron a los reportados para la eliminación de ACT utilizando nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) para la descomposición de PMS [176]. Estos autores descubrieron que el sistema producía la concentración más alta de radicales libres y eliminaba el 75% de ACT (concentración inicial de ACT 0.076 mM), después de 120 minutos de tratamiento con 0.20 mM de PMS. La baja degradación lograda para el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ puede estar relacionada con la pequeña cantidad de PMS utilizada en ese trabajo, que fue casi un orden de magnitud menor que la cantidad utilizada en este estudio. Un proceso similar se describió en otro artículo que utiliza óxidos de hierro y cobre para catalizar la descomposición del persulfato [177]. En ese trabajo, se logró una degradación del 90% de ACT después de 40 minutos usando 2.2 mM de PMS y 0.3 g L^{-1} de catalizador bimetálico $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$. Nuestros resultados concuerdan con los reportados previamente, destacando la alta eficiencia de la descomposición de PMS usando sales de metales de transición para la degradación de ACT.

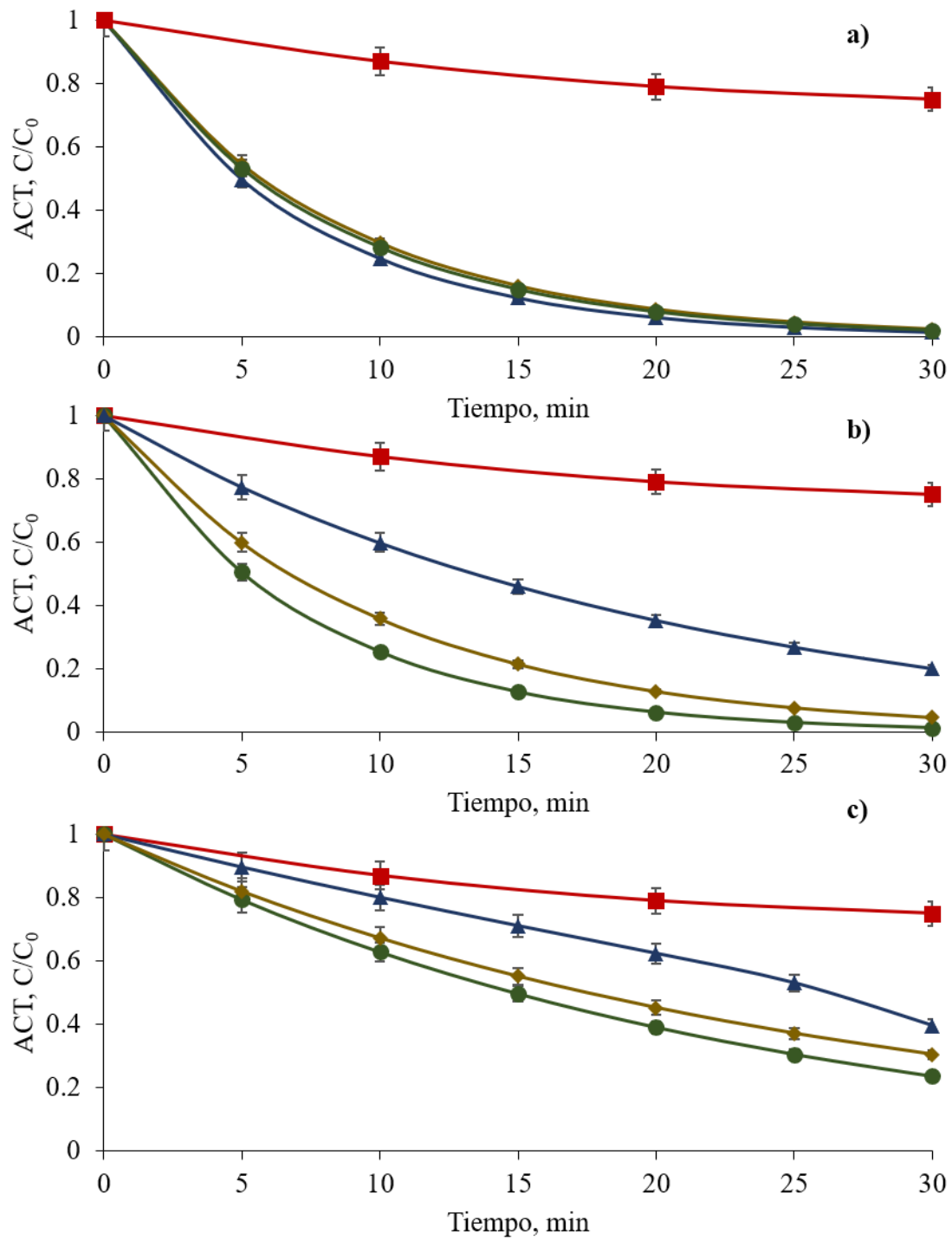


Figura 7. Degradación de ACT utilizando (a) 0.20, (b) 0.10 y (c) 0.05 mM de Co²⁺ y diferentes valores de relación molar ACT/PMS: (■) 1:23 sin cobalto, (▲) 1:8, (◆) 1:15 y (●) 1:23 a 25.0° C.

7.1.5.2. Efecto de la concentración de cobalto.

La Figura 9 muestra las curvas de degradación ACT normalizadas a diferentes concentraciones iniciales de PMS y cobalto. En ausencia de cobalto (control), se observó que la concentración de ACT disminuía hasta 22% a 25% después de 30 minutos. La Figura 9a muestra que para una concentración inicial de PMS de 15 mM, la mejor degradación de ACT (> 99%) se logró usando 0.10 y 0.20 mM de Co^{2+} . Sin embargo, cuando la concentración inicial de Co^{2+} disminuyó a 0.05 mM, la degradación de ACT lograda usando 15 mM de PMS fue del 80% durante el mismo período de tiempo. Estas tendencias se verifican mediante los valores de k' correspondientes que se muestran en la Tabla 7, para los cuales no se encontraron diferencias ($0.0006 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) para $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.10$ y 0.20 mM combinados con 15 mM de PMS. En contraste, el valor de k' para 0.05 mM de Co^{2+} fue la mitad (es decir, $0.0003 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) de los reportados para 0.10 y 0.20 mM a la misma concentración inicial de PMS (15 mM).

La Figura 9b muestra que cuando se combinaron 0.05 mM de Co^{2+} con 10 mM de PMS, solo se eliminó el 60% de ACT después de 30 minutos de tratamiento, lo que significa que el exceso de PMS (relación molar de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ superior a 1:200) probablemente eliminará los radicales libres y la degradación de ACT disminuirá. La baja degradación de ACT para una mayor relación molar de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ (> 1:200), también se reflejó en el valor k' , que se encontró que era 0.0003 y $0.0002 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ para 15 mM ($\text{Co}^{2+}/\text{PMS} = 1:300$) y 10 mM ($\text{Co}^{2+}/\text{PMS} = 1:200$) de PMS, respectivamente.

Cuando se usó la concentración inicial de PMS más baja (5 mM, Figura 9c), se observó un efecto significativo en la concentración inicial de Co^{2+} , porque la concentración de ACT se redujo en 72, 80 y 98% después de 30 minutos de tratamiento con 0.05, 0.10, y 0.20 mM de Co^{2+} , respectivamente. Este aumento gradual en la degradación de ACT se puede ver en la Tabla 7, que muestra $k' = 0.0015 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ para 0.05 mM de Co^{2+} aumentó 1.3 veces ($0.002 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) cuando se utilizó 0.10 mM de Co^{2+} y aproximadamente, 2.5 veces ($0.005 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) cuando se utilizó la concentración más grande de Co^{2+} (es decir, 0.20 mM).

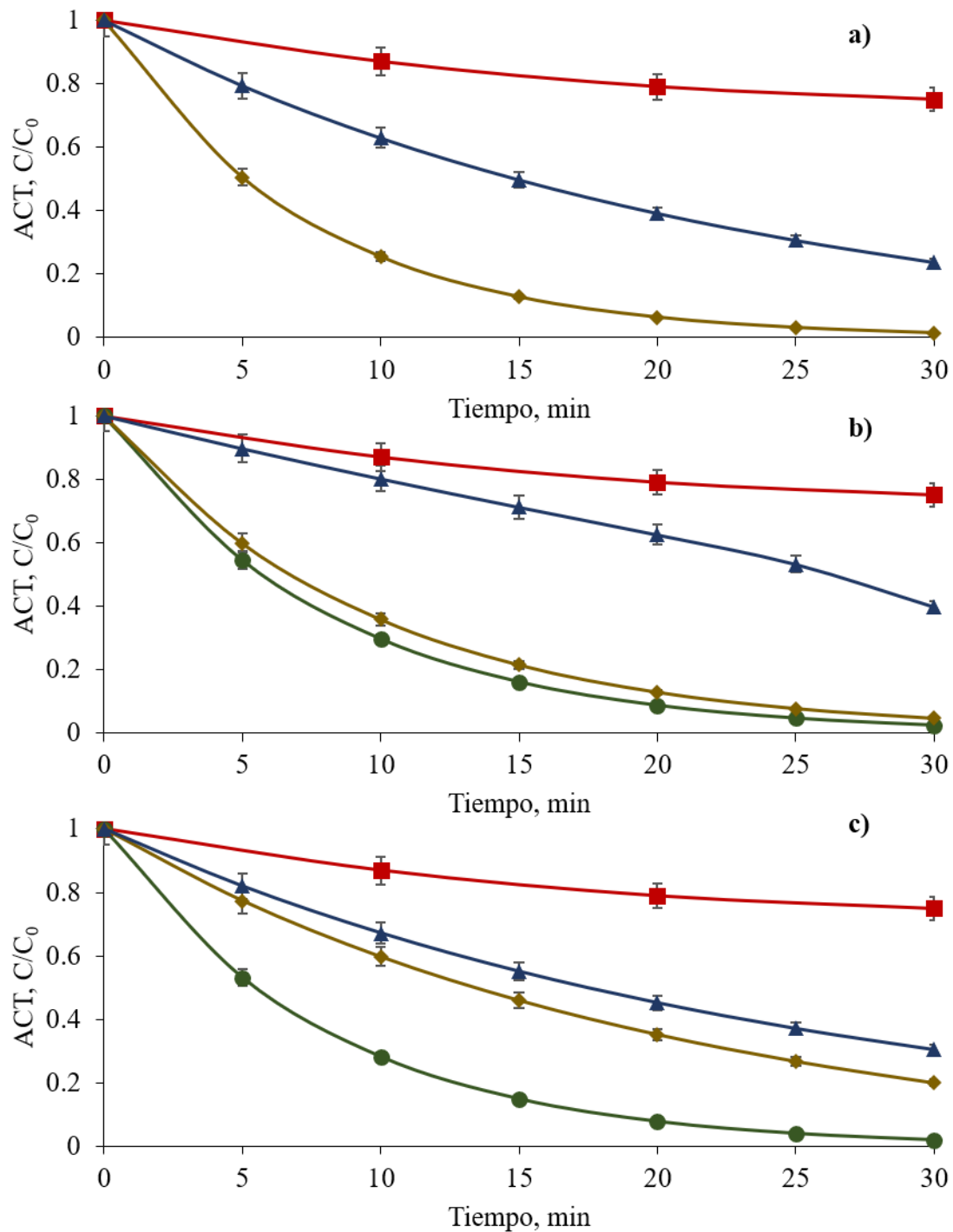
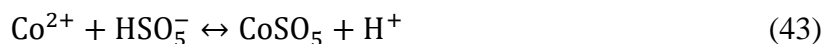


Figura 8. Degradación de ACT normalizada ($[ACT]_0 = 0.66$ mM) utilizando el sistema Co^{2+}/PMS con PMS (a) 15, (b) 10 y (c) 5 mM. $[Co^{2+}]_0$: (■) 0.0, (▲) 0.050, (◆) 0.10 y (●) 0.20 mM. Temperatura 25.0 °C

Al comparar las Figuras 9c y 5c, es notable que se logró una descomposición de PMS del 60% al 70% para todos los experimentos. Estos resultados sugieren que las bajas

concentraciones iniciales de PMS produjeron una reacción secundaria que interfirió con la generación de radicales libres, dando como resultado diferentes valores de degradación de ACT, a pesar de que se logró casi la misma descomposición de PMS para todos los experimentos. Li et al. [178], propusieron que el paso limitante en el proceso de activación de PMS es la producción de un complejo Co/PMS (Ecuación 43). Una vez formado, el complejo Co/PMS se puede describir, como se muestra en el lado izquierdo de la ecuación 44, o descomposición en iones radicales de sulfato, como se muestra en el lado derecho de la ecuación 44.



La Figura 9 sugiere que se requiere una relación molar mínima de Co^{2+} /PMS (es decir, 1:50) para desencadenar una degradación eficaz de ACT y si no se alcanza dicha relación molar, una producción defectuosa de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ también será lograda. Según lo informado por Auriol-López et al. [172], el aumento de la concentración de reactivo también afectó la eficiencia del proceso porque tanto PMS como Co^{2+} funcionan como captadores de los radicales libres producidos y, en consecuencia, disminuyen el valor k' . Cabe mencionar que la presencia de otros iones (e.g., Br^-) con capacidades de eliminación de radicales libres en el medio también podría afectar gravemente la eficiencia del proceso.

7.1.5.3. Efecto de la temperatura.

La Figura 10, muestra el efecto de la temperatura en el proceso de Co^{2+} /PMS con las mejores condiciones experimentales (10 y 0.10 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente). Se puede ver que solo se logró una degradación de ACT del 20% a 15.0 ° C, que es similar a la eliminación lograda por PMS sin un catalizador a 25,0 ° C (Figura 8). En contraste, la degradación de ACT aumentó significativamente con el aumento de la temperatura, alcanzando 81, 98 y 100% a 20.0, 25.0 y 30.0 ° C, respectivamente. Esta tendencia se ajustó utilizando la ecuación de Arrhenius, y la energía de activación estimada (E_a) del proceso fue de 29.9 kJ mol⁻¹.

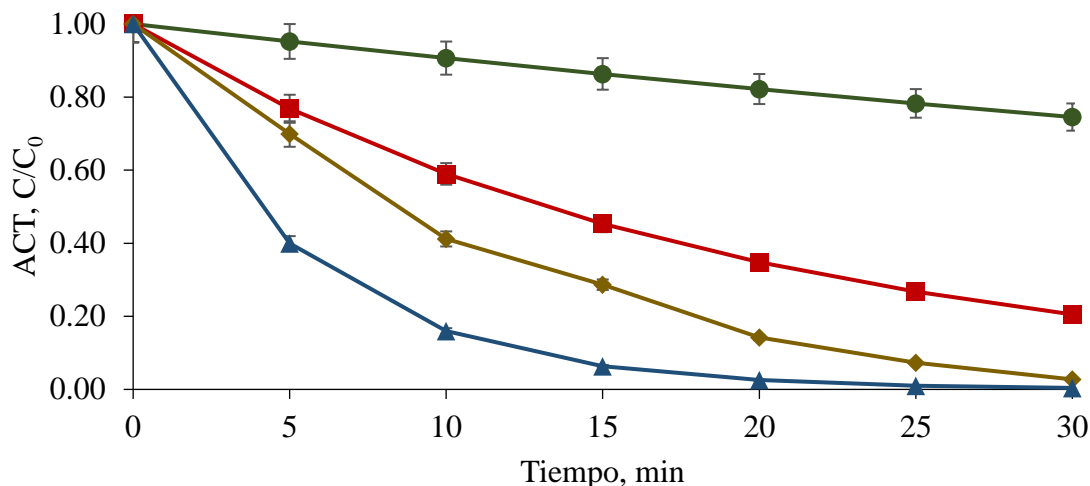


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre la descomposición de ACT normalizada ($[ACT]_0 = 0.660$ mM) usando $[PMS]_0 = 10$ mM y $[Co^{2+}]_0 = 0.10$ mM. Temperatura (●) 15.0, (■) 20.0, (◆) 25.0 y (▲) 30.0° C.

Es interesante comparar la energía de activación obtenida con resultados anteriormente reportados. Por ejemplo, se informó que la E_a para la degradación de ACT mediante la activación de persulfato con hierro con valencia cero fue de 36.1 kJ mol⁻¹ [179], que está dentro del mismo orden de magnitud que el valor encontrado para este estudio. Para la degradación fotoelectroquímica de ACT utilizando TiO₂ nanoporoso, se informó un valor de E_a de 9.6 kJ mol⁻¹ [180], que es más de tres veces menor, lo que sugiere que la temperatura tuvo una mayor influencia en el proceso de Co²⁺/PMS. Por el contrario, el valor E_{Aa} para ACT fue tan alto como 89.7 kJ mol⁻¹ en estudios de cinética térmica [181], que es casi tres veces el valor calculado para el sistema Co²⁺/PMS, destacando la reducción significativa en la barrera energética cuando los PAOs se utilizan para descomponer este tipo de estructura química.

7.1.5.4. Análisis de metodología de superficie de respuesta (MSR).

Para confirmar los hallazgos en los datos experimentales y el modelo cinético, los resultados obtenidos para la degradación de ACT (0.66 mM) utilizando el proceso Co²⁺/PMS después de 30 minutos de reacción a 25.0° C, se procesaron a través de un diseño experimental factorial multinivel, como se describe en la Tabla 8. Se obtuvo una determinación lineal bastante buena entre el modelo cinético y los datos de degradación experimental ($R^2 = 0.98$). El modelo explicó el 84% de la variabilidad en la degradación de ACT y, por lo tanto, los datos verificaron una distribución normal. La Tabla 9 enumera los resultados de ANOVA del modelo ajustado usando la ecuación 45 a 25.0 ° C.

Tabla 8. Diseño experimental para pruebas químicas.

Factor	Nivel	Concentración (mM)
Co ²⁺	-1	0.05

	0	0.10
	1	0.20
PMS	-1	5
	0	10
	1	15

Tabla 9. Análisis de varianza (ANOVA).

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F	Valor de P
A:Co ²⁺	2130.94	1	2130.94	22.88	0.0002
B:PMS	5034.03	1	5034.03	54.06	0.0000
AA	674.438	1	674.438	7.24	0.0155
AB	105.765	1	105.765	1.14	0.3015
BB	1149.44	1	1149.44	12.34	0.0027
bloques	0.5046	1	0.5046	0.01	0.9422
Error total	1583.11	17	93.1242		
Total (corr.)	10080.2	23			

Del análisis de varianza (Tabla 9) y efectos de los valores (Figura 11), se determinó que ambos factores (PMS y Co²⁺), se encontraron significativos debido a que tuvieron un comportamiento similar. Por medio del análisis de factores de efecto (Figura 11), observa que la degradación ACT alcanzada aumentó cuando el PMS y la concentración de Co²⁺ aumentaron y una vez alcanzado el valor máximo, estos disminuyeron. Estos resultados concuerdan con otros informes del pasado, donde el metal de transición y el agente oxidante muestran un aumento en la velocidad de reacción a medida que la concentración de los reactivos aumenta, pero una vez que se alcanza un valor máximo, la velocidad de reacción tiende a disminuir debido al efecto de eliminación por el exceso de metal de transición y/o oxidante[172].

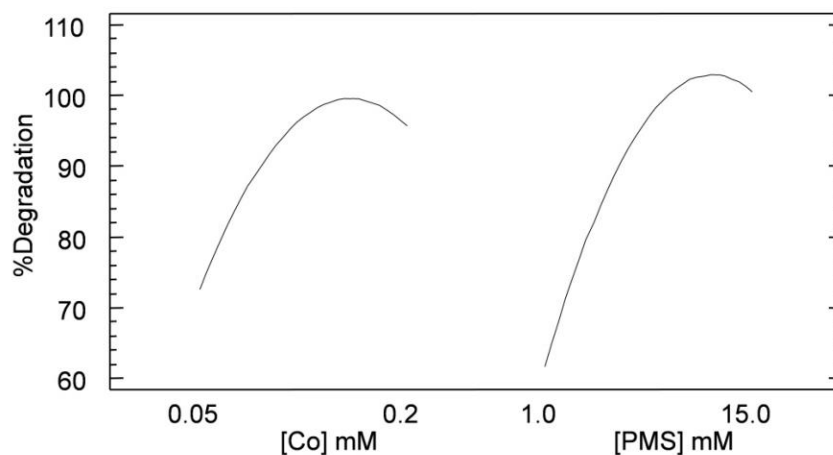


Figura 10. Efecto de los principales factores para la degradación de acetaminofén.

De la ecuación 45, se desarrolló la Figura 12 para resaltar que la degradación de ACT aumentó a medida que aumentaron las concentraciones de ambos reactivos, pero no se observó degradación de ACT adicional cuando se usaron concentraciones superiores a 10 mM de PMS y 0.10 mM de Co^{2+} . Las condiciones de reacción optimizadas también se evaluaron usando la Ecuación 45 y, según el modelo, la mejor degradación de ACT se puede lograr utilizando 12.8 y 0.17 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente. Estos hallazgos concuerdan con los reportados previamente por Aurióles-López et al. [172], quienes encontraron que el exceso de oxidantes o metales de transición tenían un efecto de barrido una vez que se alcanzaba la tasa máxima.

$$\begin{aligned} \%ACT = & 5.34705 + 674.889[ACT]_0 + 7.17295[PMS] - 2288.67[Co^{2+}]^2 \\ & + 6.40461[Co^{2+}][PMS] - 0.324781[PMS]^2 \end{aligned} \quad (45)$$

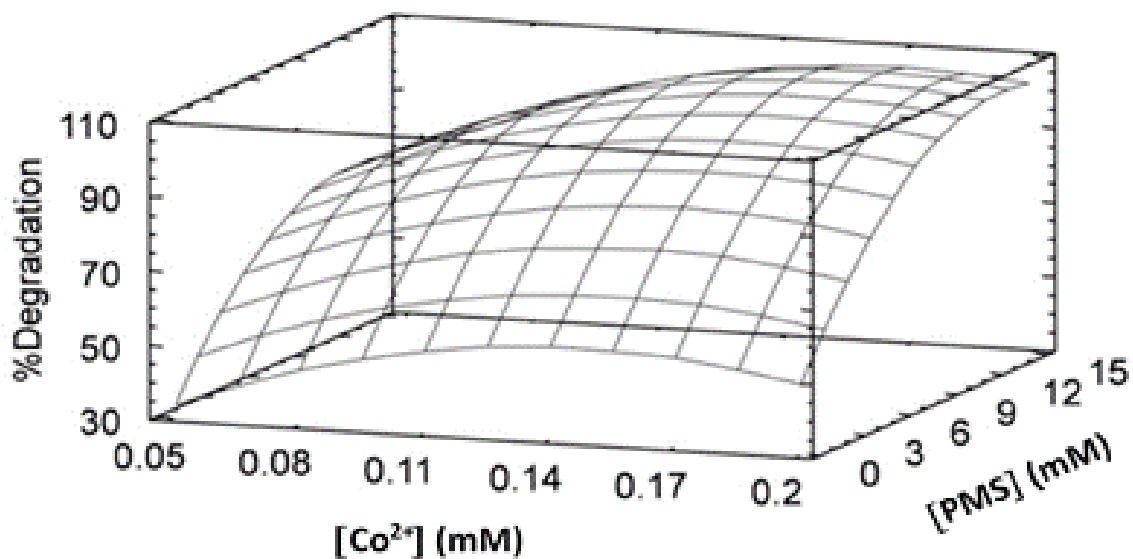


Figura 11. Gráfico de superficie de respuesta para degradación de ACT frente a concentraciones de PMS y Co^{2+} a 25.0°C .

7.1.5.5. *Seguimiento de la reducción de la demanda química de oxígeno.*

Como se describió anteriormente, la degradación de ACT mostró la misma tendencia y degradación (aproximadamente 97%) usando concentraciones iniciales de PMS y Co^{2+} en el rango de 15-10 mM y 0.20-0.10 mM, respectivamente. Para determinar si esto también oxidaría la materia en solución (ACT y subproductos), se monitoreó el contenido de la demanda química de oxígeno (DQO) durante todo el proceso de degradación. Las Figuras 13 y 14 se muestran la reducción de ACT y DQO en la mezcla de reacción usando las concentraciones de reactivo más altas y bajas ($[\text{PMS}] = 15\text{ mM}$; $[\text{Co}^{2+}] = 0.20\text{ mM}$ y $[\text{PMS}] = 10\text{ mM}$; $[\text{Co}^{2+}] = 0.10\text{ mM}$, respectivamente).

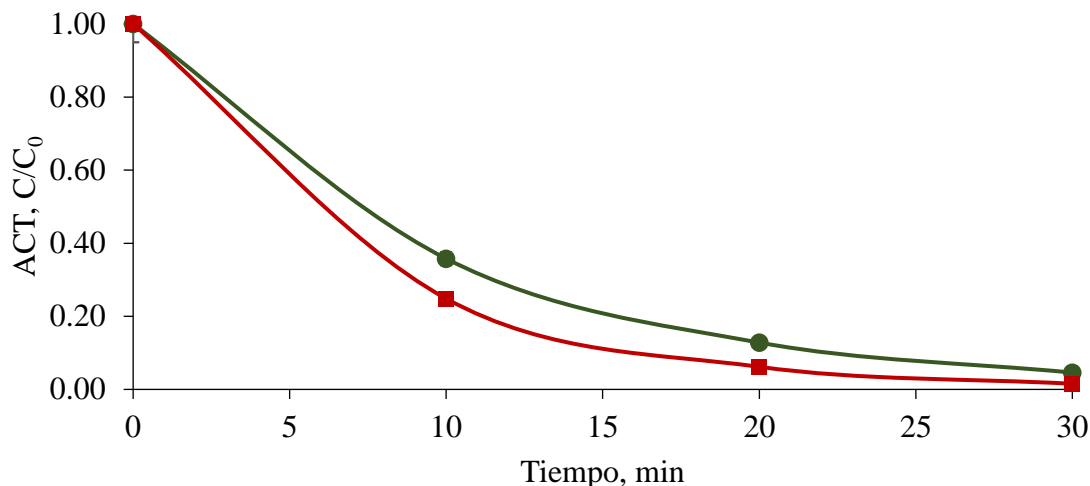


Figura 12. Degradación de ACT por proceso de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ a (●) 15 mM PMS y 0.20 mM Co^{2+} y (■) 10 mM PMS y 0.10 mM Co^{2+} a 25.0 ° C.

Aunque en la Figura 13 la degradación de ACT fue la misma para ambas condiciones experimentales (> 97%), en el caso de la descomposición de DQO (Figura 14) alcanzó casi el 40% después de 30 minutos usando las condiciones experimentales más altas ($[\text{PMS}] = 15$ mM; $[\text{Co}^{2+}] = 0.20$ mM). Sin embargo, cuando las condiciones bajas fueron utilizadas ($[\text{PMS}] = 10$ mM; $[\text{Co}^{2+}] = 0.10$ mM), apenas se alcanzó el 20% de reducción de DQO. Además, comparando la descomposición de PMS (Figura 5) con la reducción de DQO (Figura 14), se reveló que el uso de 10 y 0.1 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente, descompuso 6 mM de PMS y degradó el 40% de DQO. Mientras que cuando se usaron las concentraciones de reactivo más altas (15 y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente), se descompuso 10.5 mM de PMS y se alcanzó un 60% de reducción de DQO. A partir de ello se determina que a pesar de que diversas concentraciones de PMS y Co^{2+} degraden más del 90% del ACT, los radicales obtenidos a partir de la descomposición del PMS de una baja concentración del oxidante (e.g., 10 mM), no serán suficientes para reducir de manera considerable el DQO. Comparando estos resultados con trabajos previos de nuestro grupo de investigación [25], se observa que comportamiento similar se logrará para la degradación de diclofenaco, donde a pesar de que él 99% del diclofenaco fue degradado, solo logró un 77% de reducción de DQO utilizando las concentraciones más altas de Co^{2+} y PMS ($[\text{PMS}]_0 = 15$ mM y $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.2$ mM).

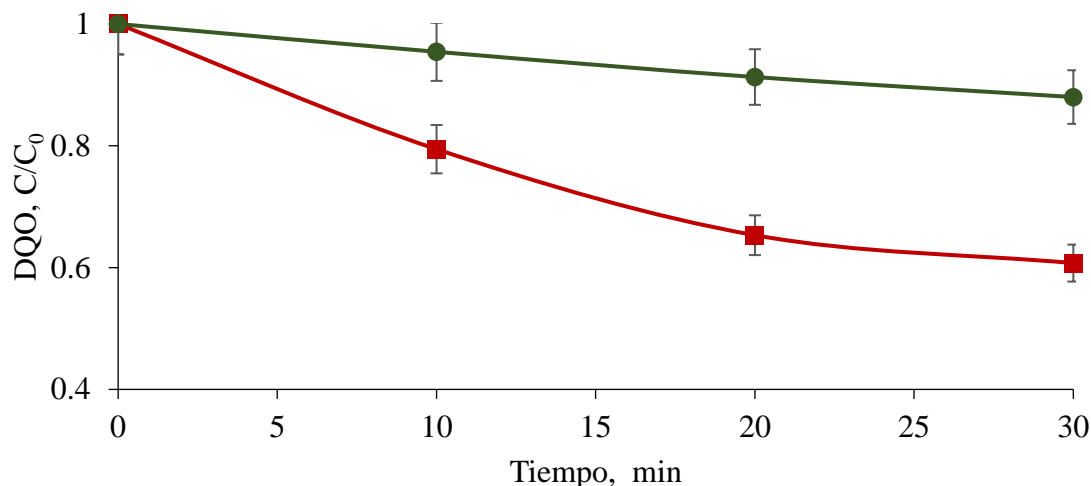


Figura 13. Reducción de DQO para ACT por proceso de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ a (■) 15 mM PMS y 0.20 mM Co^{2+} y (●) 10 mM PMS y 0.10 mM Co^{2+} .

7.1.5.6. Identificación de subproductos de degradación.

Varios autores han identificado los subproductos de oxidación de ACT utilizando PAOs que incorporan la acción oxidativa de $\cdot\text{OH}$ [177,182] (Dalmázio et al. 2008; Zhang et al. 2017). Por ejemplo, se informó que al usar fotocatalisis por UV/dióxido de titanio (TiO_2) para la degradación de ACT, la hidroquinona, el acetaminofén monohidroxilado y el acetaminofén dihidroxídico son algunos de los subproductos iniciales debido a la sustitución del $\cdot\text{OH}$ en el anillo aromático [182]. Además, se ha sugerido que la oxidación posterior a través de la división del anillo aromático genera ácidos carboxílicos como ácidos fumárico y málico, como estructura finales antes de la mineralización a CO_2 .

Para verificar los subproductos finales generados durante la oxidación por el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$, las soluciones tratadas se analizaron por HPLC de exclusión iónica. La Figura 15 muestra la evolución de los ácidos málico y succínico, que se identificaron y cuantificaron como subproductos de la degradación de ACT, utilizando las mejores condiciones experimentales ($[\text{PMS}] = 15 \text{ mM}$ y $[\text{Co}^{2+}] = 0.20 \text{ mM}$). Se pueden observar concentraciones muy bajas de ambos ácidos acumulados, donde para el ácido málico un máximo de 0.020–0.025 mM de ácido málico después de 10–20 min de tratamiento fue producido, mientras que para el ácido succínico una concentración de 0.025 mM después de 25 min de reacción fue generado. Aunque el ácido málico se acumuló durante casi 20 minutos de una forma casi constante, después de 20 minutos de reacción, este se degradó drásticamente. Estos hallazgos mostraron que $\text{SO}_4^{\bullet-}$ produce la escisión de los productos aromáticos del ACT para generar los ácidos carboxílicos finales antes de la mineralización, como se sugiere en el caso de $\cdot\text{OH}$.

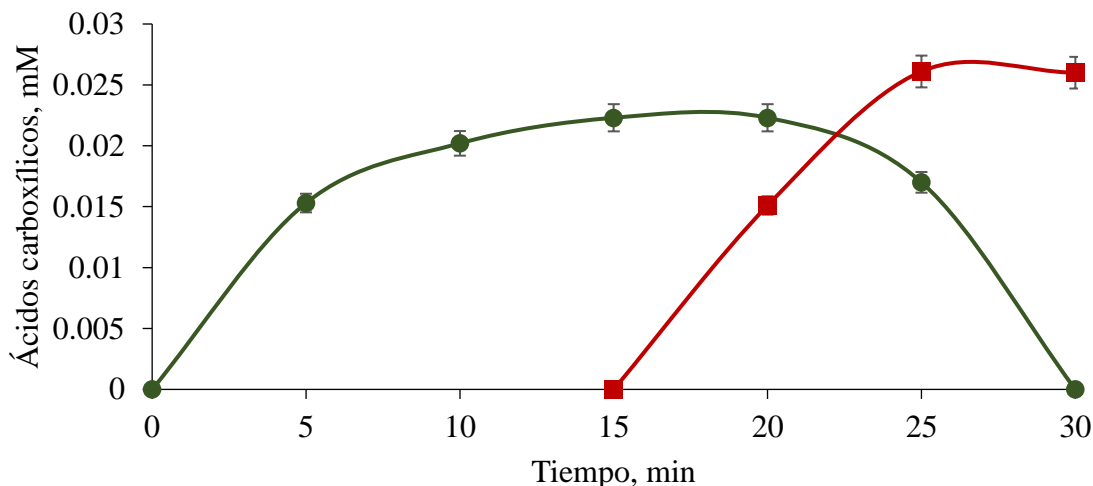


Figura 14. Evolución de los ácidos carboxílicos generados durante los ensayos de degradación de ACT por el proceso de Co^{2+} /PMS a $[\text{PMS}] = 15 \text{ mM}$ y $[\text{Co}^{2+}] = 0.20 \text{ mM}$: ácidos (●) málico y (■) succínico.

7.1.6. Degradación de diclofenaco.

Dado que el diclofenaco (DCF) solo es soluble a pH 7, para los experimentos de degradación se utilizó un tampón fosfato para no tener una variación de pH que diera falsos positivos de degradación [183]. La Figura 16 representa la disminución de la concentración del DCF a través del tiempo, usando una concentración inicial de 0.314 mM de DCF, usando diferentes concentraciones de PMS a una concentración de 0.2 mM de Co^{2+} . Primeramente, se realizó un experimento control donde se agregó una concentración de 15 mM de PMS a la solución de DCF, pero sin agregar el catalizador (es decir, Co^{2+}), dicho experimento muestra una disminución del 25% de DCF después de 30 minutos de proceso. Esta eliminación lenta se relaciona con la oxidación esperada del grupo amino de DCF por el PMS (Webb y Seneviratne®; [184]).

Para los experimentos en los que se adicionó una concentración de 0.2 mM de Co^{2+} (Figura 16), se destaca una eliminación muy rápida del fármaco en presencia del catalizador al utilizar una concentración de 10 mM de PMS, esto debido a que se logra el 99% de degradación a los 30 minutos. En la Figura 16 se puede observar cómo hay un aumento en la velocidad de degradación cuando pasa de 5 a 10 mM de PMS, pero cuando este aumenta de 10 a 15 mM una disminución en la velocidad de reacción es observada, lo que indica que un exceso de PMS causó una inhibición del proceso. Este comportamiento concuerda con los resultados informados para el tratamiento de atrazina con Co^{2+} /PMS [105], quien concluyó que el alto contenido de PMS actuaba como eliminador de radicales libres.

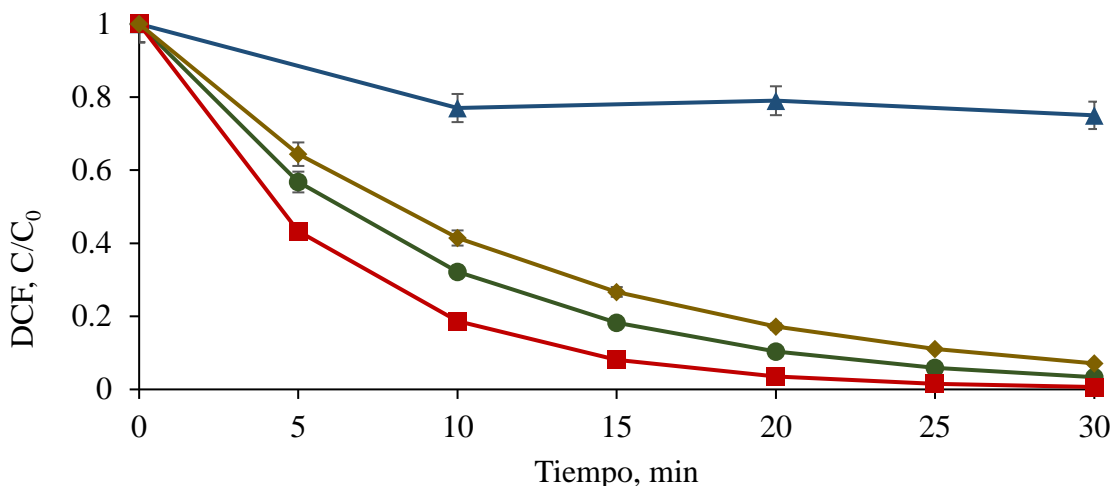
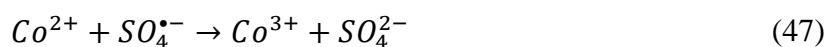
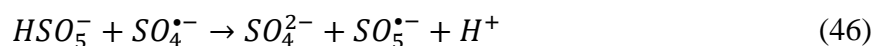


Figura 15. Degradación de diclofenaco (DCF) ($[DCF]_0 = 0.314$ mM) por el sistema Co^{2+} /PMS con una concentración de Co^{2+} de 0.2 mM y diferentes concentraciones de PMS: (▲) 0.0, (◆) 5.0 mM, (■) 10 mM y (●) 15 mM.

Para observar si esta tendencia se repetía cuando diferentes concentraciones de PMS son utilizadas, experimentos adicionales utilizando diferentes concentraciones iniciales de Co^{2+} y PMS fueron realizados (Figura 17). La Figura 17 muestra la eliminación de DCF utilizando diferentes concentraciones de PMS (10 y 15 mM) y Co^{2+} (0.1 o 0.2 mM). Como puede observarse, las altas concentraciones de Co^{2+} (es decir, 0.2 mM) fueron las que mayor descomposición del fármaco alcanzaron, resaltando que las mejores condiciones experimentales se obtuvieron a una concentración de 10 y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente.



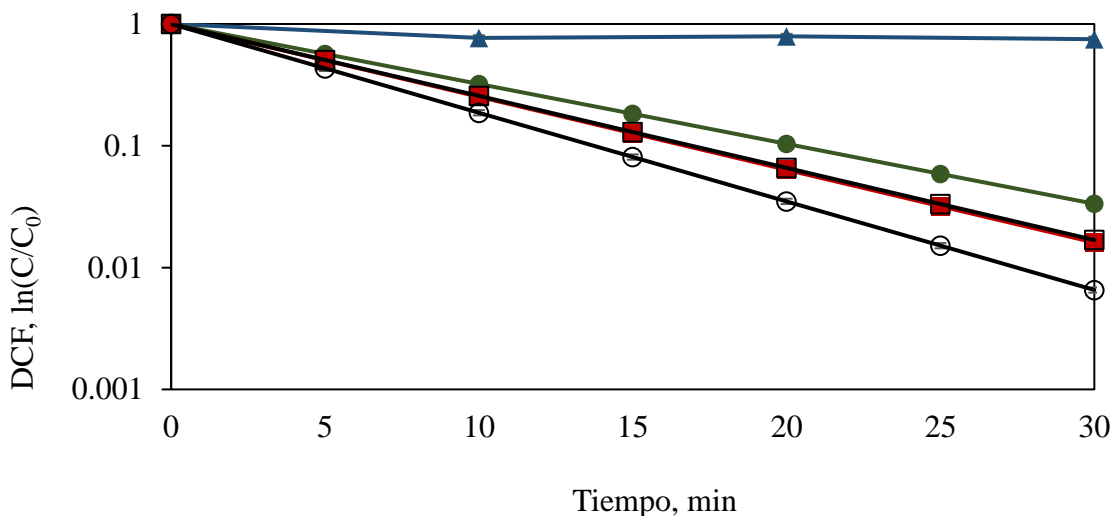


Figura 16. Degradación de DCF ($[DCF]_0=0.314$ mM) usando el sistema Co^{2+}/PMS bajo las siguientes condiciones: (●) $[PMS]=15$ mM y $[Co^{2+}]=0.2$ mM, (■) $[PMS]=15$ mM y $[Co^{2+}]=0.1$ mM, (○) $[PMS]=10$ mM, $[Co^{2+}]=0.2$ mM, (□) $[PMS]=10$ mM, $[Co^{2+}]=0.1$ mM y (▲) $[PMS]=15$ mM (control).

Como en el caso de los valores experimentales del ACT, se calcularon las constantes cinéticas para los modelos de pseudo primer orden y tercer orden para la degradación de DCF (Tabla 10). La Tabla 10 resume los valores de k' y k'' para la relación de concentración de Co^{2+}/PMS y su capacidad para degradar DCF, junto con su correspondiente R^2 , determinado para todos los experimentos realizados. Se puede ver que una alta variabilidad de los valores de R^2 (0.95-0.99) fueron obtenidos para k' , tal como se observó en la Tabla 7. A partir de ello, se demuestra que el modelo de pseudo primer orden no es un enfoque del todo apropiado para descripción de los resultados cinéticos. Sin embargo, una discusión comparativa de los valores de k' puede ser una buena aproximación cuando no se tiene los valores de descomposición del PMS.

En la Tabla 10 se muestra que a una concentración de 0.2 mM de Co^{2+} , el exceso de PMS (es decir, 15 mM) generará un disminución de un orden de magnitud del valor de k'' , en comparación con los experimentos a 10 mM (0.00049 y 0.0131 $L^2 mol^{-2} min^{-1}$, respectivamente), mostrando que el exceso de PMS generará una reacción, en la cual el radical $SO_4^{\bullet-}$ reaccionaran con el PMS para formar el radical $SO_5^{\bullet-}$, el cual al poseer un menor potencial de oxidación generara una menor degradación de DCF (Ecuación 46) [185]. Sin embargo, cuando la concentración de Co^{2+} se redujo a 0.1 y 0.05, a pesar de tener un menor valor k'' , estos valores estuvieron en el mismo orden de magnitud (ver Tabla 10). Esto puede estar asociado con el aumento de la velocidad de la reacción parasitas de la interacción del Co^{2+} con el $SO_4^{\bullet-}$, ya que, el Co^{2+} atrapa al radical $SO_4^{\bullet-}$ para convertirlo en un ion sulfato (Ecuación 47) [119,186].

Tabla 10. Constantes de velocidad y su correspondiente coeficiente de determinación, para la degradación de DCF por el sistema Co^{2+} /PMS a diferentes condiciones experimentales.

$[\text{Co}^{2+}]$ (mM)	[PMS] (mM)	Relación molar Co^{2+} /PMS	k' (min^{-1})	R^2	k'' ($\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{min}^{-1}$)	R^2
0.2	15	1:75	0.113	0.956	4.90×10^{-4}	0.982
0.1	15	1:150	0.138	0.969	3.91×10^{-3}	0.978
0.05	15	1:300	0.078	0.957	2.88×10^{-3}	0.975
0.2	10	1:50	0.168	0.949	1.31×10^{-2}	0.998
0.1	10	1:100	0.136	0.990	8.47×10^{-3}	0.998
0.05	10	1:200	0.079	0.963	5.21×10^{-3}	0.997

Los resultados antes mencionados concuerdan con los reportados por otros autores que mencionaron la importancia de la concentración de Co^{2+} en el sistema Co^{2+} /PMS [105,108,116], pero no están de acuerdo con la suposición de otros autores que presuponían que a una alta concentración de oxidante, la mayor concentración de Co^{2+} generará el mayor porcentaje de degradación de contaminantes orgánicos. Además, el modelo cinético de Chen et al. [186], muestra que se debe controlar la concentración de Co^{2+} , cuando se utilizan bajas concentraciones de oxidante, esto para evitar la captura de radicales libres.

En la Tabla 10, también es posible observar que la relación Co^{2+} /PMS presentó un fenómeno de inhibición durante el proceso de oxidación de DCF, si la relación (Co^{2+} /PMS) es mayor que 1:200; pero para valores entre 1:50 y 1:150, no hay una diferencia significativa en la eliminación de DCF ($p = 0.0001$). Esto está de acuerdo con el trabajo de Ji et al. [105], donde los autores no observaron cambios importantes en la degradación de tetrabromobisfenol A para las relaciones molares entre 1:120 y 1:160 de Co^{2+} /PMS.

7.1.6.1. Seguimiento de la reducción de la demanda química de oxígeno.

La Figura 18 muestra la disminución de la DQO después de 30 minutos de reacción a las mejores condiciones experimentales obtenidas (10 y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente) y a las condiciones experimentales más altas (15 y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente). Se encontró que, a las mejores condiciones experimentales, 77% de eliminación de DQO fue logrado, mientras que, a las más altas, solo el 48% del DQO fue eliminado. Esto corrobora que el exceso de agente oxidante permite el consumo de radicales libres, lo que inhibe el proceso de degradación del DCF.

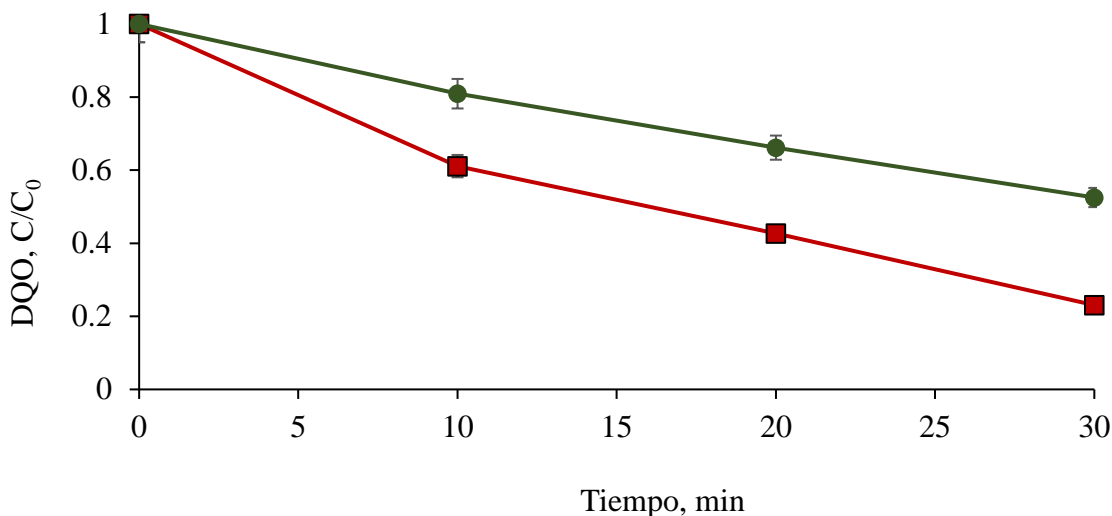


Figura 17. Desintegración de DQO utilizando el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ a las siguientes condiciones: (●) $[\text{PMS}]=15 \text{ mM}$, $[\text{Co}^{2+}]=0.2 \text{ mM}$ y (■) $[\text{PMS}]=10 \text{ mM}$, $[\text{Co}^{2+}]=0.2 \text{ mM}$.

Los porcentajes de descomposición de DQO obtenidos para la solución de DCF por el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ son consistentes con los obtenidos por Pérez-Estrada et al. [144], quienes informaron una reducción de DQO del 40.4% después de 30 minutos de tratamiento con foto-Fenton de una solución de droga similar. Teniendo en cuenta que el proceso foto-Fenton implica la generación de altas concentraciones de $\cdot\text{OH}$, esto sugiere que en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$, el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ juega un papel importante en la eliminación de DCF, independiente de la oxidación llevada a cabo por el radical $\cdot\text{OH}$.

7.1.6.2. Identificación de subproductos de degradación.

Como se muestra en la Figura 19a, el cromatograma de HPLC de DCF 0.314 mM mostró un pico bien definido en el tiempo de retención de 11.4 min. La Figura 19b evidencia que después de 30 minutos de reacción con 10 y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente. El pico de DCF se redujo significativamente (> 98%); de acuerdo con los datos de la Figura 16. Además, se pueden observar otros picos en un tiempo más corto, que pueden estar relacionados con productos aromáticos formados a partir del proceso de oxidación de DCF, así como con ácidos carboxílicos finales [144,187,188].

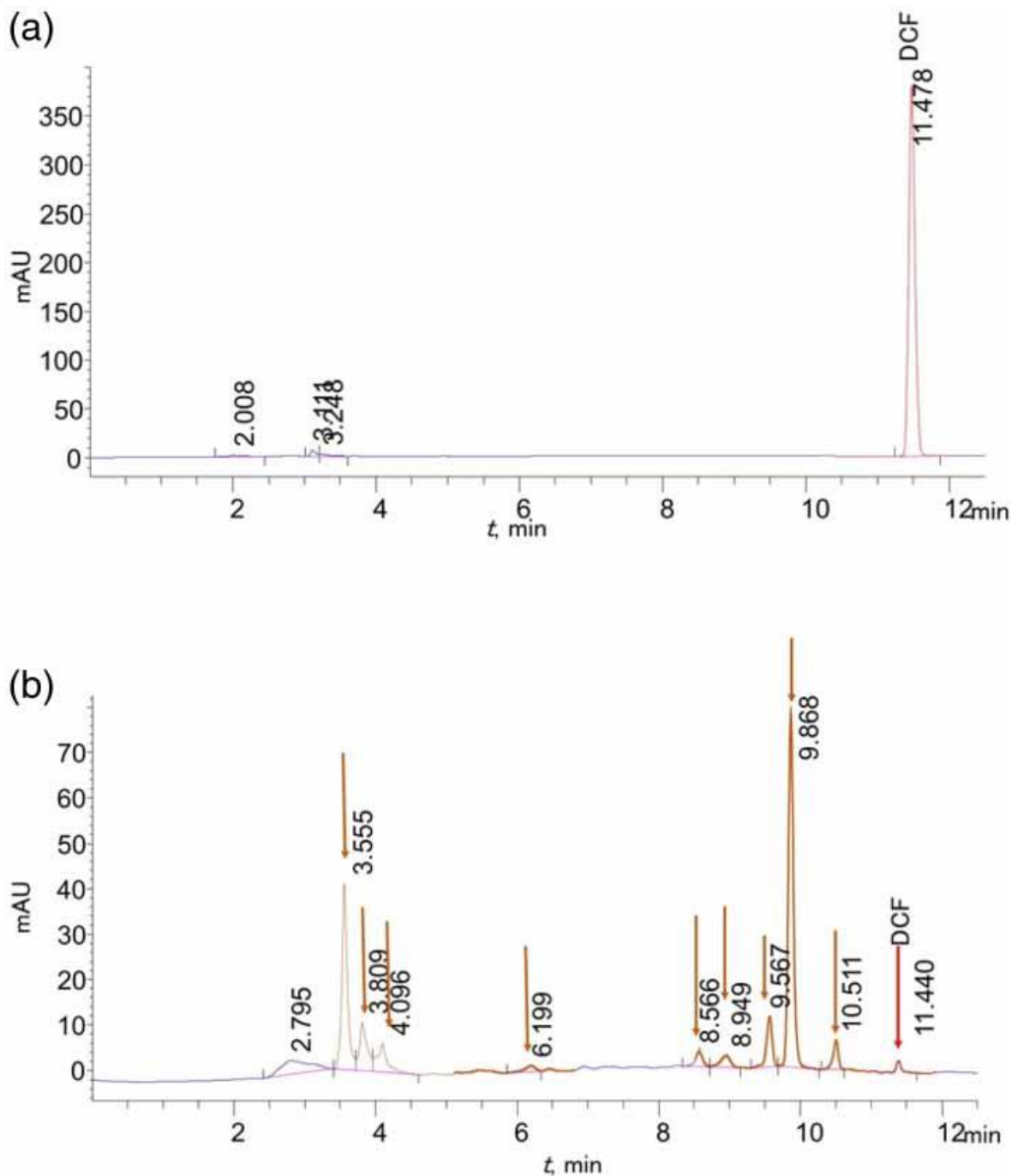


Figura 18. Cromatograma de HPLC de fase inversa para (a) DCF 0.314 mM y (b) después de 30 minutos de reacción de DCF 0.314 mM con 10 y 0.2 mM de PMS y Co^{2+} , respectivamente.

Para la identificación de la formación de ácidos carboxílicos alifáticos lineales cortos se utilizó HPLC de exclusión iónica, y las mejores condiciones experimentales (0.314, 10 y 0.2 mM de DCF, PMS y Co^{2+} , respectivamente). A partir de esta técnica, solo se detectó un pico de adsorción fuerte a los 6.9 minutos, que se identificó como ácido oxálico. Estos resultados

proponen que otros subproductos que son más recalcitrantes que los ácidos carboxílicos persisten en la solución hasta el final de la catálisis [189].

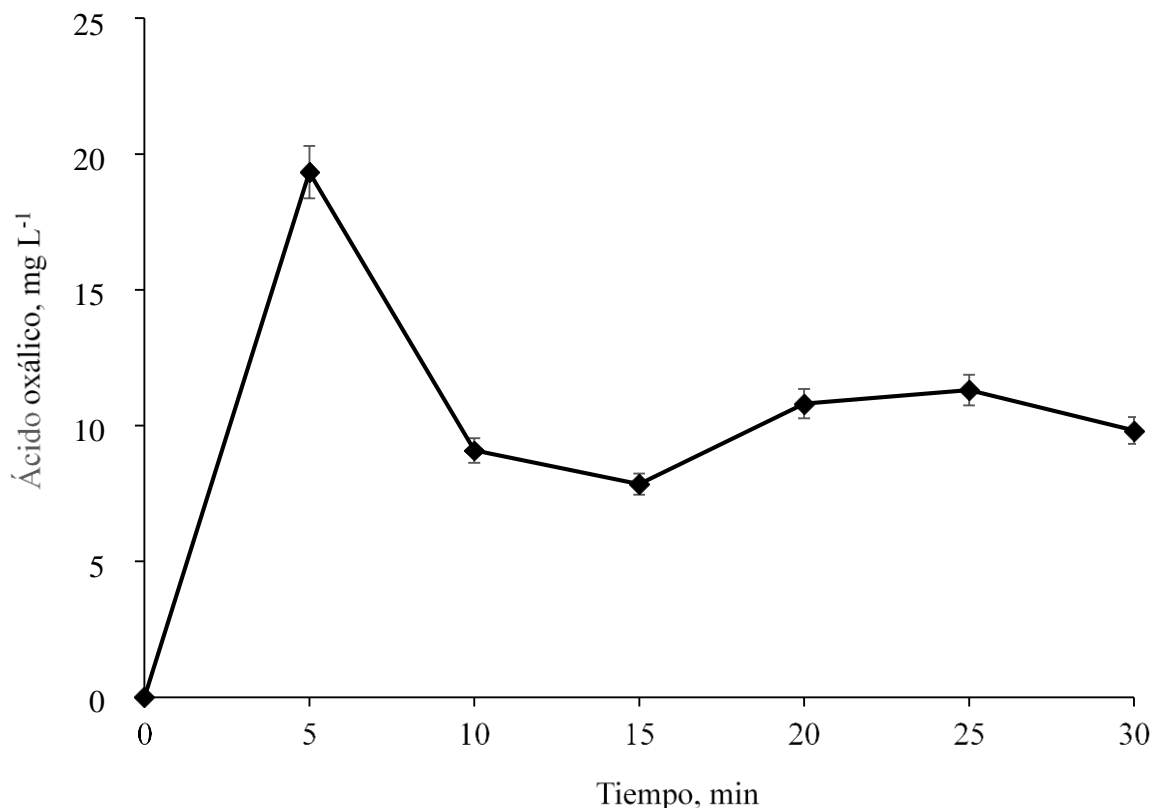


Figura 19. Producción y degradación de ácido oxálico detectado durante la degradación de 0.314 mM DCF por el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ con $[\text{PMS}]=10$ mM y $[\text{Co}^{2+}]=0.2$ mM.

La Figura 20 destaca una generación rápida de ácido oxálico durante los primeros 5 minutos de tratamiento, luego alcanza una concentración casi constante cerca de 12 mg L^{-1} durante los siguientes 20 minutos de reacción. Esto sugiere que después de una rápida destrucción inicial del fármaco, este produce una alta concentración de ácido oxálico (18 mg L^{-1}), este subproducto final se genera y destruye prácticamente a la misma velocidad durante hasta 30 minutos de tratamiento, lo que muestra una casi constante concentración. Estos hallazgos evidencian la formación de subproductos altamente persistentes al ataque de los radicales libres ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\bullet\text{OH}$), aún más recalcitrantes que el ácido oxálico, lo que evita la mineralización total de DCF. Un balance de masa del ácido oxálico final acumulado a los 30 min (10 mg L^{-1}) indica que solo contribuye 6.22% a la solución final de DQO de 85.63 mg L^{-1} (Figura 18); por lo tanto, el resto de la DQO, como ya se mencionó antes, posiblemente proviene de otros productos recalcitrantes.

7.2. Experimentos en fase heterogénea.

Una vez identificados los aspectos principales del sistema Co/PMS en fase homogénea (es decir, descomposición de PMS, concentración producida de persulfato y radical $\bullet\text{OH}$) y como

es que estos factores afectan la degradación de acetaminofén y diclofenaco, se procedió a usar el sistema Co/PMS es fase heterogénea.

Para los experimentos en fase heterogénea, se utilizó como fuente de cobalto el óxido Co_3O_4 , con él cual se determinó descomposición de PMS, concentración producida de persulfato y radical $\cdot\text{OH}$ y degradación de acetaminofén. Todo ello, para identificar las principales reacciones en la fase heterogénea y realizar así, una comparación sistemática de como el cambio de fase afecta al sistema Co/PMS.

7.2.1. Caracterización del óxido de cobalto Co_3O_4 .

La Figura 21 muestra el análisis de difracción de potencia de rayos X (DRX) del óxido de cobalto generado. La fase cristalina del Co_3O_4 sintetizado se determinó usando patrones DRX de ángulo amplio. Se pueden observar ocho picos de difracción en $2\theta = 18.96, 31.27, 36.85, 38.59, 44.83, 55.69, 59.38$ y 65.26° indexados como (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 2 2), (5 1 1) y (4 0 0), dichos ángulos se relacionan con la difracción característica de espinela cúbica centrada en la cara para Co_3O_4 (grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$) [190]. No se encontraron rastros de otras fases o impurezas en el patrón DRX. El tamaño aparente del cristal se estimó en 12 nm a partir de las señales DRX, utilizando la ecuación de Debye-Scherrer modificada [191]. El tamaño aparente cristalino se encontró ser del mismo orden de magnitud previamente reportado para materiales de Co_3O_4 mesoporosos ordenados [192,193].

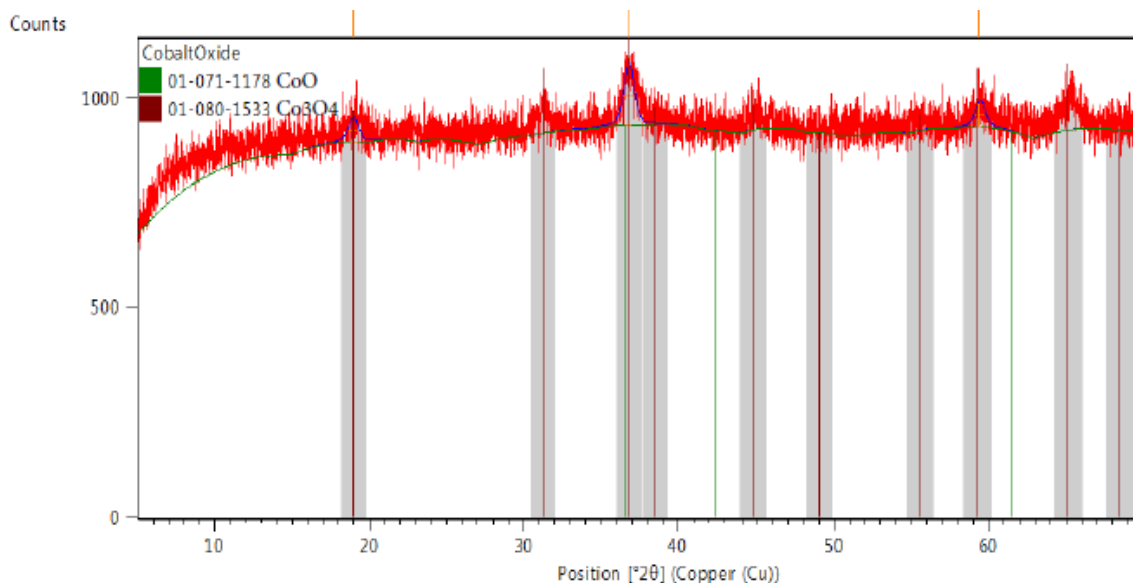


Figura 20. Análisis DRX de CoO y Co_3O_4 .

Las Figuras 22a y 22b muestran las imágenes SEM de la morfología de Co_3O_4 donde se muestra una estructura porosa con tamaños de poro en el rango de $0.17\text{-}0.43\ \mu\text{m}$ (Figura 22c). El análisis de espectroscopía de rayos X con dispersión de energía (Figura 22d) muestra claramente que el material poroso de Co_3O_4 sintetizado está compuesto de Co y O y está de acuerdo con los resultados de DRX. La presencia de carbono de “C”, probablemente proviene

de la cinta adhesiva de carbono y las trazas de la solución de carbonato de sodio utilizada en las primeras etapas de la síntesis.

La porosidad en la morfología del material podría estar relacionada con la liberación de iones de carbonato en medios alcalinos que inician la precipitación de Co^{2+} , como lo sugieren Liu et al. [193]. Estos autores también propusieron que este proceso de precipitación homogéneo y controlable era capaz de generar el lento crecimiento de cristales del material y las hojas de Co_3O_4 observadas después del tratamiento térmico, que se atribuyen a la liberación sucesiva de H_2O y CO_2 del precursor de cobalto durante el proceso de descomposición térmico.

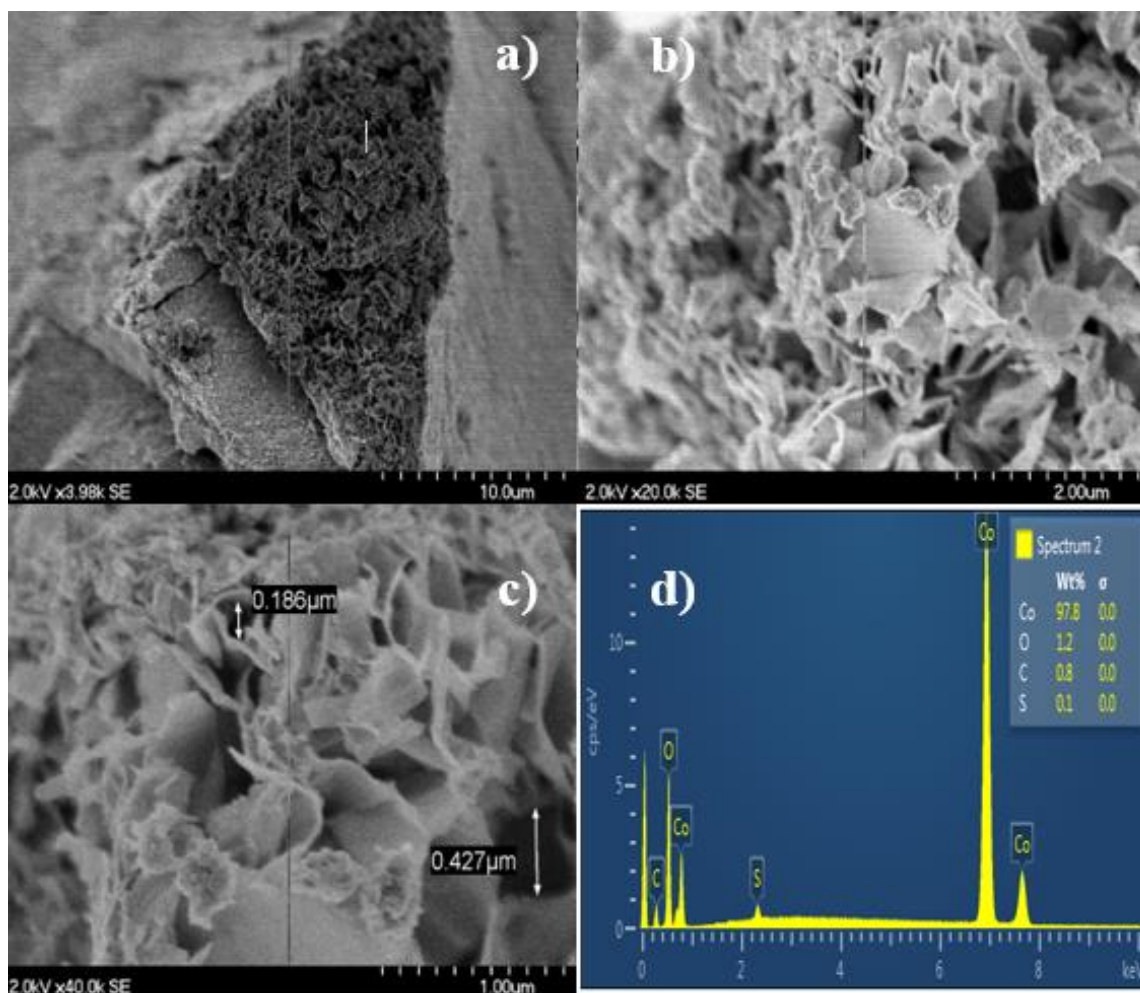


Figura 21. Imagen de microscopio electrónico de barrido de Co_3O_4 a diferentes magnificaciones (a) $10\ \mu\text{m}$, (b) $2\ \mu\text{m}$ y (c) $1\ \mu\text{m}$, (d) composición elemental utilizando espectroscopía de rayos X de dispersión de energía.

7.2.2. Seguimiento de la descomposición de PMS.

La Figura 23 muestra el efecto de la carga de Co_3O_4 y la concentración inicial de PMS sobre la descomposición de PMS. Las curvas de descomposición a una alta concentración inicial de PMS ($5\ \text{mM}$) combinada con 0.1 y $0.2\ \text{g L}^{-1}$ de Co_3O_4 (Figura 23a) no mostraron

diferencias significativas y lograron la misma descomposición de PMS (70%). Cuando se usaron 0.05 g L^{-1} de Co_3O_4 (Figura 23a), la descomposición de PMS disminuyó 15%. Esto muestra que a una concentración inicial de PMS de 5 mM, las cargas de Co_3O_4 mayores a 0.1 g L^{-1} no generan ninguna mejora en la descomposición del PMS. Sin embargo, si se agregan 0.05 g L^{-1} o menos de Co_3O_4 , se produce una reducción significativa en la descomposición de PMS.

La reducción de la concentración inicial de PMS a 3 mM (Figura 23b) logró una descomposición de PMS del 80% utilizando una alta carga de Co_3O_4 (0.2 g L^{-1}). Sin embargo, el uso de cargas de Co_3O_4 de 0.1 y 0.05 g L^{-1} disminuyó la descomposición del PMS en un 10% en ambos casos. Estos resultados sugieren que para 3 mM de PMS, la carga mínima de Co_3O_4 requerida es 0.1 g L^{-1} para lograr una descomposición de PMS del 70% o más.

Las Figuras 23a y 23b muestran que, la concentración inicial de PMS tuvo un efecto significativo sobre la velocidad de descomposición. Cuando se usó la carga más alta de Co_3O_4 ($[\text{Co}_3\text{O}_4] = 0.2 \text{ g L}^{-1}$), los experimentos usando una concentración inicial de PMS de 5 mM lograron un 10% menos de descomposición de PMS que usando una concentración inicial de PMS de 3 mM. Además, se logró una descomposición de PMS del 70% o más usando altas concentraciones de PMS (5 mM) combinadas con 0.1 g L^{-1} de Co_3O_4 . Cuando se usó una concentración inicial de PMS de 3 mM, se requirieron al menos 0.2 g L^{-1} de Co_3O_4 para lograr la misma descomposición de PMS. El uso de la concentración de PMS inicial más baja (1 mM, Figura 23c) logró el mismo porcentaje de PMS que el uso de una concentración de PMS inicial de 3 mM (Figura 23b). Estos resultados sugieren que una concentración inicial de PMS menor o igual a 3 mM genera una reducción significativa en la descomposición del PMS para cargas de Co_3O_4 por debajo de 0.2 g L^{-1} , pero no hay una diferencia significativa usando 0.1 o 0.05 g L^{-1} de Co_3O_4 .

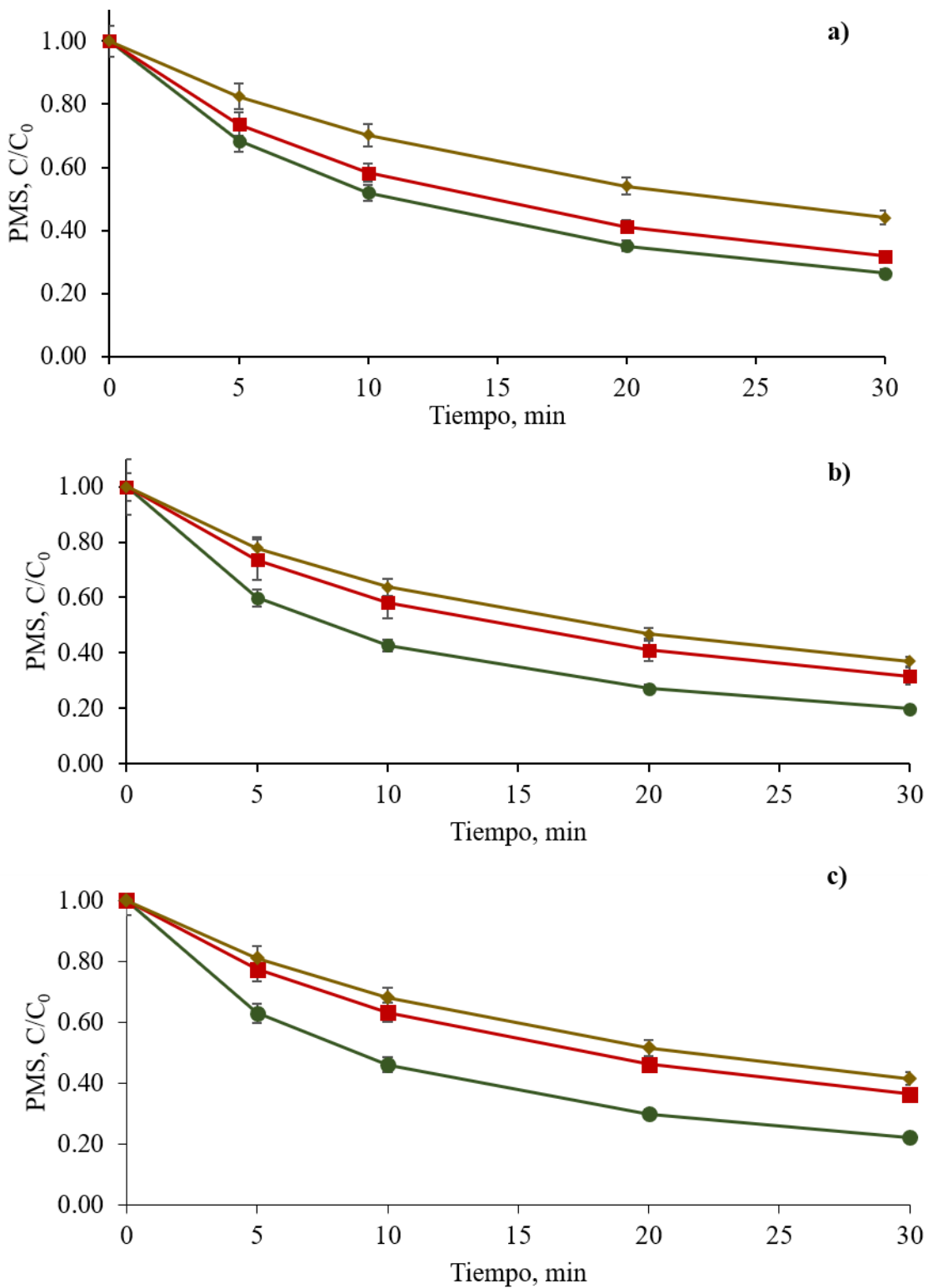
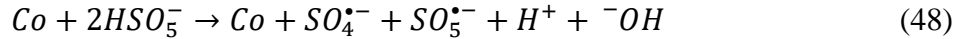


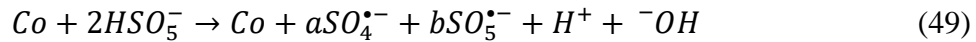
Figura 22. Catálisis de PMS con Co_3O_4 a diferentes concentraciones de PMS a) 5, b) 3 y c) 1 mM y Co_3O_4 : (◆) 0.05, (■) 0.1 y (●) 0.2 g L⁻¹.

7.2.3. Modelo cinético de la descomposición del PMS.

Aunque la descomposición de PMS se ha utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos [28], hay muy pocos informes disponibles sobre la cinética de descomposición de PMS [25,192,194]. A partir de estos informes, la mayoría de los autores ajustaron la descomposición de PMS utilizando una cinética de pseudo primer orden. Se ha sugerido que la descomposición de PMS con cobalto disuelto (Co^{2+}) se produce en dos reacciones principales (Ecuaciones 27 y 28) [28]. Cuando esta dos se combinan, se puede obtener una reacción global que muestra la descomposición de PMS y la generación de radicales libres a base de azufre en fase heterogénea (Ecuación 48).



El conjunto de datos experimental obtenido para la descomposición de PMS con Co_3O_4 se utilizó para ajustar una cinética de pseudo primer orden para comparar con informes anteriores [25,194]. En la mayoría de los casos, se logró un coeficiente de determinación superior a 0.95 cuando se utilizó el modelo cinético de pseudo-primer orden, lo que confirma que la descomposición del PMS con Co_3O_4 puede ajustarse bastante utilizando este modelo cinético. Sin embargo, encontramos un mejor ajuste ($R^2 > 0.98$) en todos los casos utilizando un modelo cinético de segundo orden. El uso del modelo cinético de segundo orden se puede racionalizar teniendo en cuenta la producción insignificante del radical hidroxilo cuando se probó el proceso Co_3O_4/PMS (es decir, 0.5 mM). Debido a que la producción de $^{\bullet}OH$ no se incluye en el modelo cinético, la descomposición de PMS se puede usar como una forma indirecta de medir los radicales basados en azufre ($SO_4^{\bullet-}$ y $SO_5^{\bullet-}$). Se agregaron coeficientes molares para los radicales libres a base de azufre ($SO_4^{\bullet-}$ y $SO_5^{\bullet-}$) al modelo (Ecuación 49) y el balance de masa para cada especie de radicales libres a base de azufre se incluyó utilizando Ecuaciones 50 y 51.



$$[SO_4^{\bullet-}] = [HSO_5^-]_0 - a[HSO_5^-] \quad (50)$$

$$[SO_5^{\bullet-}] = [HSO_5^-]_0 - b[HSO_5^-] \quad (51)$$

Basado en la Ecuación 49, la descomposición de PMS puede describirse como una cinética de segundo orden (Ecuación 52) y la Ecuación 53 fue producida combinando las Ecuaciones 50-52. Entonces, la Ecuación 53 se resolvió para generar un modelo cinético que era capaz de determinar la relación molar de los radicales libres basados en azufre generados (Ecuación 54).

$$-\frac{d[HSO_5^-]}{dt} = k[SO_4^{\bullet-}][SO_5^{\bullet-}] \quad (52)$$

$$-\frac{d[HSO_5^-]}{dt} = k([HSO_5^-]_0 - a[HSO_5^-])([HSO_5^-]_0 - b[HSO_5^-]) \quad (53)$$

$$\frac{1}{[HSO_5^-]_0(a-b)} \left(-\ln \left(\frac{[HSO_5^-]_0 - a[HSO_5^-]}{[HSO_5^-]_0(1-a)} \right) + \ln \left(\frac{[HSO_5^-]_0 - b[HSO_5^-]}{[HSO_5^-]_0(1-b)} \right) \right) = -kt \quad (54)$$

El modelo cinético se probó ajustando los datos experimentales de descomposición de PMS usando la Ecuación 54 a diferentes valores de relación molar a/b para determinar el valor más alto del coeficiente de determinación (R^2). La Figura 24 muestra los valores de R^2 obtenidos para la descomposición de PMS de los ensayos experimentales usando las diferentes condiciones de PMS/ Co_3O_4 probadas y los valores propuestos de la relación molar a/b. Como se muestra en la Figura 24 los valores de R^2 fueron los más altos a medida que la relación a/b se acercó a 1:1 y disminuyeron para cualquier otro valor ($R^2 < 0.9$), lo que sugiere que ambos radicales libres se producen con una relación de 1:1, como se muestra en la Ecuación 48. El modelo también sugiere que la descomposición de PMS con Co_3O_4 sigue una cinética de segundo orden, en la que ambos radicales libres basados en azufre se producen por igual (Ecuación 55).

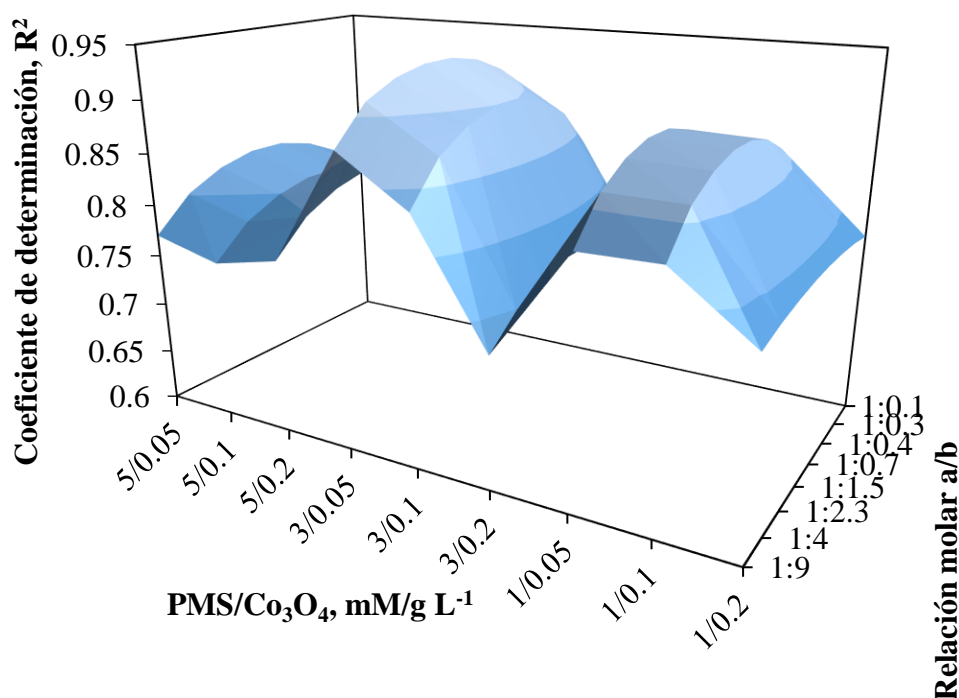
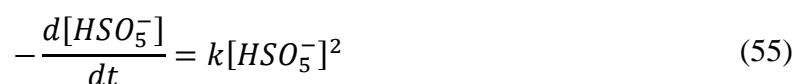


Figura 23. Valores de coeficiente de determinación obtenidos a diferentes valores de relación molar a/b, así como concentraciones iniciales de PMS y cargas de Co_3O_4 . pH = 6 y temperatura=25°C.

Usando el modelo cinético de segundo orden, la constante cinética (k) para todas las condiciones experimentales para el proceso $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ se estimaron y se muestran en la Tabla 11. Como se muestra, para experimentos con 0.2 g L^{-1} de Co_3O_4 en diferentes PMS concentraciones iniciales (1, 3 y 5 mM), el valor de k aumentó al menos 3 veces cada vez

que la concentración inicial de PMS disminuyó de 5 a 3 a 1 mM (0.017, 0.048 y 0.167 mM⁻¹ min⁻¹, respectivamente). Se observó la misma tendencia en el valor k para 0.1 g L⁻¹ Co₃O₄ a medida que disminuía la concentración inicial de PMS. Sin embargo, en estas condiciones, el valor de k aumentó 2.1 veces cada vez (0.013, 0.028 y 0.063 mM⁻¹ min⁻¹, respectivamente). Ambos casos respaldan la sugerencia de que la descomposición inicial del PMS afecta la descomposición del PMS. Se observó una tendencia completamente diferente para los experimentos que utilizan 0.05 g L⁻¹ de Co₃O₄: cuando la concentración inicial de PMS disminuyó de 5 a 3 mM, el valor de k aumentó 1.5 veces (0.008 y 0.012 mM⁻¹ min⁻¹, respectivamente), pero cuando la concentración inicial de PMS fue de 1 mM, el valor de k fue 4.2 veces mayor (0.053 mM⁻¹ min⁻¹). Estos resultados sugieren que la reacción cinética está altamente relacionada con el área de superficie total de Co₃O₄ disponible en suspensión, pero se necesita más investigación para confirmar esta teoría.

Tabla 11. Valores de constantes de velocidad (cinética de segundo orden) para la descomposición de PMS con Co₃O₄ a diferentes concentraciones iniciales de PMS y cargas de Co₃O₄.

[PMS] ₀ , mM	[Co ₃ O ₄] ₀ , g L ⁻¹	k , mM ⁻¹ min ⁻¹	R ²
5	0.2	0.017	0.996
5	0.1	0.013	0.967
5	0.05	0.008	0.956
3	0.2	0.048	0.995
3	0.1	0.028	0.971
3	0.05	0.012	0.995
1	0.2	0.167	0.977
1	0.1	0.063	0.985
1	0.05	0.053	0.976

7.2.4. Degradación de acetaminofén.

La Figura 25 muestra la degradación de ACT a diferentes concentraciones de PMS y Co₃O₄. Usando una concentración inicial de PMS de 5 mM (Figura 25a), se logró una degradación de ACT del 99% usando 0.1 y 0.2 g L⁻¹ de Co₃O₄. Cuando la carga de Co₃O₄ disminuyó a 0.05 g L⁻¹, se logró casi un 20% menos de degradación de ACT (80%), lo que sugiere que la degradación de ACT no mejora para cargas de Co₃O₄ superiores a 0.1 g L⁻¹ para altas concentraciones iniciales de PMS (5 mM). Sin embargo, si la carga de Co₃O₄ cae a 0.05 g L⁻¹, la eficiencia de la reacción disminuye significativamente. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Tan et al. [195], quienes encontraron que cuando se usa PMS como oxidante, no se observó mejoría en la degradación de ACT cuando las concentraciones de óxido de metal (por ejemplo, MnFe₂O₄ y CoFe₂O₄) fueron superiores a 0.2 g L⁻¹. Sugirieron que un exceso en la concentración de óxido (> 0.2 g L⁻¹) a una alta concentración de PMS (5 mM) produjo una reacción secundaria en la que el óxido reaccionó con los radicales libres y disminuyó la degradación de ACT.

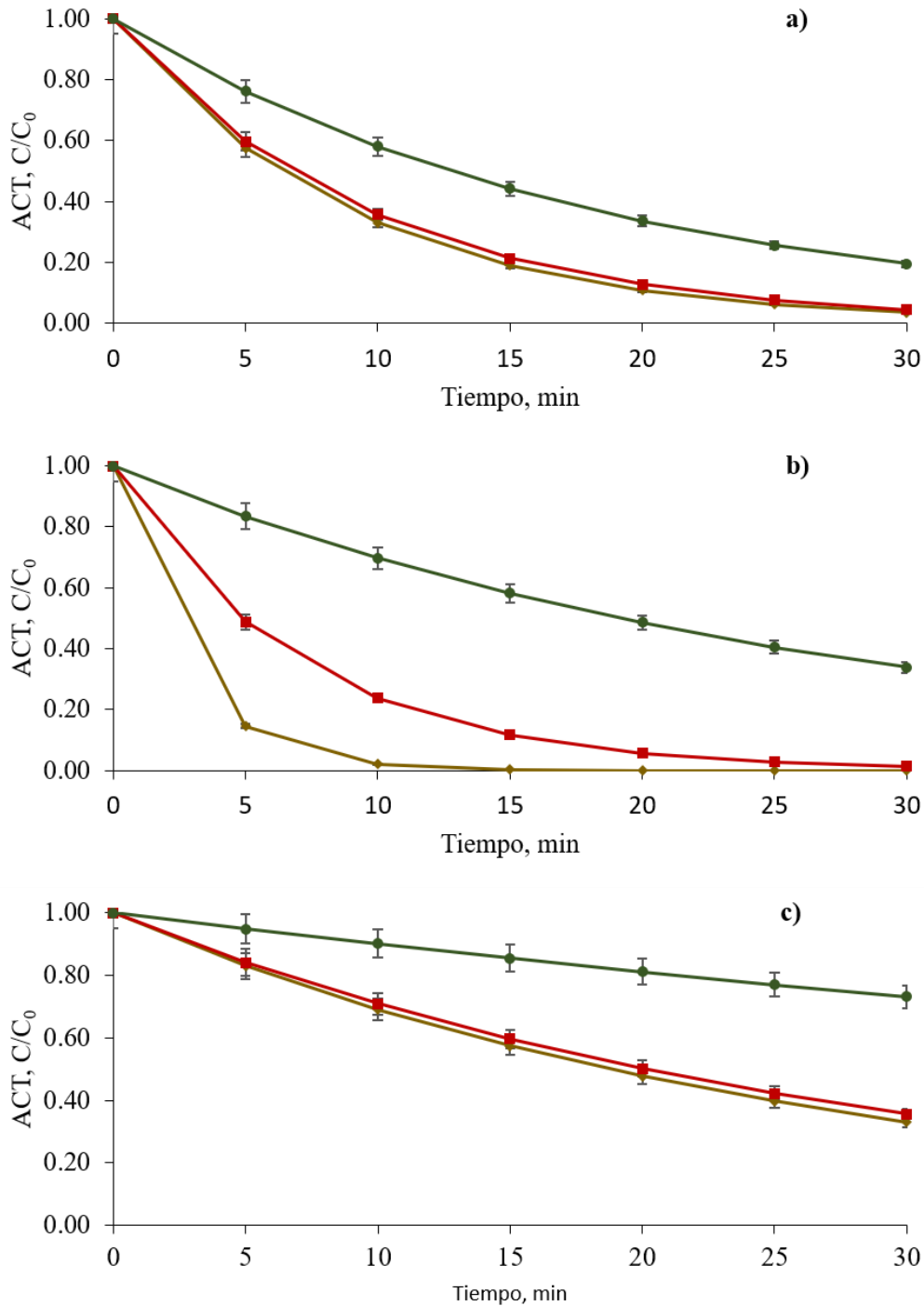


Figura 24. Degradación ACT normalizada por el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ a diferentes concentraciones de PMS de a) 5, b) 3 y c) 1 mM y cargas de Co_3O_4 de (●) 0.05, (■) 0.1 y (◆) 0.2 g L⁻¹. $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH = 6 y temperatura = 25°C.

También se utilizó un modelo cinético de segundo orden para la descomposición de PMS y la degradación de ACT (Tabla 12). La Tabla 12 muestra que, en experimentos de concentración inicial de PMS 1 mM, se agregó una leyenda N/A (No ajustada), porque todos

estos experimentos tienen valores de R^2 inferiores a 0.8. Además, muestra que los valores de k obtenidos para cargas de Co_3O_4 de 0.1 y 0.2 g L^{-1} resultaron en una diferencia de menos del 8% (0.0566 y 0.0668 $\text{mM}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectivamente), lo que no puede considerarse significativo. Cuando se usaron 0.05 g L^{-1} de Co_3O_4 , el valor k_{act} disminuyó en más de la mitad (0.0246 $\text{mM}^{-1} \text{min}^{-1}$), confirmando que hay una reducción significativa en el rendimiento cuando se usan menos de 0.1 g L^{-1} de Co_3O_4 .

Tabla 12. Cinética de segundo orden para la degradación de ACT a diferentes concentraciones iniciales de PMS y cargas de Co_3O_4 .

[PMS] ₀ , mM	[Co ₃ O ₄] ₀ , g L ⁻¹	k_{act} , mM ⁻¹ min ⁻¹	R ²
5	0.2	0.0668	0.984
5	0.1	0.0566	0.964
5	0.05	0.0246	0.972
3	0.2	0.2235	0.987
3	0.1	0.0953	0.994
3	0.05	0.0174	0.834
1	0.2	N/A	N/A
1	0.1	N/A	N/A
1	0.05	N/A	N/A

N/A=Ningún modelo cinético se ajusta a estas condiciones.

La Figura 25b muestra la degradación de ACT cuando la concentración inicial de PMS se redujo a 3 mM. Como se muestra, se logró una degradación de ACT superior al 99% después de 10 minutos usando 0.2 g L^{-1} de Co_3O_4 . Sin embargo, cuando la carga de Co_3O_4 fue de 0.1 g L^{-1} , se observó una disminución significativa en la eficiencia de degradación de ACT, lo que demuestra que lograr 99% de degradación de ACT tomó 30 minutos en lugar de 10 minutos en estas condiciones, como se muestra cuando 0.2 g L^{-1} de Co_3O_4 fue utilizado. La comparación de las Figuras 25a y 25b muestra que se produjo una mayor degradación de ACT al disminuir la concentración inicial de PMS, destacando el exceso de efecto eliminador de PMS [26,28].

La Figura 25c muestra que a una concentración inicial de PMS de 1 mM, la degradación de ACT más alta del 60% se logró usando 0.1 o 0.2 g L^{-1} de Co_3O_4 . Estos resultados sugieren que para lograr una degradación de ACT del 99%, se debe utilizar una relación molar PMS/ACT de al menos 2:1 (Figura 25b).

7.2.5. Identificación de intermediarios.

La Figura 26 muestra la producción y degradación de algunos ácidos carboxílicos (e.g., Ácidos málico y succínico) durante la degradación de ACT por el proceso $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ en las mejores condiciones experimentales ([PMS]=3 mM y [Co₃O₄] = 0.2 g L^{-1}). Se muestra que se produjeron 0.025 mM de ácido málico durante los primeros 5 minutos de reacción, y luego se mantuvo una concentración similar durante 20 minutos, para posteriormente degradarse casi por completo en los últimos cinco minutos del proceso. Además, se generaron 0.025 mM de ácido succínico después de 25 minutos de reacción, que permanecieron hasta que se detuvo el ensayo después de 30 minutos. Estos resultados sugieren que se generaron

estructuras químicas más simples después de la degradación de ACT que podrían ser mineralizadas y fácilmente degradadas por los procesos convencionales de tratamiento de agua [144,196]. Estos resultados concuerdan con el trabajo de Le et al. [196], en donde los autores evaluaron la degradación de ACT utilizando el proceso electro-Fenton. Descubrieron que se producían varios ácidos carboxílicos después de 60 minutos (por ejemplo, ácidos maleico, oxálico y fórmico), lo que sugiere que para el proceso electro-Fenton, la producción de ácidos carboxílicos después de la degradación de ACT por radicales libres a base de oxígeno (por ejemplo, $\cdot\text{OH}$) los procesos requirieron 60 minutos de reacción. Para el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$, un proceso de radicales libres a base de azufre (es decir, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y $\text{SO}_5^{\cdot-}$), solo se necesitaron 5 minutos de reacción para producir ácidos carboxílicos (es decir, ácidos málico y succínico), destacando el mayor poder de oxidación de los radicales libres basados en azufre en comparación con los radicales libres basados en oxígeno.

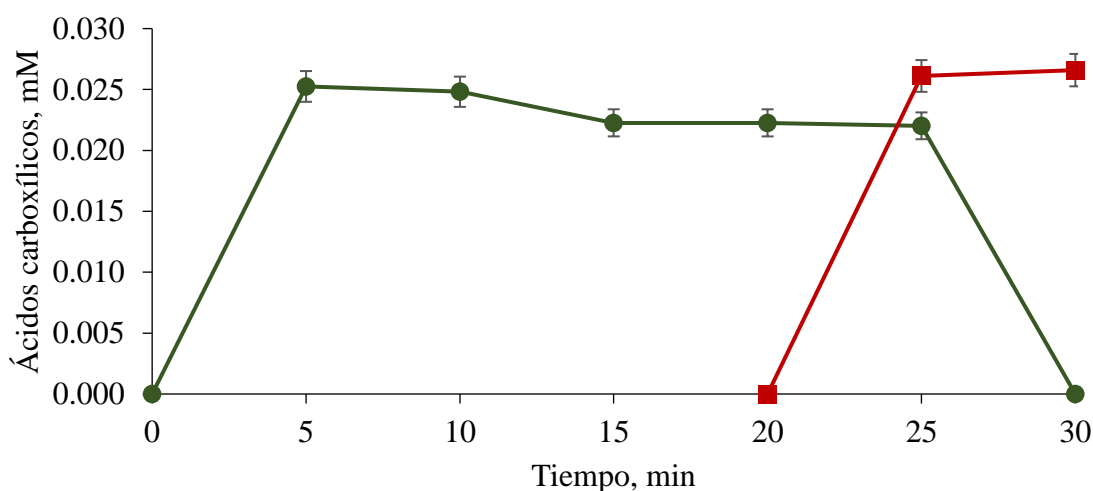


Figura 25. Evolución del ácido carboxílico a partir de la degradación de ACT por el proceso $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$: (●) ácido málico y (■) ácido succínico. $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, $\text{pH} = 6$ y temperatura= 25°C .

Los subproductos de reacción identificados fueron: (1) N-(3,4-dihidroxiifenil) acetamida, (2) 4-aminofenol, (3) benceno-1,4-diol y (5) 3,4-dihidroxi-benceno-Ácido 1-sulfónico. La Figura 27 muestra una ruta de degradación de ACT sugerida para el proceso $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ basada en los subproductos de reacción identificados. En la ruta propuesta en la Figura 27, los subproductos generados por la inserción de sulfato se destacan porque muestra una ruta de oxidación ACT explícita y posible por radicales libres basados en azufre.

Para la oxidación de ACT por radicales basados en oxígeno y azufre, la vía sugerida coincide con las reportadas por Zhang et al. [177]. En su informe, estos autores propusieron que, al reaccionar con los radicales $\cdot\text{OH}$, C-3 del anillo de benceno en ACT se oxidará para producir (1) o los radicales hidroxilos llevarán a cabo una reacción de sustitución en C-1 de la liberación del anillo de benceno el grupo fórmico y amino para generar subproductos (3). Hemos identificado ambos subproductos (por ejemplo, (1) y (3)) lo que sugiere que algunas vías de degradación pueden involucrar radicales hidroxilos. Cuando están involucrados

radicales a base de azufre, Zhang et al. [177] propusieron que se liberará ácido fórmico del grupo amino seguido de una ruptura del anillo de benceno para generar ácidos carboxílicos y aminas. Sin embargo, en su estudio no identificaron subproductos con inserción de sulfato, que pudimos identificar como se muestra en la Figura 27.

Para la oxidación de ACT por radicales basados en azufre, la Figura 27 muestra que después de la sustitución en el grupo amida y la liberación de derivados de ácido acético para generar (2), el grupo amina probablemente fue sustituido por radicales hidroxilo o sulfato para producir (3) o (4), respectivamente. Luego, se propone una mayor oxidación de (4) por los radicales $\cdot\text{OH}$ para producir (5). No se identificó ninguna estructura orgánica lineal que incluyera grupos sulfato unidos, pero se propone que (3) o (5) producirán ácidos carboxílicos (6) y (7) después de varios pasos de oxidación, ya que ambos subproductos se cuantificaron como se muestra en Figura 26, pero se requiere más investigación para probar esta teoría.

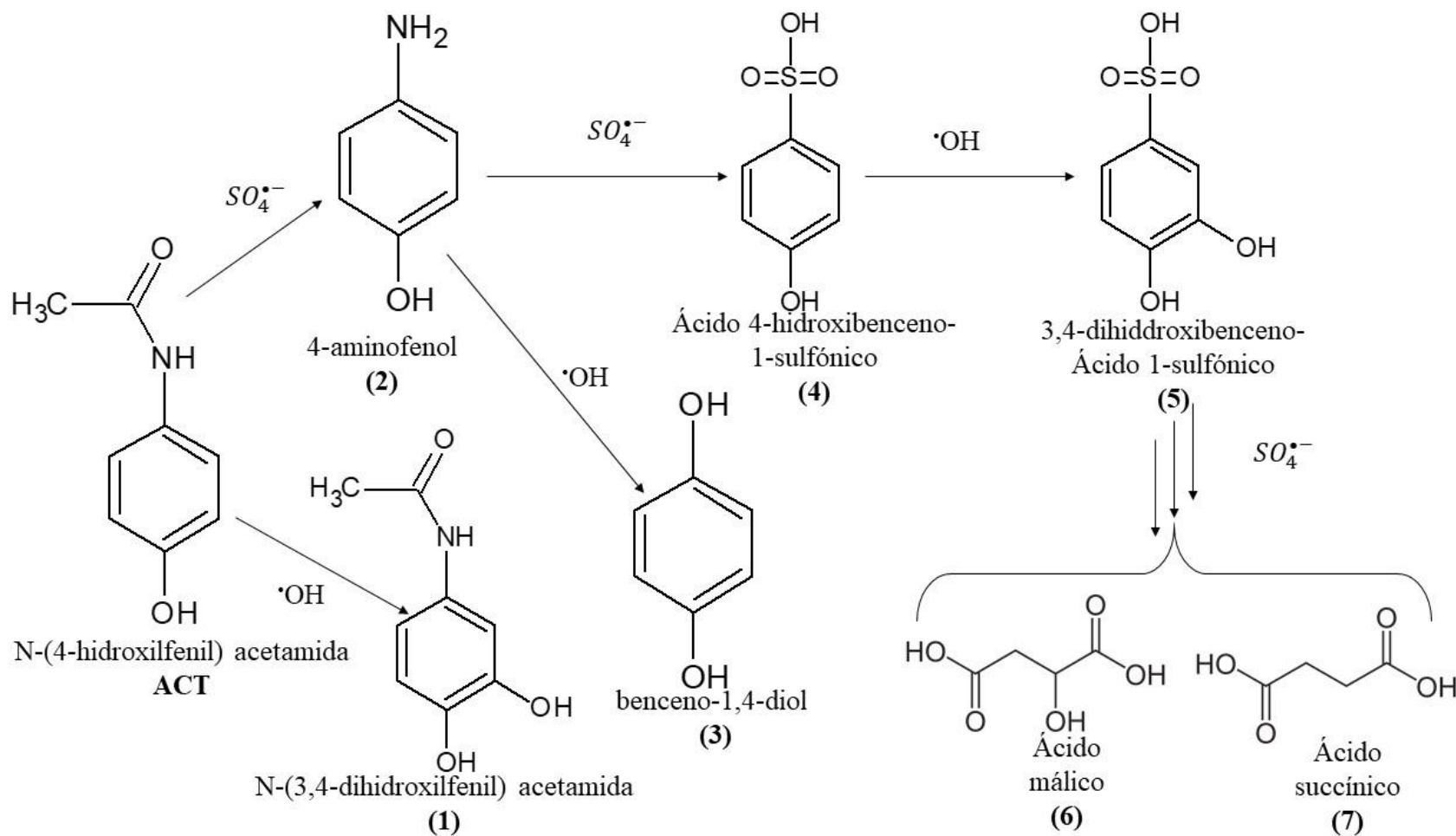


Figura 26. Vía sugerida para la degradación de ACT por el proceso $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$.

7.3. Comparación de fase homogénea y heterogénea.

7.3.1. Seguimiento de la descomposición de PMS.

La Figura 28 muestra cómo se produce la descomposición de PMS para el proceso Co/PMS en las fases homogéneas y heterogéneas utilizando una concentración inicial de PMS de 5 mM. Para la fase homogénea (Figura 28a), se logró una descomposición lenta de PMS a la concentración de Co^{2+} más alta probada (0.2 mM) y se necesitó un tiempo de reacción de 30 minutos para lograr >99% de descomposición de PMS. Cuando se usaron concentraciones iniciales de Co^{2+} más bajas (0.1 y 0.05 mM), se logró una descomposición >99% de PMS para ambas concentraciones de cobalto después de solo 20 minutos de tiempo de reacción.

La disminución en la tasa de descomposición del PMS a una alta concentración de cobalto puede explicarse por la aparición de reacciones secundarias (Ecuaciones 47 y 27) [25,28,108]. Cuando el PMS se descompone, se producen radicales sulfato que también reaccionan con el exceso de iones Co^{2+} (Ecuación 47) y compiten con el PMS, porque los iones Co^{3+} generados son menos efectivos para la descomposición del PMS que los iones Co^{2+} [28].

Nuestro grupo de investigación informó de la producción y descomposición de persulfato a bajo PMS y altas concentraciones de cobalto (es decir, 5 y 0.2 mM, respectivamente) [25]. Cuando se forman radicales $\text{SO}_5^{\bullet-}$, su reacción de terminación produce una cantidad significativa de persulfato (1.8 mM) [28], que reacciona con los iones Co^{2+} para producir radicales sulfato (Ecuación 47). Sin embargo, el persulfato no reacciona con iones Co^{3+} [108,171,197] no produce reducción de cobalto (es decir, Co^{3+} a Co^{2+}), lo que contribuye significativamente a reducir la tasa de descomposición del PMS.

Para la fase heterogénea, la Figura 28b muestra una disminución significativa en la descomposición de PMS. En las mejores condiciones experimentales ($[\text{Co}_3\text{O}_4] = 0.2 \text{ g L}^{-1}$), solo se logró un 70% de descomposición de PMS después de 30 minutos. La disminución en la descomposición de PMS durante los procesos heterogéneos probablemente está relacionada con la reducción de Co^{2+} disponible en el sistema. Se ha informado que el Co_3O_4 posee una estructura normal de cristal de espinela basada en una estructura cúbica más compacta de iones de óxido, en la que los iones Co^{2+} ocupan los sitios tetraédricos 8 A y los iones Co^{3+} ocupan los sitios octaédricos 16-B [191]. Los dos iones diferentes en la estructura cristalina reaccionan a velocidades diferentes durante la descomposición del PMS, a diferencia de la reacción homogénea durante la cual todo el cobalto inicialmente en la mezcla de reacción es Co^{2+} [28]. Para que se produzca la descomposición del PMS, se necesita hidrólisis de iones Co^{2+} para generar hidróxido de cobalto [28]. Para Co_3O_4 , esto solo puede ocurrir cuando el pH está por debajo de su valor de punto isoeléctrico (es decir, <6.3), porque el área de superficie interactúa con los protones (H^+) en estas condiciones, lo que permite la formación de hidróxido de cobalto (Ecuación 56) [198]. En nuestro trabajo, los experimentos de descomposición de PMS se realizaron a un pH de 6, permitiendo la formación de hidroxilo de cobalto en los sitios disponibles de $\equiv\text{Co}^{2+}$ y promoviendo la descomposición de PMS. Sin embargo, debido a la cantidad restringida de sitios $\equiv\text{Co}^{2+}$ en la estructura de Co_3O_4 , una vez que todos se oxidan a $\equiv\text{Co}^{3+}$, la tasa de descomposición del PMS disminuye, lo que crea la reducción de PMS que se muestra en la Figura 28b.

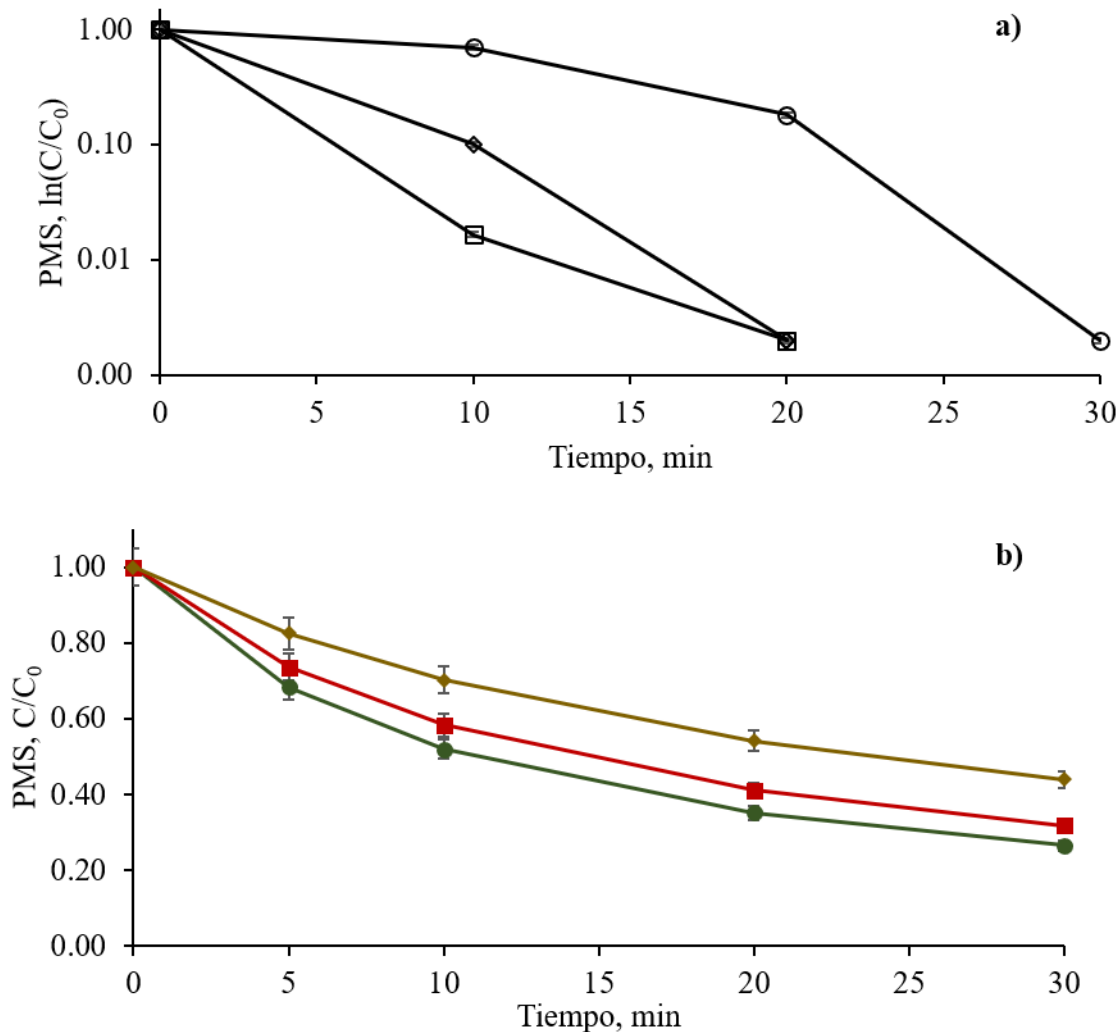


Figura 27. Catálisis de PMS en a) fases homogéneas (abiertas) y b) heterogéneas (cerradas), utilizando una concentración de PMS de 5 mM y diferentes cargas de Co_3O_4 de (◇) 0.05, (■) 0.1 y (●) 0.2 g L^{-1} y concentraciones de Co^{2+} de (◇) 0.05, (□) 0.1 y (○) 0.2 mM. pH = 6 y temperatura = 25°C.

7.3.2. Seguimiento de producción del radical hidroxilo.

La Figura 29a muestra que la producción de $\cdot\text{OH}$ en la fase homogénea es mayor que la concentración inicial de PMS, probablemente debido a los diferentes valores estequiométricos de la producción de $\cdot\text{OH}$ descritos anteriormente. También observamos que la generación de $\cdot\text{OH}$ ocurre solo durante los primeros 15 minutos de reacción para todas las relaciones molares de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ analizadas. Estos resultados son comparables a los informes anteriores de nuestro grupo de investigación y otros autores, que observaron la producción rápida de $\cdot\text{OH}$ solo durante los primeros 15 minutos de reacción [25,106]. Se encontró que la

concentración inicial de PMS afectaba la generación de $\cdot\text{OH}$, porque para una concentración inicial de PMS de ≥ 10 mM, la producción de $\cdot\text{OH}$ no superó los 10 mM. Cuando se usó una concentración inicial de PMS inferior a 10 mM (es decir, 5 mM), la concentración de $\cdot\text{OH}$ fue del mismo orden de magnitud que el uso de una alta concentración inicial de PMS (ver Figura 29a). La tendencia se relacionó con las reacciones PMS con los subproductos de reacción (por ejemplo, radical sulfato) porque el exceso de PMS (es decir, > 10 mM) interfiere con la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ o disminuye su tasa de generación [28]. Se espera que la reacción de PMS con subproductos del proceso a bajas concentraciones iniciales de PMS sea menos probable.

Cuando se usó un óxido de cobalto para la descomposición del PMS (Figura 29b), hubo una disminución significativa en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (más de dos órdenes de magnitud). Usando las cargas de Co_3O_4 más altas (0.1 y 0.2 g L⁻¹), solo se logró la generación de $\cdot\text{OH}$ de 0.5 mM. Curiosamente, se encontró que la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ se produjo solo durante los primeros 15 minutos del proceso, independientemente de la fase, que está de acuerdo con otros trabajos [25,106]. La producción más baja de $\cdot\text{OH}$ (es decir, 0.5 mM) puede explicarse con el proceso de descomposición de PMS. Cuando el PMS reacciona con la superficie de óxido de cobalto hidrolizado sugerida por la Ecuación 48, la única reacción adecuada es la desprotonación de hidróxido de cobalto [198]. Esto hace que la producción de $\cdot\text{OH}$ sea muy improbable debido a la falta de generación de iones hidroxilo en solución, que es el paso inicial para la producción de radicales hidroxilo [25,28,130]. Además, una vez que se forma el radical sulfato en la superficie del Co_3O_4 , es más probable que participen en la terminación de la reacción y produzcan iones sulfato que reaccionen con el agua y generen radicales $\cdot\text{OH}$ [177].

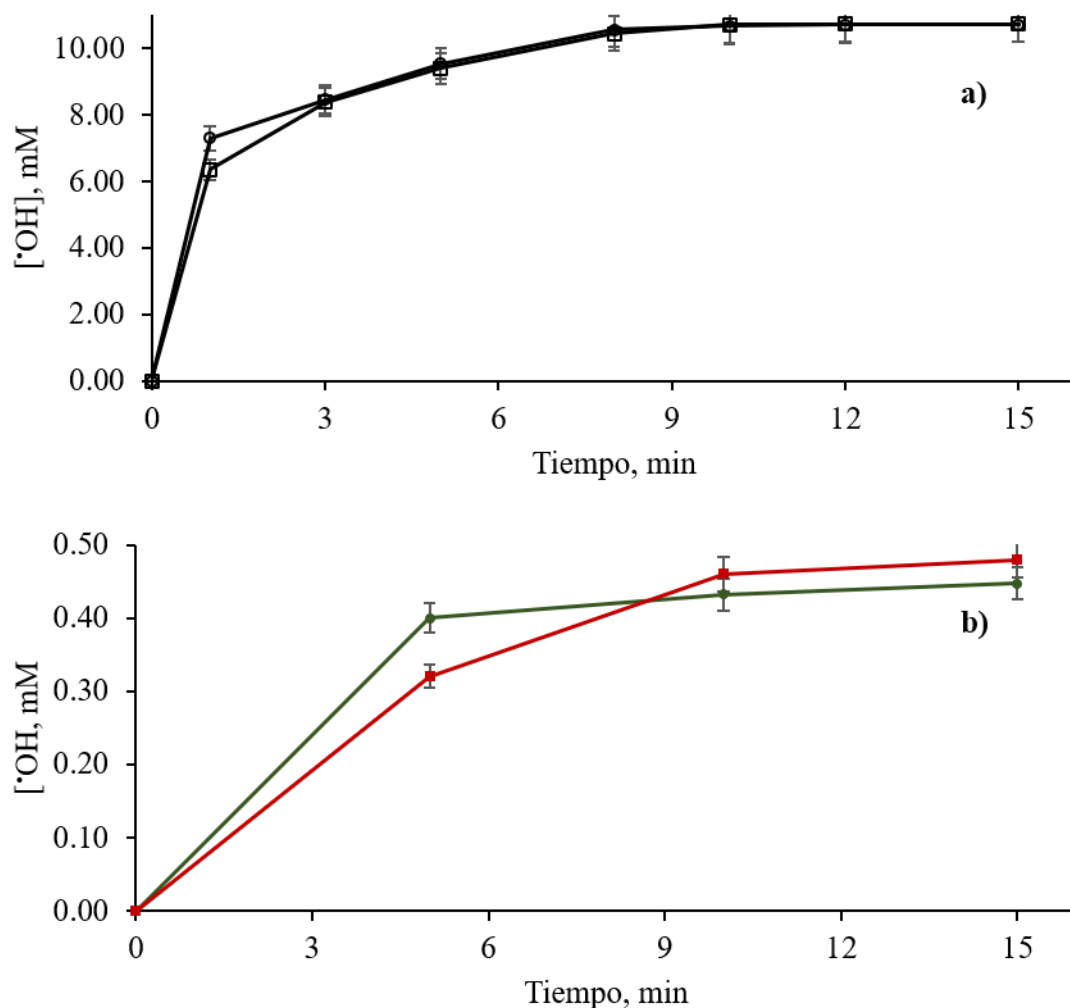


Figura 28. Generación de radicales hidroxilos por reacción de Co/PMS en a) fases homogéneas y b) heterogéneas a una concentración de PMS de 5 mM y diferentes cargas de Co₃O₄ de (■) 0.1 y (●) 0.2 g L⁻¹ y concentraciones de Co²⁺ de (□) 0.1 y (○) 0.2 mM. pH=6 y temperatura =25° C.

7.3.3. Degradación de acetaminofén.

Aunque una comparación entre las reacciones de tipo Fenton en fases homogéneas y heterogéneas no puede hacerse fácilmente, la Figura 30 muestra la degradación de ACT utilizando los procesos Co²⁺/PMS (homogéneo) y Co₃O₄ / PMS (heterogéneo) para concentraciones iniciales consistentes de PMS y ACT (5 y 0.66 mM, respectivamente) y diferentes concentraciones de Co²⁺ o cargas de Co₃O₄ ([Co²⁺]=0.05, 0.1 y 0.2 mM y [Co₃O₄]=0.05, 0.1 y 0.2 g L⁻¹).

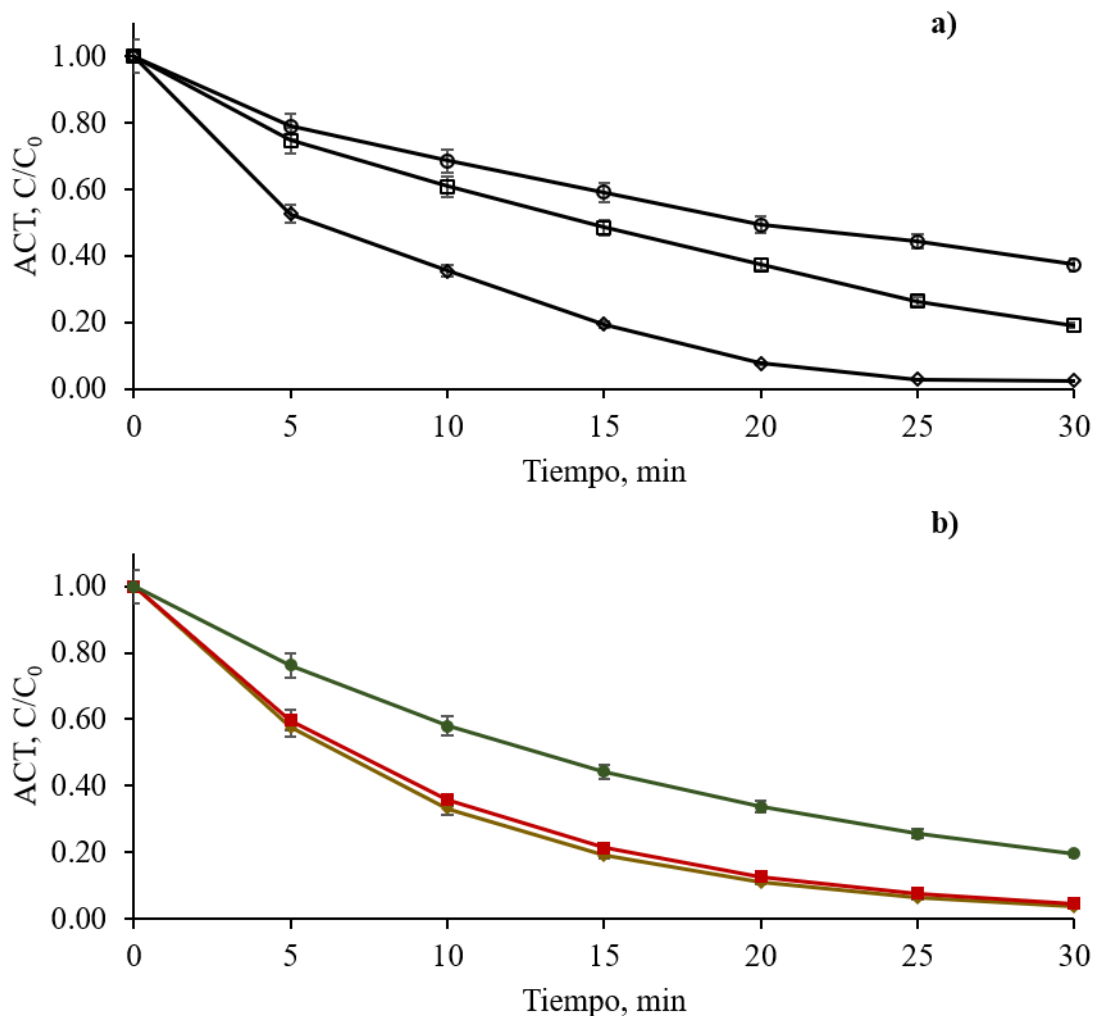


Figura 29. Degradación de ACT por a) $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ (homogéneo) y b) $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{PMS}$ (heterogéneo) a una concentración de PMS de 5 mM y diferentes concentraciones de Co^{2+} de (\circ) 0.05, (\square) 0.1, y (\diamond) 0.2 mM y cargas de Co_3O_4 (\bullet) 0.05, (\blacksquare) 0.1, y (\blacklozenge) 0.2 g L⁻¹. $[\text{ACT}]_0=0.66$ mM, pH = 6 y temperatura = 25°C.

La Figura 30a muestra que se logró >99% de degradación de ACT después de 30 minutos de reacción utilizando el proceso $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ con Co^{2+} 0.2 mM, pero para las mismas condiciones de PMS y ACT, cuando las concentraciones de Co^{2+} disminuyeron a 0.1 y 0.05 mM, 80 y 73% de degradación de ACT se logró, respectivamente.

Cuando se probó el proceso $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ (Figura 30b) utilizando concentraciones similares de PMS y ACT que, para el proceso homogéneo, se logró una degradación >99% de ACT después de 30 minutos usando cargas de Co_3O_4 de 0.1 y 0.2 g L⁻¹. Cuando la concentración de Co_3O_4 disminuyó a 0.05 g L⁻¹ usando las mismas condiciones de PMS y ACT, se logró el 80% de degradación de ACT durante el mismo período de tiempo. Estos resultados sugieren que el proceso de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ puede lograr la misma o mayor degradación de ACT que $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$, y que la degradación final de ACT lograda depende en gran medida de la

concentración de Co^{2+} o la carga de Co_3O_4 . Estos resultados son comparables a los reportados por Chen et al. [199] para la degradación del naranja ácido 7 utilizando los procesos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ y $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$. Confirmaron que el Co_3O_4 posee una eficiencia igual a la del Co^{2+} para la descomposición del PMS y degradación del contaminante orgánico modelo.

Para la fase homogénea del proceso, el cobalto se disuelve y se espera que los radicales sulfato entren en contacto con otros reactivos (e.g., Agua, persulfato y otros radicales libres) y puedan competir con la oxidación del contaminante objetivo [28]. Para la fase heterogénea, se logró una alta degradación de ACT (<99%) incluso con bajas cargas de óxido de cobalto (por ejemplo, 0.1 g L^{-1}), a pesar de una descomposición de PMS más baja y una generación de $\cdot\text{OH}$ insignificante en comparación con la fase homogénea. En este caso, la degradación de ACT ocurre en o cerca de la superficie del óxido de cobalto. Como se mencionó anteriormente, todos los experimentos heterogéneos se realizaron a un pH de 6. En estas condiciones, se espera que la carga superficial de óxido de cobalto sea positiva y atraiga moléculas de PMS cargadas negativamente que crean una capa alrededor de la superficie del óxido en la que los radicales libres basados en azufre son más propensos a formarse. La estructura química de ACT es altamente electronegativa y podría ser atraída por PMS para generar una segunda capa [110]. Esta segunda capa de ACT se ha propuesto previamente [200]. Estos autores determinaron que, a un pH bajo, el hidrógeno protonará el hidróxido del ACT y/o grupos amida para generar una molécula cargada positivamente que es atraída por la carga negativa del complejo de óxido de cobalto-PMS que hay en solución. Una vez que el PMS reacciona con el óxido de cobalto en el área superficial, los radicales libres a base de azufre reaccionan con relativa facilidad con las moléculas de ACT cercanas, ya que la segunda capa iónica evita parte de la reacción secundaria (por ejemplo, generación de $\cdot\text{OH}$) y aumenta la degradación de ACT. Esta teoría está respaldada por trabajos previos en los que los autores agregaron atrapadores de radicales $\cdot\text{OH}$ (es decir, alcohol ter-butílico) a la descomposición del PMS utilizando óxidos de cobalto [106,131,201]. Descubrieron que, aunque se informa que los radicales $\cdot\text{OH}$ son un oxidante significativo para contaminantes orgánicos [2,28,202], su generación no produce sinergia ni mejora la descomposición del contaminante objetivo.

A partir de ello, se determina que la fase en la que el cobalto este en la solución, será la que proponga que sistema de reacciones se llevaran a cabo durante la descomposición de PMS. Resaltando que en la fase heterogénea a pesar de no producirse toda la descomposición del PMS, esta podrá generar una degradación de contaminantes orgánicos más eficiente, debido a que varias de las reacciones secundarias que se producen en la fase homogénea no serán generadas.

8. Conclusiones.

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se llega a las siguientes conclusiones:

La metodología propuesta mostró que la descomposición de PMS se puede determinar y proporciona una mejor idea del mecanismo de reacción de $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$. Una vez que se determinó la descomposición del PMS, se validó un modelo cinético adecuado, que mostró un alto coeficiente de determinación (>0.97) utilizando ACT como contaminante objetivo.

Además, se observó que el exceso de PMS causa un efecto de atrapamiento de radicales libres formados y que la proporción de los radicales $SO_4^{\bullet-}$ y $\cdot OH$, dependía de las concentraciones de Co^{2+} y PMS. El ion persulfato, generado a partir de la oxidación del PMS, no se acumuló en el medio de reacción, porque se transformó rápidamente en los radicales libres ($SO_4^{\bullet-}$ y $\cdot OH$).

El uso de un modelo estadístico (MSR) para confirmar el modelo cinético, mostró buenos valores de coeficiente de determinación (>0.98). Una vez que el modelo cinético fue validado, los experimentos de degradación de ACT mostraron que las mejores condiciones experimentales son las concentraciones iniciales de 10-15 mM de PMS y 0.10-0.20 mM de cobalto. Aunque el uso de estas condiciones puede lograr una degradación de ACT de más del 97%, la reducción de DQO se encontró en valores significativos (40% de reducción de DQO) solo cuando se usaron las condiciones experimentales más altas ($[PMS]=15$ mM y $[Co^{2+}]=0.20$ mM). Utilizando estas mejores condiciones de reacción para la reducción de DQO, se determinó la evolución de los ácidos carboxílicos, lo que mostró que se producían ácidos málico y succínico relacionados con la mineralización.

Para la degradación de DCF con el sistema Co^{2+}/PMS se logró una eficiencia de degradación $>95\%$ en un lapso de 30 min, con 77% de eliminación de DQO. Comparando los resultados obtenidos acerca de la descomposición del PMS, se determinó que la reducción de DCF obedeció a la cinética de segundo orden para las concentraciones de PMS de 10 mM, pero la constante de velocidad aparente varió con la cantidad de Co^{2+} utilizada, debido a la diferente proporción relativa de ambos radicales libres formados bajo cada condición experimental. El ácido oxálico, que se origina a partir de la escisión del resto benceno de intermedios aromáticos.

La comparación entre los procesos homogéneos y heterogéneos de Co/PMS se realizó mediante la evaluación de la descomposición del PMS y las velocidades de reacción de degradación del acetaminofeno utilizando diferentes condiciones de reacción, de los cuales se pueden resaltar los hallazgos. Usando el Co^{2+}/PMS en la fase homogénea, se logró una descomposición del 99% de PMS y una producción de radicales hidroxilo 10 mM en todas las condiciones de concentración de cobalto probadas ($[Co^{2+}]=0.05, 0.1$ y 0.2 mM). Para la degradación de ACT, se deben usar altas concentraciones iniciales de cobalto y PMS (por ejemplo, 5 y 0.2 mM, respectivamente) para lograr una degradación del 99%.

Cuando se usó Co_3O_4 (Co/PMS en fase heterogénea) como catalizador, se logró un máximo de 60% de descomposición de PMS y generación de radicales hidroxilos de 0.5 mM para todas las cargas de óxido de cobalto ($[Co_3O_4]=0.05, 0.1$ y 0.2 g L^{-1}) probado. En este caso, se logró al menos un 80% de degradación de ACT para todas las condiciones experimentales probadas.

Co/PMS en la fase homogénea resultó ser altamente eficiente para la descomposición de PMS y la producción de radicales hidroxilos. Sin embargo, identificamos varias reacciones secundarias (es decir, generación de $\cdot OH$, producción y descomposición de persulfato) que impiden que el proceso alcance su máximo potencial y requieren el uso de mayores concentraciones de PMS y cobalto. Sin embargo, se encontró que la fase heterogénea

Co/PMS tenía significativamente menos reacciones secundarias en el proceso de descomposición de PMS, lo que permite que se usen cantidades de reactivo más bajas para lograr resultados similares a los de la fase homogénea Co/PMS.

Como se determinó una producción de radicales $\cdot\text{OH}$ despreciable para la fase heterogénea, se desarrolló un modelo cinético de PMS, en el que se determinó una relación molar 1:1 $\text{SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_5^{\bullet-}$. Además, se propuso una vía de reacción de doble capa, en la que se explica cómo, en fase heterogénea después de que el PMS se descompuso en el área de la superficie en radicales libres basados en azufre, ACT estará en una segunda capa con Co_3O_4 y así, los radicales libres reaccionarán inmediatamente con el contaminante objetivo. Mientras que cuando está en fase homogénea, como todos los reactivos estarán en el disolvente, los radicales a base de azufre producirán varias reacciones, además de la oxidación del ACT.

Las mejores condiciones experimentales para el proceso Co/PMS de fase heterogénea se identificaron como 3 mM y 0.2 g L^{-1} de PMS y Co_3O_4 , respectivamente. La formación de subproductos se identificó utilizando estas condiciones, lo que proporciona una vía de degradación ACT más explícita para el proceso $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ en el que se identificaron algunos subproductos ACT de oxidación de radicales libres a base de azufre. Hasta donde sabemos, aunque la descomposición de PMS en el proceso de fase heterogénea se informó anteriormente como altamente eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos, este es el primer trabajo con una descripción sistemática de las diferencias entre los procesos de fase homogénea y heterogénea para la degradación de contaminantes [26,28,199].

9. Referencias.

- [1] A. Pal, Y. He, M. Jekel, M. Reinhard, K.Y.H. Gin, Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle, *Environ. Int.* 71 (2014) 46–62. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>.
- [2] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment Technologies for Emerging Contaminants in water: A review, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.
- [3] A. Ruhí, V. Acuña, D. Barceló, B. Huerta, J.R. Mor, S. Rodríguez-Mozaz, S. Sabater, Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web, *Sci. Total Environ.* 540 (2015) 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.009>.
- [4] B. Huerta, A. Jakimska, M. Llorca, A. Ruhí, G. Margoutidis, V. Acuña, S. Sabater, S. Rodríguez-Mozaz, D. Barcelò, Development of an extraction and purification method for the determination of multi-class pharmaceuticals and endocrine disruptors in freshwater invertebrates, *Talanta*. 132 (2015) 373–381.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.017>.

- [5] J. Annamalai, V. Namasivayam, Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife, *Environ. Int.* 76 (2015) 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.12.006>.
- [6] J. Lundqvist, Selections from the 2010 World Water Week in Stockholm Edited by Jan Lundqvist, 2010.
- [7] Y. Xu, F. Luo, A. Pal, K.Y.-H. Gin, M. Reinhard, Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore, *Chemosphere.* 83 (2011) 963–969. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.029>.
- [8] P. McArdle, J. Gleeson, T. Hammond, E. Heslop, R. Holden, G. Kuczera, Centralised urban stormwater harvesting for potable reuse, *Water Sci. Technol.* 63 (2011).
- [9] J. Gasperi, C. Sebastian, V. Ruban, M. Delamain, S. Percot, L. Wiest, C. Mirande, E. Caupos, D. Demare, M.D.K. Kessoo, M. Saad, J.J. Schwartz, P. Dubois, C. Fratta, H. Wolff, R. Moilleron, G. Chebbo, C. Cren, M. Millet, S. Barraud, M.C. Gromaire, Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 5267–5281. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2396-0>.
- [10] J.L. Morace, Reconnaissance of Contaminants in Selected Wastewater- Treatment- Plant Effluent and Stormwater Runoff Entering the Columbia River, Columbia River Basin, Washington and Oregon, Scientific Investigations Report, (2012) 80.
- [11] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.* 86 (2014) 2813–2848. <https://doi.org/10.1021/ac500508t>.
- [12] C.R. McElroy, A. Constantinou, L.C. Jones, L. Summerton, J.H. Clark, Towards a holistic approach to metrics for the 21st century pharmaceutical industry, *Green Chem.* 17 (2015) 3111–3121. <https://doi.org/10.1039/C5GC00340G>.
- [13] S. Cassani, P. Gramatica, Identification of potential PBT behavior of personal care products by structural approaches, *Sustain. Chem. Pharm.* 1 (2015) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2015.10.002>.

- [14] S. Zgheib, R. Moilleron, M. Saad, G. Chebbo, Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments?, *Water Res.* 45 (2011) 913–925. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.032>.
- [15] A. Liu, A. Goonetilleke, P. Egodawatta, *Role of Rainfall and Catchment Characteristics on Urban Stormwater Quality*, Springer Singapore, Singapore, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-981-287-459-7>.
- [16] S.J. McGrane, Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review, *Hydrol. Sci. J.* 61 (2016) 2295–2311. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1128084>.
- [17] M.R. Lambert, D.K. Skelly, Diverse sources for endocrine disruption in the wild, *Endocr. Disruptors.* 4 (2016) e1148803. <https://doi.org/10.1080/23273747.2016.1148803>.
- [18] J. Diamond, K. Munkittrick, K.E. Kapo, J. Flippin, A framework for screening sites at risk from contaminants of emerging concern, *Environ. Toxicol. Chem.* 34 (2015) 2671–2681. <https://doi.org/10.1002/etc.3177>.
- [19] M.B. Campanha, A.T. Awan, D.N.R. de Sousa, G.M. Grosseli, A.A. Mozeto, P.S. Fadini, A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 7936–7947. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>.
- [20] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 582–598. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.09.001>.
- [21] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- [22] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-Allah, Advanced oxidation processes for the

removal of organophosphorus pesticides from wastewater, *Desalination*. 194 (2006) 166–175. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2005.09.027>.

- [23] L.L. Tayo, A.R. Caparanga, B.T. Doma, C.-H. Liao, A Review on the Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) using Advanced Oxidation Processes, *J. Adv. Oxid. Technol.* 21 (2018) 196–214. <https://doi.org/10.26802/jaots.2017.0079>.
- [24] O.M. Rodríguez-Narvaez, M.O.A. Pacheco-Alvarez, K. Wróbel, J. Páramo-Vargas, E.R. Bandala, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernandez, Development of a Co²⁺/PMS process involving target contaminant degradation and PMS decomposition, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 17–26. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02427-y>.
- [25] O.M. Rodríguez-Narváez, O. Serrano-Torres, K. Wrobel, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernandez, Production of free radicals by the Co²⁺/Oxone system to carry out diclofenac degradation in aqueous medium, *Water Sci. Technol.* 78 (2018) 2131–2140. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.489>.
- [26] O.M. Rodríguez-Narváez, L.S. Pérez, N.G. Yee, J.M. Peralta-Hernández, E.R. Bandala, Comparison between Fenton and Fenton-like reactions for l-proline degradation, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 1515–1526. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1764-1>.
- [27] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang, Journal of Environmental Chemical Engineering A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *Biochem. Pharmacol.* 4 (2016) 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>.
- [28] F. Ghanbari, M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 41–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>.
- [29] J.M. Peralta-Hernandez, M. Pacheco-Alvarez, R. Picos, O.M. Rodríguez-Narvaez, Progress in the preparation of TiO₂ films at boron-doped diamond toward environmental applications, in: *Handb. Smart Photocatalytic Mater.*, Elsevier, 2020: pp. 197–224. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128190494000143>

(accessed February 19, 2020).

- [30] D.R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern, Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments, *Sci. Total Environ.* 454–455 (2013) 442–456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.043>.
- [31] D.R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern, Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 1620–1631. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.01.060>.
- [32] D.R. Baker, L. Barron, B. Kasprzyk-Hordern, Illicit and pharmaceutical drug consumption estimated via wastewater analysis. Part A: Chemical analysis and drug use estimates, *Sci. Total Environ.* 487 (2014) 629–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.107>.
- [33] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Res.* 43 (2009) 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.
- [34] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, *Water Res.* 42 (2008) 3498–3518. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>.
- [35] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, in: *Anal. Bioanal. Chem.*, Springer, 2008: pp. 1293–1308. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1854-x>.
- [36] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive

- electrospray ionisation tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1161 (2007) 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.05.074>.
- [37] P.H. Roberts, K. V. Thomas, The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment, *Sci. Total Environ.* 356 (2006) 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.031>.
- [38] D. Ashton, M. Hilton, K. V Thomas, Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, *Sci. Total Environ.* 333 (2004) 167–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.062>.
- [39] A.G. Asimakopoulos, A. Bletsou, N.S. Thomaidis, A.G. Asimakopoulos, Emerging contaminants: A tutorial mini-review INDAIRPOLLNET-Indoor Air Pollution Network View project Study of LRAT pollutants in Arctic Soil View project EMERGING CONTAMINANTS: A TUTORIAL MINI-REVIEW, 2012. <https://www.researchgate.net/publication/234168573> (accessed February 25, 2020).
- [40] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination.* 239 (2009) 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- [41] S. Sauvé, M. Desrosiers, A review of what is an emerging contaminant, *Chem. Cent. J.* 8 (2014) 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>.
- [42] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.
- [43] V. Matamoros, V. Salvadó, Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond - constructed wetland system for removing emerging contaminants, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.020>.
- [44] M. Martínez Bueno, M. Gomez, S. Herrera, A. Agüera, A. Fernández-Alba, Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring, (n.d.).

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>.

- [45] V. Matamoros, C.A. Arias, L.X. Nguyen, V. Salvadó, H. Brix, Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.048>.
- [46] G. Teijon, L. Candela, K. Tamoh, A. Molina-Díaz, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain), *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3584–3595. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.041>.
- [47] J. Robles-Molina, F.J. Lara-Ortega, B. Gilbert-López, J.F. García-Reyes, A. Molina-Díaz, Multi-residue method for the determination of over 400 priority and emerging pollutants in water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1350 (2014) 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.003>.
- [48] M.G. Kokotou, A.G. Asimakopoulos, N.S. Thomaidis, Artificial sweeteners as emerging pollutants in the environment : analytical methodologies and environmental impact, (n.d.). <https://doi.org/10.1039/C2AY05950A>.
- [49] B. Huerta, S. Rodriguez-Mozaz, C. Nannou, L. Nakis, A. Ruhí, V. Acuña, S. Sabater, D. Barcelo, Determination of a broad spectrum of pharmaceuticals and endocrine disruptors in biofilm from a waste water treatment plant-impacted river, *Sci. Total Environ.* 540 (2016) 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.049>.
- [50] B. Petrie, J. Youdan, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1431 (2016) 64–78. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.036>.
- [51] C. Mirasole, M. Di Carro, S. Tanwar, E. Magi, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry and passive sampling: powerful tools for the determination of emerging pollutants in water for human consumption, *J. Mass Spectrom.* 51 (2016) 814–820. <https://doi.org/10.1002/jms.3813>.

- [52] J.J. Jiang, C.L. Lee, M. Der Fang, B.W. Tu, Y.J. Liang, Impacts of emerging contaminants on surrounding aquatic environment from a youth festival, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 792–799. <https://doi.org/10.1021/es503944e>.
- [53] S. Rayne, K. Forest, Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 44 (2009) 1145–1199. <https://doi.org/10.1080/10934520903139811>.
- [54] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, A. Hart, Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater, *Sci. Total Environ.* 416 (2012) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>.
- [55] X. Bai, A. Lutz, R. Carroll, K. Keteles, K. Dahlin, M. Murphy, D. Nguyen, Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds, *Chemosphere.* 200 (2018) 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.106>.
- [56] G. Ding, H. Xue, Z. Yao, Y. Wang, L. Ge, J. Zhang, F. Cui, Occurrence and distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in the water dissolved phase and suspended particulate matter of the Dalian Bay, China, *Chemosphere.* 200 (2018) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.093>.
- [57] M.H. Semreen, A. Shanableh, L. Semerjian, H. Alniss, M. Mousa, X. Bai, K. Acharya, Simultaneous Determination of Pharmaceuticals by Solid-phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry: A case study from sharjah sewage treatment plant, *Molecules.* 24 (2019) 633. <https://doi.org/10.3390/molecules24030633>.
- [58] X. Bai, K. Acharya, Removal of seven endocrine disrupting chemicals (EDCs) from municipal wastewater effluents by a freshwater green alga, *Environ. Pollut.* 247 (2019) 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.075>.
- [59] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere.* 93 (2013) 1268–1287.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.

- [60] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, L.F. Petrik, A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: Sources, effects, removal, and detections, *Water. Air. Soil Pollut.* 224 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1770-3>.
- [61] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghighat, L. Yerushalmi, Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review, *Chemosphere.* 174 (2017) 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>.
- [62] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>.
- [63] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>.
- [64] P.K. Jjemba, Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, in: *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Academic Press, 2006: pp. 113–130. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.11.011>.
- [65] Y. Feng, C. Wang, J. Liu, Z. Zhang, G. Yu, M. Crane, C.R. Tyler., M.J. Waldock, J.P. Sumpter, C.R. Tyler., Electrochemical degradation of 17- α -ethinylestradiol (EE2) and estrogenic activity changes, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 404. <https://doi.org/10.1039/b923495k>.
- [66] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environ. Int.* 40 (2012) 212–229. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>.
- [67] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, D. Wei, Y. Chen, J. Qu, Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1256–1263. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.040>.
- [68] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu, M. Yang, Degradation of selected pharmaceuticals in

- aqueous solution with UV and UV/H₂O₂, *Water Res.* 43 (2009) 1766–1774. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.008>.
- [69] J.W. Kim, H.S. Jang, J.G. Kim, H. Ishibashi, M. Hirano, K. Nasu, N. Ichikawa, Y. Takao, R. Shinohara, K. Arizono, Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Surface Water from Mankyung River, South Korea, *J. Heal. Sci.* 55 (2009) 249–258. <https://doi.org/10.1248/jhs.55.249>.
- [70] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?, *Environ. Health Perspect.* 107 (1999) 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>.
- [71] N. Kemper, Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecol. Indic.* 8 (2008) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2007.06.002>.
- [72] S.K. Khetan, T.J. Collins, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2319–2364. <https://doi.org/10.1021/cr020441w>.
- [73] K. Kümmerer, Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review, *Chemosphere.* 45 (2001) 957–969. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00144-8).
- [74] K. Kümmerer, Erratum: Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review (*Chemosphere* (2001) 45 (957-969)(PII:S0045653501001448)), *Chemosphere.* 48 (2002) 383. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00088-7).
- [75] Q.-Q. Zhang, G.-G. Ying, C.-G. Pan, Y.-S. Liu, J.-L. Zhao, Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling, and Linkage to Bacterial Resistance, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 6772–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00729>.
- [76] J. Xu, Y. Xu, H. Wang, C. Guo, H. Qiu, Y. He, Y. Zhang, X. Li, W. Meng, Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river, *Chemosphere.* 119 (2015) 1379–1385.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.040>.

- [77] F. Petit, E. Denamur, O. Clermont, R. Leclercq, J. Deloffre, V. Cattoir, K. Oberlé, H. Budzinski, T. Berthe, Fate of Antibiotics and Antibiotic-Resistant Fecal Bacteria in Water and Sediments from the Contamination Source to the Estuary: Impact and/or Resilience? Resilience to Contamination by Antibiotics, in: *Mar. Product. Perturbations Resil. Socio-Ecosystems*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 79–91. https://doi.org/10.1007/978-3-319-13878-7_9.
- [78] D.P. Weston, D. Schlenk, N. Riar, M.J. Lydy, M.L. Brooks, Effects of pyrethroid insecticides in urban runoff on Chinook salmon, steelhead trout, and their invertebrate prey, *Environ. Toxicol. Chem.* 34 (2015) 649–657. <https://doi.org/10.1002/etc.2850>.
- [79] T. Tang, W. Boëgne, N. Desmet, P. Seuntjens, J. Bronders, A. van Griensven, Quantification and characterization of glyphosate use and loss in a residential area, *Sci. Total Environ.* 517 (2015) 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.040>.
- [80] C.M. Ricardo Bento, I. Bentes, Urban Land-Cover, Urbanization Type and Implications for Storm Water Quality: Vila Real as a Case Study, *J. Hydrogeol. Hydrol. Eng.* 04 (2015). <https://doi.org/10.4172/2325-9647.1000122>.
- [81] M.C. Gromaire, A. Van de Voorde, C. Lorgeoux, G. Chebbo, Benzalkonium runoff from roofs treated with biocide products – In situ pilot-scale study, *Water Res.* 81 (2015) 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.060>.
- [82] P. Gao, S. He, S. Huang, K. Li, Z. Liu, G. Xue, W. Sun, Impacts of coexisting antibiotics, antibacterial residues, and heavy metals on the occurrence of erythromycin resistance genes in urban wastewater, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 99 (2015) 3971–3980. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6404-9>.
- [83] S. Comber, M. Gardner, V. Jones, B. Ellor, Source apportionment of trace contaminants in urban sewer catchments, *Environ. Technol.* 36 (2015) 573–587. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.953599>.
- [84] R.-H. Chen, F.-P. Li, H.-P. Zhang, Y. Jiang, L.-C. Mao, L.-L. Wu, L. Chen,

- Comparative analysis of water quality and toxicity assessment methods for urban highway runoff, *Sci. Total Environ.* 553 (2016) 519–523. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.143>.
- [85] G. Gatidou, O.S. Arvaniti, A.S. Stasinakis, Review on the occurrence and fate of microplastics in Sewage Treatment Plants, *J. Hazard. Mater.* (2019) 504–512. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.081>.
- [86] F. Chen, Q. Yao, X. Zhou, The Influence of Suspended Solids on the Combined Toxicity of Galaxolide and Lead to *Daphnia magna*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 95 (2015) 73–79. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1543-3>.
- [87] C. Macci, E. Peruzzi, S. Doni, R. Iannelli, G. Masciandaro, Ornamental plants for micropollutant removal in wetland systems, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 2406–2415. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2949-x>.
- [88] C.G. Park, E.Y. Jo, S.M. Park, H.W. Jeon, K.B. Ko, Degradation of bisphenol A by UV/H₂O₂ oxidation in aqueous solution containing nitrate and alkalinity, *Desalin. Water Treat.* 54 (2015) 1022–1028. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.952671>.
- [89] M.A. Rippey, L.M. Weiden, W.J. Cooper, A. Deletic, S.B. Grant, Microlayer enrichment in natural treatment systems: linking the surface microlayer to urban water quality, *Wiley Interdiscip. Rev. Water.* 3 (2016) 269–281. <https://doi.org/10.1002/wat2.1128>.
- [90] C. Yan, M. Nie, Y. Yang, J. Zhou, M. Liu, M. Baalousha, J.R. Lead, Effect of colloids on the occurrence, distribution and photolysis of emerging organic contaminants in wastewaters, *J. Hazard. Mater.* 299 (2015) 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.022>.
- [91] P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, D. González-Gómez, A.L. Giraldo-Aguirre, O. Flórez-Acosta, R. a Torres-Palma, Evaluation of water matrix effects, experimental parameters, and the degradation pathway during the TiO₂ photocatalytical treatment of the antibiotic dicloxacillin., *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 50 (2015) 40–8. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.964606>.

- [92] P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agreto, A.L. Giraldo-Aguirre, O. Florez-Acosta, C. Petrier, R.A. Torres-Palma, Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.006>.
- [93] J.L. WANG, L.J. XU, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- [94] M.A. Quiroz, E.R. Bandala, C.A. Martínez-huitle, Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, *Pestic. - Formul. Eff. Fate.* (2011) 686–727. <https://doi.org/10.5772/13597>.
- [95] S. Khamparia, D.K. Jaspal, Adsorption in combination with ozonation for the treatment of textile waste water: a critical review, *Front. Environ. Sci. Eng.* 11 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0899-5>.
- [96] L.A.F. García, O.L. Lozano, E.V. Lorenzo, M.B. Venta, Y.R. Rodríguez, C.H. Castro, C.G. Trujillo, I.F. Torres, Review of cytostatic wastewater degradation by ozone and advanced oxidation processes: results from Cuban studies, *Environ. Rev.* (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1139/er-2018-0109>.
- [97] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 12 (2014) 27–47. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0428-0>.
- [98] W.M.M. Mahmoud, T. Rastogi, K. Kümmerer, Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 6 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.04.001>.
- [99] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.
- [100] M.O. Pacheco-Álvarez, O.M. Rodríguez-Narváez, K. Wrobel, R. Navarro-Mendoza,

- J.L. Nava-Montes De Oca, J.M. Peralta-Hernández, Improvement of the Degradation of Methyl Orange Using a TiO₂/BDD Composite Electrode to Promote Electrochemical and Photoelectro-Oxidation Processes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 11549–11567. <https://doi.org/10.20964/2018.12.70>.
- [101] A. Bedolla-Guzman, R. Feria-Reyes, S. Gutierrez-Granados, J.M. Peralta-Hernández, Decolorization and degradation of reactive yellow HF aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 12506–12514. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7286-9>.
- [102] J.M. Peralta-Hernández, M. Méndez-Tovar, R. Guerra-Sánchez, C.A. Martínez-Huitle, J.L. Nava, R. nchez, Martí, C.A. nez-Huitle, J.L. Nava, Peralta-Herná, J.M. ndez, Mé, M. ndez-Tovar, Guerra-Sá, R. nchez, Martí, C.A. nez-Huitle, J.L. Nava, A Brief Review on Environmental Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes, *Int. J. Electrochem.* 2012 (2012) 1–18. <https://doi.org/10.1155/2012/154316>.
- [103] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>.
- [104] J. Zhang, M. Chen, L. Zhu, Activation of peroxymonosulfate by iron-based catalysts for orange G degradation: role of hydroxylamine, *RSC Adv.* 6 (2016) 47562–47569. <https://doi.org/10.1039/C6RA07231C>.
- [105] Y. Ji, D. Kong, J. Lu, H. Jin, F. Kang, X. Yin, Q. Zhou, Cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation of tetrabromobisphenol A: Kinetics, reaction pathways, and formation of brominated by-products, *J. Hazard. Mater.* 313 (2016) 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.033>.
- [106] X. Li, Z. Wang, B. Zhang, A.I. Rykov, M.A. Ahmed, J. Wang, Fe_xCo_{3-x}O₄ nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxymonosulfate, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 788–799. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.050>.

- [107] M. Nie, Y. Yang, Z. Zhang, C. Yan, X. Wang, H. Li, W. Dong, Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 373–382. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.047>.
- [108] C. Qi, X. Liu, C. Lin, X. Zhang, J. Ma, H. Tan, W. Ye, Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity, *Chem. Eng. J.* 249 (2014) 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.086>.
- [109] J. Sharma, I.M. Mishra, D.D. Dionysiou, V. Kumar, Oxidative removal of bisphenol a by uv-c/peroxymonosulfate (pms): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway, *Chem. Eng. J.* 276 (2015) 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.021>.
- [110] M. Yu, A.L. Teel, R.J. Watts, Activation of Peroxymonosulfate by Subsurface Minerals, *J. Contam. Hydrol.* 191 (2016) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.05.001>.
- [111] P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment, *Catal. Today.* 175 (2011) 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.005>.
- [112] P. Maruthamuthu, Visible Light Assisted Heterogeneous Catalysis. Decomposition of Peroxomonosulfate over Doped and Undoped WO₃ Dispersions in Aqueous Medium, *Bull. Chem.* 61 (1988) 4137–4141. <https://doi.org/10.1246/bcsj.61.4137>.
- [113] M. Ashokkumar, An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 23 (1998) 427–438. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00103-1).
- [114] J. Fernandez, P. Maruthamuthu, A. Renken, J. Kiwi, Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co²⁺ reagent in Fenton-like processes, *Appl. Catal. B Environ.* 49 (2004) 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.018>.
- [115] W. Qin, G. Fang, Y. Wang, T. Wu, C. Zhu, D. Zhou, Efficient transformation of DDT by peroxymonosulfate activated with cobalt in aqueous systems: Kinetics, products, and reactive species identification, *Chemosphere.* 148 (2016) 68–76.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.020>.

- [116] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.026>.
- [117] S.H. Do, J.H. Jo, Y.H. Jo, H.K. Lee, S.H. Kong, Application of a peroxymonosulfate/cobalt (PMS/Co(II)) system to treat diesel-contaminated soil, *Chemosphere.* 77 (2009) 1127–1131. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.061>.
- [118] L. Ball, of Decomposition, (1958).
- [119] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, *Env. Sci. Technol.* 37 (2003) 4790–4797. <https://doi.org/10.1021/es0263792>.
- [120] K. Pirkanniemi, M. Sillanp€e, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, n.d. www.elsevier.com/locate/chemosphere (accessed January 22, 2020).
- [121] Y.W. Kang, K.Y. Hwang, Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Res.* 34 (2000) 2786–2790. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00388-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7).
- [122] P. Hu, M. Long, Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>.
- [123] R. R. Solís, F.J. Rivas, O. Gimeno, Removal of aqueous metazachlor, tembotrione, tritosulfuron and ethofumesate by heterogeneous monopersulfate decomposition on lanthanum-cobalt perovskites, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.058>.
- [124] P.R. Shukla, S. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M. Tadé, Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution, *Appl.*

- Catal. B Environ. 100 (2010) 529–534. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.006>.
- [125] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan, Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.008>.
- [126] X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D. Wang, X. Cai, Performance of nano-Co₃O₄/peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound, *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.009>.
- [127] S. Muhammad, E. Saputra, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Heterogeneous catalytic oxidation of aqueous phenol on red mud-supported cobalt catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 15351–15359. <https://doi.org/10.1021/ie301639t>.
- [128] Z. Huang, H. Bao, Y. Yao, J. Lu, W. Lu, W. Chen, Key role of activated carbon fibers in enhanced decomposition of pollutants using heterogeneous cobalt/peroxymonosulfate system, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 1257–1265. <https://doi.org/10.1002/jctb.4715>.
- [129] B. Yang, Z. Tian, B. Wang, Z. Sun, L. Zhang, Y. Guo, H. Li, S. Yan, Facile synthesis of Fe₃O₄/hierarchical-Mn₃O₄/graphene oxide as a synergistic catalyst for activation of peroxymonosulfate for degradation of organic pollutants, *RSC Adv.* 5 (2015) 20674–20683. <https://doi.org/10.1039/c4ra15873c>.
- [130] P. Hu, M. Long, Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>.
- [131] T. Zeng, X. Zhang, S. Wang, H. Niu, Y. Cai, Spatial confinement of a Co₃O₄ catalyst in hollow metal-organic frameworks as a nanoreactor for improved degradation of organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 2350–2357. <https://doi.org/10.1021/es505014z>.
- [132] L. Hu, X. Yang, S. Dang, An easily recyclable Co/SBA-15 catalyst: Heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the degradation of phenol in water, *Appl. Catal.*

- B Environ. 102 (2011) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.019>.
- [133] P. Shi, R. Su, F. Wan, M. Zhu, D. Li, S. Xu, Co₃O₄ nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.043>.
- [134] Z. Huang, H. Bao, Y. Yao, W. Lu, W. Chen, Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.005>.
- [135] J. Deng, S.F. Feng, K. Zhang, J. Li, H. Wang, T. Zhang, X. Ma, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of chloramphenicol at neutral pH, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.075>.
- [136] J.A. Hannam, B.J. Anderson, M. Mahadevan, N.H.G. Holford, Postoperative analgesia using diclofenac and acetaminophen in children, *Paediatr. Anaesth.* 24 (2014) 953–961. <https://doi.org/10.1111/pan.12422>.
- [137] L. Li, G. Rossoni, A. Sparatore, L.C. Lee, P. Del Soldato, P.K. Moore, Anti-inflammatory and gastrointestinal effects of a novel diclofenac derivative, *Free Radic. Biol. Med.* 42 (2007) 706–719. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2006.12.011>.
- [138] O.R. Arias, M.C. Marquez-Orozco, Aspirin, acetaminophen, and ibuprofen: Their effects on orthodontic tooth movement, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 130 (2006) 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2004.12.027>.
- [139] J.E. Cortés Muñoz, Contaminantes emergentes: aspectos químicos, microbiológicos y de salud, in: G. Moeller, G. Buelna (Eds.), *Contam. Emergentes Su Importancia, Retos y Perspectivas Sobre La Medición, El Trat. y Su Reglam.*, Primera, Instituto mexicano de tecnología del agua, Ciudad de México, 2012: p. 149.
- [140] G. Moeller, G. Buelna, D. P., Problemática, importancia y orientación de los contaminantes emergentes en agua potable y aguas residuales, in: G. Moeller, G.

Buelna (Eds.), *Contam. Emergentes Su Importancia, Retos y Prespectivas Sobre La Medición, El Trat. y Su Reglam.*, primera, Instituto mexicano de tecnología del agua, Ciudad de México, 2012: p. 149.

- [141] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W.J. Cooper, W. Song, Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments, *Water Res.* 47 (2013) 1909–1918. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>.
- [142] G. Murtaza, I. Hussain, S.A. Khan, A. Shabbir, A. Mahmood, M.H.H. Bin Asad, K. Farzanal, N.S. Malik, Development of a UV-spectrophotometric method for the simultaneous determination of aspirin and paracetamol in tablets, *Sci. Res. Essays.* 6 (2011) 417–421. <https://doi.org/10.5897/SRE10.925>.
- [143] S. Bae, D. Kim, W. Lee, Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.031>.
- [144] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba, Photo-fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8300–8306. <https://doi.org/10.1021/es050794n>.
- [145] S. Personalizados, *Journal of the Mexican Chemical Society Article Electrooxidation of Diclofenac in Synthetic Pharmaceutical Wastewater Using an Electrochemical Reactor Equipped with a Boron Doped Diamond Electrode*, 58 (1870) 303–308.
- [146] J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.060>.
- [147] A. Melo-Guimarães, F.J. Torner-Morales, J.C. Durán-Álvarez, B.E. Jiménez-Cisneros, Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments, *Water Sci. Technol.* 67 (2013) 877–885.
- [148] V. Yangali-Quintanilla, A. Sadmani, M. McConville, M. Kennedy, G. Amy, A QSAR

- model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes, *Water Res.* 44 (2010) 373–384. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.054>.
- [149] P. Liu, W.J. Liu, H. Jiang, J.J. Chen, W.W. Li, H.Q. Yu, Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.085>.
- [150] L. Huang, M. Wang, C. Shi, J. Huang, B. Zhang, Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 2678–2687. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.833873>.
- [151] A.C. Martins, O. Pezoti, A.L. Cazetta, K.C. Bedin, D.A.S. Yamazaki, G.F.G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, V.C. Almeida, Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>.
- [152] J. Torres-Pérez, C. Gérente, Y. Andrès, Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption, *Chinese J. Chem. Eng.* 20 (2012) 524–529. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60214-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60214-0).
- [153] S. Sarkar, S. Ali, L. Rehmann, G. Nakhla, M.B. Ray, Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.078>.
- [154] J. Bolobajev, M. Trapido, A. Goi, Chemosphere Effect of iron ion on doxycycline photocatalytic and Fenton-based autocatalytic decomposition, *Chemosphere.* 153 (2016) 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.042>.
- [155] F.S. Souza, L.A. Féris, Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes: O₃ and O₃/UV, *Ozone Sci. Eng.* 37 (2015) 379–384. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1016572>.
- [156] R. Vallejo-Rodríguez, M. Murillo-Tovar, J. Navarro-Laboulais, E. León-Becerril, A.

- López-López, Assessment of the kinetics of oxidation of some steroids and pharmaceutical compounds in water using ozone, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 316–323. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.024>.
- [157] L. Feng, M.J. Watts, D. Yeh, G. Esposito, E.D. van Hullebusch, The Efficacy of Ozone/BAC Treatment on Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Removal from Drinking Water and Surface Water, *Ozone Sci. Eng.* 37 (2015) 343–356. <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.999910>.
- [158] A.A. Borghi, M.F. Silva, S. Al Arni, A. Converti, M.S.A. Palma, Doxycycline degradation by the oxidative Fenton process, *J. Chem.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/492030>.
- [159] I. Carra, J.A. Sánchez Pérez, S. Malato, O. Autin, B. Jefferson, P. Jarvis, Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 690–696. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.142>.
- [160] M. Stoyanova, I. Slavova, S. Christoskova, V. Ivanova, Catalytic performance of supported nanosized cobalt and iron-cobalt mixed oxides on MgO in oxidative degradation of Acid Orange 7 azo dye with peroxymonosulfate, *Appl. Catal. A Gen.* 476 (2014) 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.024>.
- [161] C. Liang, C.F. Huang, N. Mohanty, R.M. Kurakalva, A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere.* 73 (2008) 1540–1543. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>.
- [162] L.L. del C. Huesca-Espitia, V. Aurióles-López, I. Ramírez, J.L. Sánchez-Salas, E.R. Bandala, Photocatalytic inactivation of highly resistant microorganisms in water: A kinetic approach, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 337 (2017) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.01.025>.
- [163] I.M. Ramírez-Sánchez, E.R. Bandala, Photocatalytic degradation of estriol using iron-doped TiO₂ under high and low UV irradiation, *Catalysts.* 8 (2018) 625. <https://doi.org/10.3390/catal8120625>.

- [164] I.M. Ramírez-Sánchez, S. Tuberty, M. Hambourger, E.R. Bandala, Resource efficiency analysis for photocatalytic degradation and mineralization of estriol using TiO₂ nanoparticles, *Chemosphere*. 184 (2017) 1270–1285. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.046>.
- [165] M.E. Simonsen, J. Muff, L.R. Bennedsen, K.P. Kowalski, E.G. Søgaaard, Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.008>.
- [166] K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, J.L. Guzmán-Mar, L.H. Reyes, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.043>.
- [167] A.K. Abdessalem, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M.A. Oturan, Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron, *Appl. Catal. B Environ.* 78 (2008) 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.032>.
- [168] X. Pan, L. Yan, R. Qu, Z. Wang, Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light, *Chemosphere*. 196 (2018) 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.152>.
- [169] J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1502–1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.
- [170] C. Liang, Y.Y. Guo, Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 8203–8208. <https://doi.org/10.1021/es903411a>.
- [171] Y. Wu, R. Prulho, M. Brigante, W. Dong, K. Hanna, G. Mailhot, Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation, *J.*

- Hazard. Mater. 322 (2017) 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.013>.
- [172] V. Auriolés-López, M.I. Polo-López, P. Fernández-Ibañez, A. López-Malo, E.R. Bandala, Effect of iron salt counter ion in dose-response curves for inactivation of *Fusarium solani* in water through solar driven Fenton-like processes, *Phys. Chem. Earth*. 91 (2016) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2015.10.006>.
- [173] J. Luis Sánchez-Salas, A. Aguilar Ubeda, B. Flores Gómez, O. Daniel Máynez Navarro, M. Ángel Méndez Rojas, S. Reyna Tellez, E. R. Bandala, Inactivation of Bacterial Spores and Vegetative Bacterial Cells by Interaction with ZnO-Fe₂O₃ Nanoparticles and UV Radiation, *AIMS Geosci.* 3 (2017) 498–513. <https://doi.org/10.3934/geosci.2017.3.498>.
- [174] I.M. Ramírez-Sánchez, S. Tuberty, M. Hamburger, E.R. Bandala, Resource efficiency analysis for photocatalytic degradation and mineralization of estriol using TiO₂ nanoparticles, *Chemosphere*. 184 (2017) 1270–1285. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.046>.
- [175] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, J. Deng, S. Zhou, J. Li, X. Xin, Radical induced degradation of acetaminophen with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate, *J. Hazard. Mater.* 276 (2014) 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.068>.
- [176] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, J. Deng, S. Zhou, J. Li, X. Xin, Radical induced degradation of acetaminophen with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate, *J. Hazard. Mater.* 276 (2014) 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.068>.
- [177] Y. Zhang, Q. Zhang, J. Hong, Sulfate radical degradation of acetaminophen by novel iron–copper bimetallic oxidation catalyzed by persulfate: Mechanism and degradation pathways, *Appl. Surf. Sci.* 422 (2017) 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.224>.
- [178] Z. Li, Z. Chen, Y. Xiang, L. Ling, J. Fang, C. Shang, D.D. Dionysiou, Bromate formation in bromide-containing water through the cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate, *Water Res.* 83 (2015) 132–140.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.019>.

- [179] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, C. Tan, S. Zhou, Zero-valent iron/persulfate(Fe^0/PS) oxidation acetaminophen in water, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (2014) 881–890. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0284-2>.
- [180] C.A. Xie G., Chang X., Adhikari B.R., Thind S.S., Photoelectrochemical degradation of acetaminophen and valacyclovir using nanoporous titanium dioxide., *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 1062–1069.
- [181] S. Ramukutty, E. Ramachandran, Mechanical Studies and Thermal Kinetics of Paracetamol Crystals, *Int. J. Solid State Mater.* 2 (2016) 46–50.
- [182] I. Dalmázio, T.M.A. Alves, R. Augusti, An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO_2/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 81–88. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000100013>.
- [183] A. Llinàs, J.C. Burley, K.J. Box, R.C. Glen, J.M. Goodman, Diclofenac solubility: Independent determination of the intrinsic solubility of three crystal forms, *J. Med. Chem.* 50 (2007) 979–983. <https://doi.org/10.1021/jm0612970>.
- [184] M. Eissen, M. Strudthoff, S. Backhaus, C. Eismann, G. Oetken, S. Kaling, D. Lenoir, Oxidation numbers, oxidants, and redox reactions: Variants of the electrophilic bromination of alkenes and variants of the application of oxone, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 284–291. <https://doi.org/10.1021/ed101055j>.
- [185] Y. Zhiyong, W. Wenhua, S. Lin, L. Liqin, W. Zhiyin, J. Xuanfeng, D. Chaonan, Q. Ruiying, Acceleration comparison between $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/\text{oxone}$ for decolouration of azo dyes in homogeneous systems, *Chem. Eng. J.* 234 (2013) 475–483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.013>.
- [186] X. Chen, X. Qiao, D. Wang, J. Lin, J. Chen, Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of Acid Orange 7 by dark and photoassisted Co^{2+} -catalyzed peroxymonosulfate system, *Chemosphere.* 67 (2007) 802–808. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.032>.

- [187] I. Michael, A. Achilleos, D. Lambropoulou, V.O. Torrens, S. Pérez, M. Petrović, D. Barceló, D. Fatta-Kassinos, Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 1015–1027. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.035>.
- [188] Z.H. Mussa, F.F. Al-Qaim, M.R. Othman, M.P. Abdullah, J. Latip, Z. Zakria, Pseudo first order kinetics and proposed transformation products pathway for the degradation of diclofenac using graphite–PVC composite as anode., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 72 (2017) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.031>.
- [189] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environ. Int.* 40 (2012) 212–229. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>.
- [190] S. Luo, R. Wang, J. Yin, T. Jiao, K. Chen, G. Zou, L. Zhang, J. Zhou, L. Zhang, Q. Peng, Preparation and dye degradation performances of self-assembled MXene-Co₃O₄ nanocomposites synthesized via solvothermal approach, *ACS Omega.* 4 (2019) 3946–3953. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00231>.
- [191] S.A. Makhlof, Z.H. Bakr, K.I. Aly, M.S. Moustafa, Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles, *Superlattices Microstruct.* 64 (2013) 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.023>.
- [192] J. Deng, S.F. Feng, K. Zhang, J. Li, H. Wang, T. Zhang, X. Ma, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of chloramphenicol at neutral pH, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.075>.
- [193] J. Liu, D. Wang, M. Wang, D. Kong, Y. Zhang, J.F. Chen, L. Dai, Uniform Two-Dimensional Co₃O₄ Porous Sheets: Facile Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 891–898. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500542>.
- [194] L. Lai, J. Yan, J. Li, B. Lai, Co/Al₂O₃-EPM as peroxymonosulfate activator for sulfamethoxazole removal: Performance, biotoxicity, degradation pathways and

- mechanism, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 676–688.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.035>.
- [195] C. Tan, N. Gao, D. Fu, J. Deng, L. Deng, Efficient degradation of paracetamol with nanoscaled magnetic CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.016>.
- [196] T.X.H. Le, T. Van Nguyen, Z. Amadou Yacouba, L. Zoungrana, F. Avril, D.L. Nguyen, E. Petit, J. Mendret, V. Bonniol, M. Bechelany, S. Lacour, G. Lesage, M. Cretin, Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media, *Chemosphere.* 172 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.060>.
- [197] Y. Feng, D. Wu, H. Li, J. Bai, Y. Hu, C. Liao, X.Y. Li, K. Shih, Activation of Persulfates Using Siderite as a Source of Ferrous Ions: Sulfate Radical Production, Stoichiometric Efficiency, and Implications, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 3624–3631. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03948>.
- [198] Y. Fan, Y. Ji, G. Zheng, J. Lu, D. Kong, X. Yin, Q. Zhou, Degradation of atrazine in heterogeneous Co_3O_4 activated peroxymonosulfate oxidation process: Kinetics, mechanisms, and reaction pathways, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 831–839.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.020>.
- [199] X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D. Wang, X. Cai, Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound, *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 116–121.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.009>.
- [200] D. Nematollahi, H. Shayani-Jam, M. Alimoradi, S. Niroomand, Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solutions: Kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization processes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 7407–7415.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.077>.
- [201] Y. Yao, Y. Cai, G. Wu, F. Wei, X. Li, H. Chen, S. Wang, Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) for Fenton-Like

reaction in water, *J. Hazard. Mater.* 296 (2015) 128–137.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.014>.

- [202] P. V. Nidheesh, M. Zhou, M.A. Oturan, An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*. 197 (2018) 210–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>.