

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



INSTITUTO INTERAMERICANO DE  
TECNOLOGÍA Y CIENCIAS DEL AGUA

---

---

“TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL  
PROVENIENTE DE UN RASTRO MUNICIPAL POR  
PRECIPITACIÓN QUÍMICA Y TRATAMIENTO  
ACOPLADO FOTÓLISIS-FENTON HETEROGÉNEO  
SOLAR”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORADO EN CIENCIAS DEL AGUA  
PRESENTA:

LAURA GARDUÑO PINEDA

DIRECTORES

DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA

DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS



TOLUCA, MÉXICO, AGOSTO 2019

## **AGRADECIMIENTOS**

Es un honor para mí expresar mi agradecimiento y gratitud a todas aquellas personas que han dedicado tiempo a mi persona y han compartido conmigo sus conocimientos dejando una huella en mí, ya que con su ayuda logré mi objetivo.

A la Máxima Casa de Estudios, la Universidad Autónoma del Estado de México, por darme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado al CVU 376808, además del apoyo económico en el proyecto CONACYT 4547/2018E.

A mis tutores la Dra. Verónica Martínez Miranda, Dra. Ivonne Linares Hernández y al Dr. Marcos José Solache Ríos por permitirme trabajar en este proyecto, por su ayuda, paciencia y dedicación.

A los miembros de mi sínodo de tesis la Dra. Perla Tatiana Almazán Sánchez, Dra. Guadalupe Vázquez Mejía, Dra. Mercedes Lucero Chávez y el Dr. Mario Esparza Soto, por su ayuda y consejos gracias.

Al laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), por permitirme realizar el trabajo experimental dentro de sus instalaciones.

Al Dr. Mario Esparza Soto y a la M. en C. A. Miroslava Mier por realizar la caracterización por fluorescencia.

A mis compañeros Ana Gabriela, Monserrat, Fabiola, Violeta, Luis, y Sergio por su apoyo y comprensión.

Al H. Ayuntamiento de Joquicingo, por las facilidades otorgadas para la toma de la muestra.

## DEDICATORIAS

Gracias a DIOS por darme la vida, por todo el amor que día a día me demuestra y por permitirme cumplir mis sueños, por no dejarme sola y por alentarme en los días de angustia, gracias por su infinito AMOR.

A mis padres, Margarita Pineda Brito y Pablo Garduño Huertas, por todo su amor, apoyo y comprensión, porque gracias a ellos aún sigo cumplimiento mis anhelos, gracias por sus enseñanzas las cuales me han permitido ser capaz de luchar por mis sueños, de ellos aprendí a no rendirme y levantarme las veces que sean necesarias para alcanzar lo que deseo, Gracias.

A mi esposo Israel Olgúin Martínez, por su apoyo, comprensión y amor, gracias por ser parte de mis sueños, tú le das sentido a mi vida, te amo.

A mi hija Xareni Olgúin Garduño, por todo tu amor, comprensión y paciencia, tu amor es el amor más puro que como ser humano he experimentado, tú eres mi fortaleza y mi razón de ser mejor día con día, que DIOS te bendiga, te deseo lo mejor, te amo.

A mis hermanos Erick Garduño Pineda y Carmen Garduño Pineda, por su amor y apoyo, por todos esos momentos en los que reímos, lloramos y crecimos juntos.

A mis abuelos Leovigildo Garduño Castañeda, Catalina Huertas Alarcón y Sara Pineda Olivares por su amor, apoyo y consejos los amo.

## INDICÉ

|  |            |
|--|------------|
| <b>RESUMEN</b> .....   | <b>I</b>   |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>II</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....  | <b>III</b> |
| <b>CAPÍTULO I</b> .....  | <b>1</b>   |
| <b>ANTECEDENTES</b> .....  | <b>1</b>   |
| 1.1 CARACTERÍSTICAS FISCOQUÍMICAS DEL AGUA RESIDUAL DE RASTRO MUNICIPAL .....    | 1          |
| 1.2 NORMATIVIDAD .....   | 3          |
| 1.3.1 <i>Tratamientos biológicos</i> .....                                       | 6          |
| 1.3.2 <i>Tratamientos fisicoquímicos</i> .....                                   | 6          |
| 1.3.2.1 Precipitación química.....   | 6          |
| 1.3.2.2 Coagulación-Floculación .....  | 8          |
| 1.3.3 <i>Procesos de Oxidación Avanzada (POA)</i> .....                          | 8          |
| 1.3.3.1 Fenton homogéneo .....   | 10         |
| 1.3.3.2 Fenton heterogéneo .....   | 11         |
| 1.4 IMPORTANCIA DEL USO DEL CASCARÓN DE HUEVO DE GALLINA .....                   | 11         |
| 1.5 TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS .....                                 | 12         |
| 1.5.1 <i>Entalpía</i> .....  | 12         |
| 1.5.2 <i>Entropía</i> .....  | 13         |
| 1.5.3 <i>Energía libre de Gibbs</i> .....  | 13         |
| 1.6 FOTÓLISIS.....   | 14         |
| 1.7 ZEOLITAS .....   | 15         |
| 1.7.1 <i>Materiales modificados para el tratamiento Fenton heterogéneo</i> ..... | 16         |
| <b>CAPÍTULO II</b> .....   | <b>18</b>  |
| <b>2 JUSTIFICACIÓN CONTEXTUAL Y CIENTÍFICA</b> .....                             | <b>18</b>  |
| <b>CAPÍTULO III</b> .....  | <b>19</b>  |
| <b>HIPÓTESIS</b> .....   | <b>19</b>  |
| <b>OBJETIVOS</b> .....   | <b>20</b>  |
| 3.1 GENERAL.....   | 20         |
| 3.2 ESPECÍFICOS .....  | 20         |
| <b>CAPÍTULO IV</b> .....   | <b>21</b>  |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>METODOLOGÍA .....</b>   | <b>21</b> |
| 4.1 MUESTREO .....   | 22        |
| 4.2 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL.....   | 22        |
| 4.3 SÍNTESIS DE ACETATO DE CALCIO.....   | 23        |
| 4.3.1 <i>Diseño experimental en la síntesis de acetato de calcio</i> .....                                 | 24        |
| 4.3.2 <i>Cálculo de parámetros termodinámicos en la síntesis de acetato de calcio</i> .....                | 25        |
| 4.3.2.1 Entalpía .....   | 25        |
| 4.3.2.2 Entropía.....  | 26        |
| 4.3.2.3 Energía libre de Gibbs.....  | 26        |
| 4.4 SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO VS SOLUBILIDAD DEL ACETATO DE CALCIO.....                          | 26        |
| 4.5 VOLUMEN ESTEQUIOMÉTRICO DE ÁCIDO ACÉTICO EN LA SÍNTESIS DE ACETATO DE CALCIO.                          | 28        |
| 4.6 RENDIMIENTO TEÓRICO PARA LA SÍNTESIS DE ACETATO DE CALCIO.....   | 28        |
| 4.7 PROCEDIMIENTO ESTÁNDAR PARA LA SÍNTESIS DE ACETATO DE CALCIO .....                                     | 29        |
| 4.8 TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA.....  | 29        |
| 4.8.1 <i>Determinación de la cantidad de acetato de calcio utilizado en la precipitación</i> .....         | 29        |
| 4.8.2 <i>Precipitación a pH básico o ácido</i> .....   | 30        |
| 4.8.3 <i>Precipitación a pH básico</i> .....   | 31        |
| 4.8.4 <i>Precipitación a pH ácido</i> .....  | 31        |
| 4.9 MODIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ZEOLITA CLINOPTILOLITA.....   | 32        |
| 4.9.1 <i>Homoinización de la zeolita clinoptilolita</i> .....  | 32        |
| 4.9.2 <i>Caracterización de zeolita natural y modificada antes y después de los tratamientos...</i>        | 33        |
| 4.10 TRATAMIENTO POR FOTÓLISIS .....   | 34        |
| 4.11 TRATAMIENTO FENTON HETEROGÉNEO SOLAR USANDO ZEOLITA MODIFICADA .....                                  | 34        |
| 4.11.1 <i>Cálculo de la cantidad de peróxido de hidrógeno adicionada en la reacción de Fenton</i><br>..... | 34        |
| 4.12 TRATAMIENTO ACOPLADO FOTÓLISIS-FENTON HETEROGÉNEO SOLAR.....  | 35        |
| 4.13 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL TRATADA .....   | 36        |
| <b>CAPÍTULO V.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>RESULTADOS .....</b>  | <b>37</b> |
| 5.1 PRIMER ARTÍCULO PUBLICADO .....  | 37        |
| 5.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DEL ARTÍCULO 1 .....   | 74        |
| 5.3 SEGUNDO ARTÍCULO ENVIADO .....   | 77        |
| 5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DEL ARTÍCULO 2 (EN REVISIÓN) .....   | 113       |

|   |            |
|---|------------|
| <b>CAPÍTULO VI</b> .....  | <b>120</b> |
| <b>CONCLUSIONES</b> .....   | <b>120</b> |
| <b>CAPÍTULO VII</b> .....   | <b>122</b> |
| <b>ANEXOS</b> .....   | <b>122</b> |
| ANEXO 1. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES DEL AGUA RESIDUAL.....  | 122        |
| ANEXO 2. ECUACIONES PARA DETERMINAR LOS IONES $\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ Y $\text{OH}^-$ ..... | 123        |
| ANEXO 3. CÁLCULO DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS .....   | 124        |
| ANEXO 4. VOLUMEN ESTEQUIOMÉTRICO DE ÁCIDO ACÉTICO EN LA SÍNTESIS DE ACETATO DE<br>CALCIO .....                            | 127        |
| ANEXO 5. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE ACETATO DE CALCIO UTILIZADO EN LA<br>PRECIPITACIÓN.....                          | 128        |
| <b>CAPÍTULO VIII</b> .....  | <b>129</b> |
| <b>CONSTANCIAS DE CURSOS Y CONGRESOS (PRODUCTIVIDAD)</b> .....  | <b>129</b> |
| 8.1 DOCUMENTOS PROBATORIOS.....   | 130        |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....   | <b>139</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| TABLA 1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE AGUA RESIDUAL DE RASTRO MUNICIPAL.....  | 2  |
| TABLA 2 CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE TRATAMIENTO EN FUNCIÓN DEL<br>CONTAMINANTE A TRATAR. ....                              | 4  |
| TABLA 3 TRATAMIENTOS DE AGUA RESIDUAL PROVENIENTES DE RASTROS MUNICIPALES.....   | 5  |
| TABLA 4 COMPORTAMIENTO DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN LA RELACIÓN $\Delta G = \Delta H -$<br>T $\Delta S$ (CHANG, 2016). .... | 14 |
| TABLA 5 PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN DEL<br>AGUA RESIDUAL. ....                           | 23 |
| TABLA 6 DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL EN LA SÍNTESIS DE ACETATO DE CALCIO  | 24 |
| TABLA 7 DATOS TERMODINÁMICOS A 1 ATM Y 25 °C, (CHANG, 2016) .....  | 26 |
| TABLA 8 RENDIMIENTOS TEÓRICOS EN LA SÍNTESIS DE ACETATO DE CALCIO.....   | 28 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LAS CINCO CAPAS DEL CASCARÓN DE HUEVO (GURU<br>Y DASH, 2014). ....  | 12 |
| FIGURA 2 ESTRUCTURA DE LA CLINOPTILOLITA (MONTES-LUNA ET AL., 2015). ....  | 16 |
| FIGURA 3 ESQUEMA GENERAL DE LA METODOLOGÍA. ....   | 21 |
| FIGURA 4 DISEÑO EXPERIMENTAL EN LA SÍNTESIS DE ACETATO DE CALCIO.....  | 25 |
| FIGURA 5 DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN, 5A) FORMACIÓN DE $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ , Y, 5B)<br>FORMACIÓN DE $CaCO_3$ , 5C) FORMACIÓN DE $CaSO_4$ ..... | 31 |
| FIGURA 6 MODIFICACIÓN DE ZEOLITA CLINOPTILOLITA.....   | 32 |
| FIGURA 7 MODIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ZEOLITA CLINOPTILOLITA.....   | 33 |
| FIGURA 8 COLECTOR SOLAR EMPLEADO EN LOS TRATAMIENTOS POR FOTÓLISIS Y FENTON<br>HETEROGÉNEO SOLAR. ....                                     | 34 |
| FIGURA 9 TRATAMIENTO FENTON HETEROGÉNEO SOLAR, DISEÑO EXPERIMENTAL.....  | 36 |

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue efectuar el tratamiento por precipitación química, fotólisis, Fenton heterogéneo solar y el acoplamiento del tratamiento fotólisis-Fenton heterogéneo solar de residuos provenientes del rastro municipal de Joquicingo. Este rastro descarga la mezcla de agua residual y residuos de la matanza con alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) lo que genera contaminación al medio ambiente y a la comunidad.

El tratamiento por precipitación química se llevó a cabo mediante la síntesis de acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ), a partir de cascarón de huevo de gallina. La síntesis de este compuesto, se realizó de cinco formas diferentes, 1) ( $\text{CaAc1}$ ) a partir del ácido acético ( $\text{HAc}$ ) y cascarón de huevo de gallina, 2) ( $\text{CaAc2}$ ) a partir de óxido de calcio comercial ( $\text{CaO}$ , cal viva) y  $\text{HAc}$ , 3) ( $\text{CaAc3}$ ) con una mezcla de cascarón y óxido de calcio comercial en relación 1:1 y  $\text{HAc}$ , 4) ( $\text{CaAc4}$ ) con una mezcla de cascarón y óxido de calcio comercial en relación 1:2 y  $\text{HAc}$  y finalmente 5) ( $\text{CaAc5}$ ) con óxido de calcio proveniente de la calcinación del cascarón y  $\text{HAc}$ . El  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  se utilizó como agente precipitante principalmente de oxianiones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ), como yeso, hidroxiapatita y carbonato de calcio.

En una primera etapa se llevó a cabo el tratamiento fisicoquímico en medio básico (pH 12), utilizando cada uno de los 5 acetatos sintetizados. Los acetatos  $\text{CaAc1}$  y  $\text{CaAc2}$  removieron 35.37% y 44.1% de DQO respectivamente. El  $\text{CaAc1}$  a pH 12 remueve el 64.7% y 40.5% de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  respectivamente, sin embargo, la alcalinidad como mg/L  $\text{CaCO}_3$  se incrementó debido a la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En la segunda etapa se realizó el tratamiento fisicoquímico en medio ácido, a pH 4 utilizando  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HAc}$  de forma independiente y utilizando sólo el  $\text{CaAc1}$ . El tratamiento a pH ácido remueve 26.4% y 22.29% de DQO utilizando  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  respectivamente, sin embargo, al utilizar  $\text{HAc}$ , la DQO se incrementa al tratarse de un ácido orgánico. Los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  se incrementaron a ese pH en relación con el valor inicial, debido a que los organofosfatos presentes en la materia orgánica y en la sangre se disuelven y no precipitan. La remoción de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  empleando  $\text{CaAc1}$  a pH 4 alcanza valores de 53.62% y 62.86% utilizando  $\text{HAc}$  y  $\text{HCl}$  respectivamente. Se llevó a cabo el estudio cinético en función de la DQO, y se ajustó al modelo de segundo orden, con  $R^2$  de 0.9557 y  $k = 5 \times 10^{-6} \text{ l}/(\text{mg/L}) \cdot \text{h}$  para el  $\text{CaAc1}$ .

Los resultados generados en esta investigación se han incluido en el artículo que lleva por nombre "Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell", el cual ha sido publicado en la revista "Journal of



Environmental Science and Health, Part A” editorial Taylor & Francis, con un factor de impacto de 1.56, la revista esta indexada en Journal Citation Reports y de acuerdo Scimago Journal & Country Rank (SJR) pertenece al cuartil Q2.

En el tratamiento por fotólisis y el sistema acoplado de fotólisis–Fenton heterogéneo solar, se utilizó la zeolita clinoptilolita como material soporte la cual fue modificada usando una celda electroquímica con ánodos de sacrificio (Fe, Cu y Fe-Cu), los materiales obtenidos se emplearon como catalizadores. La muestra fue pretratada por fotólisis a 6 diferentes valores de pH (4.5, 5.0, 6.4, 7.4, 8.5 y 9.0), el tratamiento solar Fenton se llevó a cabo a pH 2.8 y 6.4 utilizando un colector solar en ambos casos. La concentración óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 0.195 M.

Los residuos del rastro municipal presentaron la composición: DQO 20240 mg/L, COT de 2714 mg/L, color 13275 U Pt-Co, pH 7.96. El tratamiento acoplado empleando el pretratamiento fotólisis a pH 6.4 sin adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el tratamiento Fenton heterogéneo solar a pH 6.4 usando zeolita ZCu-Cu presentó la mejor sinergia, este tratamiento remueve el 92.35% de DQO, 99.98% de color y un 66.21% de COT, los resultados fueron incluidos en el manuscrito “Characteristics of Slaughterhouse Wastes and Photocoagulation Pretreatment Coupled to a Solar Photo-Fenton Process”. El cual se encuentra en revisión por la revista "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry" editorial Elsevier, con un factor de impacto de 3.261, la revista esta indexada en Journal Citation Reports y de acuerdo Scimago Journal & Country Rank (SJR) pertenece al cuartil Q1.

El análisis por IR mostró que en los diferentes tratamientos ocurre el rompimiento de enlaces característicos del grupo pirrol presentes en la hemoglobina y la descarboxilación de compuestos orgánicos presentes en la muestra. El análisis realizado por espectroscopia de fluorescencia indicó que las proteínas de la hemoglobina disminuyen con el tratamiento por fotólisis y el sistema acoplado, sin embargo, que las sustancias húmicas permanecen después de los tratamientos.

Las alternativas estudiadas para el tratamiento del agua residual y residuos de rastro municipal son novedosas, eficientes y seguras. El uso del cascarón de huevo de gallina y de energías renovables hace que los sistemas sean sustentables.

## ABSTRACT

The objective of this work was to carry out the treatment by chemical precipitation, photolysis, Solar heterogeneous Fenton and the coupled treatment, photolysis - solar Fenton heterogeneous, of waste and wastewater from the municipal slaughterhouse of Joquicingo, State of Mexico. This slaughterhouse unloads the mixture of wastewater with high Chemical Oxygen Demand (COD) which generates contamination to the environment and the community.

The treatment by chemical precipitation was carried out by the synthesis of calcium acetate ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ), from chicken eggshell. The synthesis of this compound was carried out in five different ways, 1) ( $\text{CaAc1}$ ) from acetic acid ( $\text{HAc}$ ) and chicken eggshell, 2) ( $\text{CaAc2}$ ) from commercial calcium oxide (quicklime) and  $\text{HAc}$ , 3) ( $\text{CaAc3}$ ) with a mixture of eggshell and commercial calcium oxide in a ratio of 1: 1 and  $\text{HAc}$ , 4) ( $\text{CaAc4}$ ) with a mixture of eggshell and commercial calcium oxide in a ratio of 1: 2 and  $\text{HAc}$  and finally 5) ( $\text{CaAc5}$ ) with calcium oxide coming from the calcination of the eggshell and  $\text{HAc}$ . The  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  was used as a precipitating agent mainly of oxyanions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ), as gypsum, hydroxyapatite and calcium carbonate.

In a first stage the physicochemical treatment was carried out in basic medium (pH 12), using each one of the synthesized acetates. The acetates  $\text{CaAc1}$  and  $\text{CaAc2}$  removed 35.37% and 44.1% of COD respectively.  $\text{CaAc1}$  at pH 12 removes 64.7% and 40.5% of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  respectively, however, the alkalinity as mg/L  $\text{CaCO}_3$  increased due to the addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

In the second stage, the physicochemical treatment was carried out in acidic medium, at pH 4 using  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HAc}$  independently and using only the  $\text{CaAc1}$ . The treatment at acid pH removes 26.4% and 22.29% of COD using  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  respectively, however, when using  $\text{HAc}$ , the COD increases because it is an organic acid. The  $\text{PO}_4^{3-}$  ions increased at that pH in relation to the initial value, because the organophosphates present in organic matter and in the blood were dissolved and phosphates do not precipitate. The removal of the  $\text{SO}_4^{2-}$  ions using  $\text{CaAc1}$  at pH 4 reaches values of 53.62% and 62.86% using  $\text{HAc}$  and  $\text{HCl}$ , respectively. The kinetic study was carried out according to the COD, and it was adjusted to the second order model, with an  $R^2$  of 0.9557 and  $k = 5 \times 10^{-6} \text{ l}/(\text{mg/L}) \cdot \text{h}$  for  $\text{CaAc1}$ .

The results of this research have been included in the article “Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell”, published in the “Journal of Environmental Science and Health, Part A” editorial Taylor & Francis, with an impact factor of 1.56, the journal is indexed in Journal Citation Reports and according to Scimago Journal & Country Rank (SJR) belongs to the Q2 quartile.

The treatment by photolysis and the coupled system of photolysis-solar heterogeneous Fenton, used clinoptilolite zeolite as support material which was modified using an electrochemical cell with sacrificial anodes (Fe, Cu and Fe-Cu), the obtained materials were used as catalysts. The sample was pretreated by photolysis at 6 different pH values (4.5, 5.0, 6.4, 7.4, 8.5 and 9.0), the solar Fenton treatment was carried out at pH 2.8 and 6.4 using a solar collector in both cases. The optimum concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 0.195 M.

The waste from the municipal slaughterhouse presented the following composition: COD 20240 mg/L, COT 2714 mg/L, color 13275 U Pt-Co, pH 7.96. The coupled treatment using the photolysis pretreatment at pH 6.4 without the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the solar heterogeneous Fenton treatment at pH 6.4 using zeolite ZCu-Cu presented the best synergy. This treatment removes 92.35% of COD, 99.98% of color and 66.21% of TOC, the results were included in the manuscript “Characteristics of Slaughterhouse Wastes and Photocoagulation Pretreatment Coupled to a Solar Photo-Fenton Process”. Which was sent to the "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry" editorial El Sevier, with an impact factor of 3,261, the journal is indexed in Journal Citation Reports and according to Scimago Journal & Country Rank (SJR) belongs to the Q1 quartile.

The analysis by IR showed that in the different treatments the breakage of characteristic bonds of the pyrrole group present in the hemoglobin occurs and the decarboxylation of organic compounds present in the sample. The analysis performed by fluorescence spectroscopy indicated that the proteins of the hemoglobin decrease with the treatment by photolysis and the coupled system, however, the humic substances remain after the treatments.

The alternatives studied for the treatment of wastewater and municipal trace waste are novel, efficient and safe. The use of chicken eggshells and renewable energies make the systems sustainable.

## INTRODUCCIÓN

La industria cárnica presenta un papel de suma importancia en la economía nacional, aporta un 20% del producto interno bruto que se genera en México (SAGARPA, 2015). Datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), indican que en el país hay más de 881 rastros, siendo el Estado de México uno de los principales consumidores de carne a nivel nacional con el 56.3%, (INEGI, 2014). En consecuencia, el Estado de México es uno de los estados con mayor generación de este tipo de agua residual, debido a que las industrias que se encuentran en el estado descargan sus efluentes a cuerpos naturales como ríos y lagos, o bien a redes de aguas residuales municipales sin un tratamiento previo dando lugar a un efecto altamente contaminante (Kundu et al., 2013).

En la actualidad la descarga de agua residual es una problemática que ha incrementado debido a la inadecuada recolección de residuos y a la creciente demanda de carne en canal, lo que genera malos olores, putrefacción, gases de efecto invernadero, enfermedades como el cólera, salmonelosis y hepatitis E (Boxman et al., 2017; Corbellini et al., 2016), encefalopatía espongiforme bovina (Ortner et al., 2014), en seres humanos la enfermedad de Creutzfeld-Jacob (Ware y Power, 2016), síndrome del niño azul (Kundu et al., 2016) y brucelosis (Khalili et al., 2012).

Para contrarrestar la problemática que genera este tipo de aguas residuales, la presente investigación propuso dos diferentes tratamientos los cuales son sustentables, eficientes y económicos.

El primero se hizo uso de cascarón de huevo de gallina para sintetizar acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ), el cual se empleó como precipitante de iones ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ), con el uso de este precipitante se suprimió el uso de precipitantes químicos los cuales son costosos y tóxicos en altas concentraciones.

El segundo se empleó un colector solar como dispositivo para llevar a cabo el pretratamiento por fotólisis a pH 6.4, este pretratamiento fue acoplado al proceso Fenton heterogéneo solar, el cual utilizó zeolita clinoptilolita modificada electroquímicamente con Fe, Cu y una mezcla de Fe-Cu.

El capítulo 1 muestra los antecedentes correspondientes a la problemática de la descarga de agua residual y residuos de rastro municipal sin tratar. Se incluyen los principales antecedentes correspondientes al tratamiento de aguas residuales (biológicos, fisicoquímicos y de oxidación avanzada), así como, la importancia del uso del cascarón de huevo de gallina. Se presenta análisis termodinámico correspondiente a la síntesis del acetato de calcio.

El capítulo 2 y 3 muestran la justificación científica y contextual de la presente investigación, así como la hipótesis y los objetivos generales y particulares a alcanzados. El capítulo 4 describe la metodología realizada durante la investigación, partiendo de la síntesis de acetato de calcio y descripción de la forma en cómo se modificó electroquímicamente la zeolita clinoptilolita, la caracterización del agua residual y residuos del rastro, se detalla y residuos del rastro, considerando la toma de muestras. Se detallan el tratamiento de agua residual por precipitación química, fotólisis, Fenton heterogéneo solar usando zeolita modificada.

El capítulo 5 presenta los resultados obtenidos en los dos artículos científicos, el primero donde se publicó el tratamiento por precipitación química empleando acetato de calcio sintetizado a partir del cascarón de huevo de gallina. El segundo el cual se encuentra en revisión, muestra el tratamiento por fotólisis acoplado al proceso Fenton heterogéneo solar en Bach.

El capítulo 6 presenta la discusión general del trabajo y las conclusiones, el capítulo 7 contiene los anexos correspondientes en particular límites máximos permisibles de descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, a los cálculos empleados para especies ácidas y alcalinas, en la síntesis de acetato de calcio y finalmente el capítulo 8 muestra los productos obtenidos.

## **CAPÍTULO I**

### **ANTECEDENTES**

#### **1.1 Características fisicoquímicas del agua residual de rastro municipal**

Un rastro municipal es un lugar dedicado a la matanza de ganado bovino, ovino, caprino y porcino. Aproximadamente el 88% de toda la faena anual de aves se realiza en centros categorizados como de bajo o medio riesgo sanitario, independientemente del volumen de matanza. Un promedio del 18% de la faena anual de bovinos, ovinos, caprinos y porcinos, se efectúa en establecimientos con riesgo sanitario alto o muy alto (Signorini et al., 2006).

Si se considera que la producción mundial de carne se duplicó en las últimas tres décadas, se puede inferir que el agua residual y los residuos a tratar se incrementaron. La industria cárnica utiliza el 24% del total de agua dulce consumida por la industria de alimentos y bebidas y hasta un 29% de la consumida por el sector agrícola en el mundo (Bustillo-Lecompte y Mehrvar, 2015); esto la convierte en un generador importante de aguas residuales (Kundu et al., 2013).

Este tipo de agua contiene materia orgánica como sangre (hemoglobina), grasas, proteínas, estiércol, pelo, carne, huesos, vísceras y detergentes (Melo et al., 2008; Arslan y Veli, 2012; Asselin et al., 2008), así como iones inorgánicos, microorganismos patógenos y desinfectantes utilizados en las actividades de limpieza (Bustillo-Lecompte y Mehrvar, 2015).

Se ha observado un incremento en las concentraciones de nitrógeno y fósforo que pueden conducir a la eutrofización en el agua (Kundu et al., 2013; Zhou et al., 2017). La presencia de drogas ilícitas con las que se alimentan y crían a los animales, por ejemplo: clenbuterol, diazepam, tetraciclinas y sulfonamidas (Shao et al., 2009; Bustillo-Lecompte y Mehrvar, 2015; Carvalho; 2013), todos estos desechos aumentan la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) del agua (Bustillo-Lecompte y Mehrvar, 2015).

Blazy et al. (2014 y 2015) identificó 9 compuestos en este tipo de descargas: sulfuro de hidrógeno, trimetilamina, amoníaco, 2-pentanona, 1-propanol-2-metilo, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, trisulfuro de dimetilo y acetofenona, los cuales son los causantes del desagradable olor del efluente (Blazy et al., 2014; Blazy et al., 2015). Una alta concentración de lípidos conduce a la formación de espuma dando un mal aspecto al agua (Ortner et al., 2014; Borowski y Kubacki, 2015).

La Tabla 1, muestra los resultados de las caracterizaciones reportadas por Bustillo-Lecompte y Mehrvar (2015) de efluentes de 128 establecimientos en Ontario Canadá.

Tabla 1 Caracterización fisicoquímica de agua residual de rastro municipal.

| <b>PARÁMETRO</b>   | <b>INTERVALO</b> | <b>PROMEDIO</b> |
|--|------------------|-----------------|
| Demanda Química de Oxígeno (DQO) (mg/L)                  | 500-15900        | 4221            |
| Carbono Orgánico Total (COT) (mg/L)                      | 70-1200          | 546             |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) (mg/L) | 150-4635         | 1209            |
| Sólidos Suspendidos Totales (SST) (mg/L)                 | 270-6400         | 1164            |
| Nitrógeno total (mg/L)                                   | 50-841           | 427             |
| pH   | 4.90-8.10        | 6.95            |
| Fósforo total (mg/L)                                     | 25-200           | 50              |
| Color unidades Pt Co                                     | 175-400          | 290             |

La calidad del agua proveniente de un rastro depende significativamente de la eficiencia en la recolección de sangre, incluso con el manejo correcto durante el procesamiento de la carne, 2.0 y 0.5 litros de sangre es vertida a los efluentes por cada bovino y porcino, respectivamente (de Sena et al., 2009). Este subproducto se ha tratado por diferentes técnicas como el secado y la incineración (da Costa Ores et al., 2012). Sin embargo, sigue siendo un problema en dicho sector por la falta de cumplimiento a las normas sanitarias en materia de recolección de sangre (NOM-194-SSA1-2004), la cual establece que la sangre debe estar aislada del drenaje municipal, cuando esta se recolecte para consumo humano se debe evitar que se contamine con heces, orina o cualquier otra secreción del animal, en el caso de que la sangre no se procese en la misma planta, debe depositarse para su proceso en recipientes limpios y en caso de almacenarse, mantenerse en refrigeración.

Por estos motivos es evidente considerar la implementación de un tratamiento adecuado a este tipo de residuos, debido a que son ricos en nutrientes especies de nitrógeno y fósforo, en contaminantes orgánicos, los cuales lejos de ser una problemática se pueden reaprovechar y obtener grandes beneficios. Se pueden utilizar en la producción de biogás y fertilizantes naturales debido a que hay reportes de que son seguros de utilizar, además de que son útiles en la producción de energía eléctrica (Jensen et al., 2014; Rodríguez-Abalde et al., 2017; Bugallo et al., 2014), incluso se podrían emplear

en la captura de CO<sub>2</sub> aislando proteínas provenientes de la sangre (da Costa Ores et al., 2012). Es necesario crear acciones que permitan hacer uso adecuado de cada residuo que se genera, debido a que estos en un futuro se convertirán en nuevas e innovadoras fuentes de empleo.

## **1.2 Normatividad**

Las normas y reglamentos que rigen la industria cárnica varían significativamente en el mundo, en México en particular las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) son las encargadas de regular las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales como se indica en el anexo 1.

La NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residual en aguas y bienes nacionales. La NOM-002-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

La NOM-003-SEMARNAT-1997 establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público. La NOM-004-SEMARNAT-2002 está enfocada a la protección ambiental de lodos y biosólidos específicamente indicando los límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

La NOM-194-SSA1-2004 especifica los productos y servicios sanitarios en los establecimientos dedicados al sacrificio y faenado de animales para abasto, almacenamiento, transporte y expendio.

### **1.3 Tratamiento de aguas residuales**

La tabla 2 muestra la clasificación de los métodos de tratamiento en función del contaminante a tratar (Metcalf y Eddy 2003).



Tabla 2 Clasificación de los métodos de tratamiento en función del contaminante a tratar.

| <b>CONTAMINANTE</b>            | <b>SISTEMA DE TRATAMIENTO</b>   |
|--------------------------------|---|
| Sólidos en suspensión          | Sedimentación, desbaste y flotación   |
| Materia orgánica biodegradable | Fangos activados, filtros percoladores, discos biológicos   |
| Patógenos                      | Cloración y ozonización   |
| Nitrógeno                      | Sistemas de cultivo-suspendido con nitrificación y desnitrificación, sistema de película fija con nitrificación y desnitrificación e intercambio iónico |
| Fósforo                        | Coagulación y sedimentación con cal, eliminación biológica  |
| Materia orgánica refractaria   | Adsorción en carbón y oxidación química   |
| Metales pesados                | Intercambio iónico y precipitación química  |
| Sólidos inorgánicos disueltos  | Intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis y precipitación  |

Existen varios estudios que reportan el tratamiento de agua residual de la industria cárnica entre los que destacan los sistemas biológicos, cultivo de microalgas-bacterias (Hernández et al., 2016) coagulación-floculación (Aguilar et al., 2003; Piazza et al., 2011), electrocoagulación (Asselin et al., 2008) adsorción con zeolitas (Arslan y Veli, 2012). Hay evidencias en investigaciones que han utilizado procesos avanzados de oxidación como el proceso Fenton UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Bustillo-Lecompte, eta al., 2016).

La tabla 3 muestra diferentes tratamientos utilizados en el agua residual de rastros municipales.

Tabla 3 Tratamientos de agua residual provenientes de rastros municipales

|  | AUTOR                            | CARACTERÍSTICAS GENERALES  | CONCLUSIONES   |
|--|----------------------------------|--|--|
| <b>Biológico</b>   | (Hernández et al., 2016)         | Sistema de microalgas-bacterias, en la producción de biodiesel y metano.   | DQO=86%, el *TRH se redujo de 15 a 10 días, CH <sub>4</sub> producido 195 mL CH <sub>4</sub> /g *SST adicionados.  |
| <b>Coagulación-floculación</b>   | (Aguilar et al., 2003)           | Uso de Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> como coagulante, mientras que la sílice activada, alcohol de polivinilo y poliacrilamida aniónica (PAM) como floculantes. | Al utilizar Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> como coagulante se obtuvo una remoción de partículas con una eficiencia del 87%.<br>La sílice activada como floculante disminuye la eficiencia del 87% a 78%, con el alcohol de polivinilo y PAM, la eficiencia aumenta de un 87% a un 93% y 99%, respectivamente. |
| <b>Electrocoagulación</b>  | (Asselin et al., 2008)           | Electrocoagulación en un sistema de configuración bipolar y monopolar, se utilizó acero y Al como electrodos.  | El mayor rendimiento usando electrodos de acero, intensidad de corriente de 0.3 A, a 90 min de tratamiento. DQO= 86 ± 1%, su costo es de 0.71 USD \$ por metro cúbico.   |
| <b>Oxidación avanzada</b>  | (Páramo-Vargas, et al., 2015)    | Oxidación electroquímica bajo control galvanostático, Ti-RuO <sub>2</sub> /*FC, Ti-PdPt*Ox/FC y *DDB/FC a densidad de corriente constante.                                       | El rendimiento en función a la DQO fue de 83.5%, 77.9% y 74.3%, respectivamente a un pH de 3.5 y una concentración de 41.9 mg/L de Fe <sup>2+</sup> .  |
|  | (Bustillo-Lecompte et al., 2016) | Foto-reactor continuo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , se evaluó la concentración del oxidante, la intensidad de la fuente de luz, *TRH y pH.                                  | La remoción del COT fue del 81%, se concluyó que la caracterización de estos sistemas requiere de un diseño experimental multivariable.  |
|  | (Páramo-Vargas, et al., 2016)    | Comparación de tres tratamientos Fotoelectro-Fenton, Foto-Fenton solar, y Fenton/ Foto-Fenton solar, se utilizó un colector parabólico.  | El rendimiento de la DQO del 92 al 95 %, empleando los diferentes tratamientos. El uso de la radiación UV genera una mayor disponibilidad del *OH y regeneración del Fe <sup>2+</sup> .  |
| <b>Adsorción</b>   | (Arslan y Veli, 2012)            | Temperatura óptima 23°C, velocidad de agitación de 150 rpm, pH 7, cantidad de zeolita 0.5 g / 100mL y tiempo de agitación 30 min.  | La zeolita 13X es la que presenta mayor eficiencia en la eliminación de iones NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .   |
| (*) Tiempo de Retención Hidráulico (TRH), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Filtro de Carbono (FC), Diamante Dopado con Boro (DDB), Oxidación (Ox). |                                  |  |  |

### **1.3.1 Tratamientos biológicos**

Se dividen en sistemas anaerobios y aerobios, los sistemas aerobios son más comúnmente utilizados, este tipo de procesos presentan una degradación parcial de los contaminantes biodegradables. La persistencia de compuestos tóxicos y orgánicos no biodegradables hacen que el tratamiento biológico por sí solo sea insuficiente (Esteves et al., 2016; Singh et al., 2016). Los sistemas aeróbicos requieren gran espacio, mantenimiento, manejo y energía para la oxigenación celular. El tratamiento es a menudo lento debido a la acumulación de sólidos suspendidos en el reactor, por lo tanto, conduce a una reducción en la eficiencia del proceso (Ahmadian et al., 2012; Davarnejad y Nasiri, 2017).

### **1.3.2 Tratamientos fisicoquímicos**

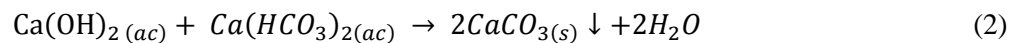
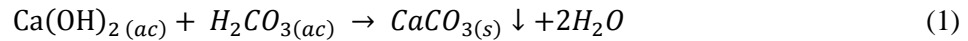
Tienen como finalidad hacer una separación de materia, adicionando productos químicos que alteran el estado físico de las sustancias y pueda generar una disminución de carga inorgánica y orgánica (Metcalf y Eddy 2003). Estos métodos son eficaces en remover materia inorgánica, disminuyen la concentración de iones, así como materia suspendida y coloidal con la finalidad de hacer más eficiente la degradación de sustancias persistentes y/o poco biodegradables (Zhou et al., 2017), en general la precipitación es utilizada en la eliminación de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y sólidos suspendidos.

#### **1.3.2.1 Precipitación química**

La precipitación química se genera al adicionar productos químicos, tiene como propósito alterar el estado físico de los sólidos disueltos y en suspensión y facilitar su eliminación por sedimentación. Los productos químicos más utilizados en el tratamiento de agua residual son los siguientes: sulfato de alúmina, sulfato de hierro, cal, cloruro férrico y sulfato férrico. Estudios recientes analizaron la posibilidad de realizar la precipitación en aguas residuales de rastros municipales, haciendo uso de carbonato de calcio, sulfato de calcio y fosfato de calcio como precursores para iniciar un tratamiento por precipitación a un pH alcalino en particular a pH de 10, concluyen que el grado de clarificación obtenido depende de la cantidad de productos químicos utilizados y del cuidado con que se controle el proceso (Sanciolo et al., 2012; Barat et al., 2008).

La precipitación química permite obtener un efluente limpio, sustancialmente exento de materia en suspensión o en estado coloidal, con este tratamiento se elimina del 80 al 90% de materia total suspendida, de 40 a 70% de DBO<sub>5</sub> y de 80 a 90% de bacterias (Metcalf y Eddy 2003).

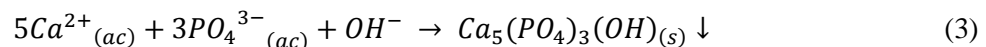
Cuando se añade cal como precipitante los principios de la clarificación se pueden explicar mediante las ecuaciones 1 y 2.



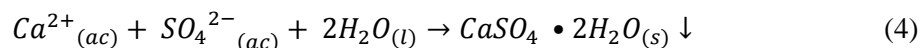
Por consiguiente, se debe añadir la cantidad suficiente de cal para combinarse con todo el anhídrido carbónico libre y con el ácido carbónico (anhídrido carbónico semicombinado o bicarbonatos), para producir carbonato de calcio el cual actúa como precipitante, sin embargo, se debe considerar la opción de neutralizar el agua residual antes de adicionar la cal u otro precipitante químico cuando haya un mayor aporte de ácidos minerales o sales ácidas (Metcalf y Eddy 2003).

La presencia de iones PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> han originado el crecimiento de algas, las cuales, consumen gran cantidad de oxígeno y al mismo tiempo bloquean los rayos de sol alterando los ecosistemas, esta alteración se conoce como eutrofización (Kundu et al., 2013; Zhou et al., 2017).

Mañas et al. (2012), propone aislar los PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> de forma sólida utilizando precipitación biológica, la cual se llevó a cabo dentro de los gránulos microbianos los cuales fueron cultivados en un reactor secuencial granular en lotes con la finalidad de obtener un producto valioso como puede ser la hidroxiapatita y la estruvita, de donde se concluye que el pH, fuerza iónica, temperatura y la concentración de iones calcio presente en la muestra repercuten en el proceso de precipitación, considerando que depende de ellos si ocurre o no el fenómeno, la ecuación 3 muestra la generación de hidroxiapatita a partir de iones PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y Ca<sup>2+</sup> (Mañas et al., 2012; Barat et al., 2008)



Aparte de los CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, existe también una gran diversidad de iones presentes en el agua, por ejemplo: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, iones F<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, en particular el ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> representa la forma oxidada más estable del S el cual es soluble en agua. El SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> disuelto puede ser reducido a SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y volatilizado a la atmósfera como H<sub>2</sub>S o precipitado como sales insolubles con Ca (ecuación 4) (Davies et a., 2015).



### 1.3.2.2 Coagulación-Floculación

El tratamiento por coagulación-floculación se puede visualizar de forma conjunta debido a que uno ocurre y subsecuentemente el otro. La coagulación es la desestabilización de materia coloidal, mientras que la floculación lleva a cabo el transporte de las partículas coaguladas para provocar colisiones entre ellas generando flóculos. Los flóculos dan lugar a una aceleración de la sedimentación de contaminantes presentes en la muestra.

Los coagulantes más utilizados son:  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  entre otros, existen además los llamados coadyuvantes de la coagulación, los cuales son principalmente polímeros como la poliacrilamida aniónica (PAM) (de Sena et al., 2009)(Aguilar et al., 2003), estos aumentan la eliminación global de materia orgánica debido a que agregan una mayor cantidad de materia por medio de fuerzas de Van Der Waals. Sin embargo, todos estos productos son químicos los cuales pueden aumentar de precio con el paso del tiempo, por lo que generaría que el tratamiento fuera más costoso.

De Sena y colaboradores (2008) informaron del tratamiento de aguas residuales de matadero por medio de la coagulación utilizando sales férricas, las eficiencias alcanzadas fueron del 75% en función de la DQO. También informaron que el uso de PAM, aumentó sustancialmente la eliminación de DQO y  $DBO_5$  (de Sena et al., 2008).

Piazza et al. (2011), estudiaron el comportamiento de las proteínas presentes en agua de rastro municipal, concluyeron que las proteínas presentan una actividad floculante cuando estas se encuentran por debajo del pH de su punto isoelectrico.

Al-Mutairi (2006) reportó sobre el aumento de la toxicidad en agua de rastro con la adición del polímero-alumbre como coagulante, determinó que la toxicidad incrementa ligeramente añadiendo este tipo de coagulante (100-200 mg/L). Sin embargo, si se excede una concentración de 300-1000 mg/L, se genera agua residual más toxica que el agua cruda.

### 1.3.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) (de Sena et al., 2009). Estos radicales son capaces de oxidar

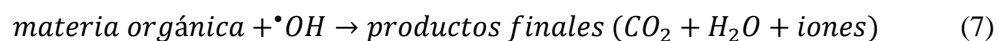
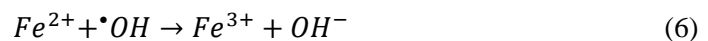
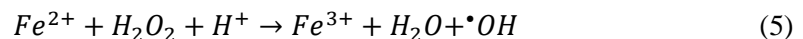
compuestos mediante una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes.

El proceso Fenton pertenece a estos POA, el cual fue descrito por Henry J. Fenton en 1894, quien descubrió que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podía activarse con el ion Fe<sup>2+</sup> para generar radicales •OH (Tezcan Ün et al., 2009). En la actualidad existe una gran diversidad de acoplamientos y vertientes a este proceso. Estos sistemas se consideran multifactoriales debido a la interacción de varios parámetros que incluyen la concentración de compuestos orgánicos, la intensidad de la fuente de luz, la concentración del oxidante, el tiempo de reacción y el valor del pH (Bustillo-Lecompte y Mehrvar, 2016).

Los tratamientos avanzados en combinación con otros tratamientos son adoptados debido a que generan efluentes de mayor calidad. Los POA se utilizan para mejorar la biodegradabilidad de las aguas residuales que contienen sustancias orgánicas no biodegradables de forma que inactivan microorganismos sin añadir productos químicos, evitando la formación de subproductos peligrosos (Bustillo-Lecompte y Mehrvar, 2015).

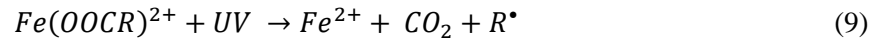
Dentro de estos procesos se encuentra el proceso Fenton clásico ecuación 5, en el que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio ácido (pH de 2.8) reacciona en presencia del ion Fe<sup>2+</sup>, generando radicales libres •OH (Liu et al., 2016), estos radicales generados participan en reacciones de degradación como se indica en las ecuaciones 6 y 7 (Esteves et al., 2016; Tezcan Ün et al., 2009).

El radical •OH se considera el segundo oxidante más fuerte con un potencial de oxidación de 2.8 V sólo después de flúor con 3.03 V. Se comporta como una especie no selectiva, este puede oxidar contaminantes orgánicos presentes en el agua hasta su mineralización completa (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). Existe un inconveniente en el uso de este método, esta desventaja se da porque la reacción genera lodos (hidróxidos de hierro) (Gao et al., 2016), que tiene un costo extra en mano de obra, reactivos y tiempo al final del tratamiento (Esteves et al., 2016)



Otra vertiente a este tipo de procesos es el proceso foto-Fenton el cual hace uso de la radiación UV, la cual actúa como un catalizador, donde el ion Fe<sup>2+</sup> se regenera a partir del ion Fe<sup>3+</sup>. La ecuación 8

muestra cómo se lleva a cabo la fotólisis del  $H_2O_2$  para generar  $\bullet OH$  (Almazán-Sánchez et al., 2016). La radiación contribuye a la liberación de  $Fe^{2+}$  a través de la decarboxilación de complejos orgánicos  $Fe^{3+}$  como lo describe la ecuación 9 donde ( $R\bullet$ ) son los radicales orgánicos, al mismo tiempo los radicales libres  $\bullet OH$  son producidos por fotólisis de  $Fe(OH)^{2+}$  debido a la acción de la radiación UV, como se muestra en la ecuación 10 (Paramo-Vargas et al., 2016).



En general, la aplicación del proceso Fenton y sus vertientes al tratamiento de aguas residuales ha suscitado un gran interés debido a su bajo costo, disminución de la toxicidad, descenso en la producción de lodos, tiempo de reacción corto, fácil manejo, y compatibilidad con el medio ambiente (Davarnejad y Nasiri, 2017). El proceso Fenton, se divide en Fenton homogéneo y heterogéneo, el proceso Fenton homogéneo se caracteriza por llevarse a cabo en una sola fase, mientras que el proceso Fenton heterogéneo está formado por dos o más fases.

Guo et al. (2016) concluyeron que el proceso Fenton heterogéneo presenta ventajas sobre el Fenton homogéneo. El proceso Fenton heterogéneo hace uso de un catalizador fijado en un material soporte como carbón activo, sílice, zeolitas o arcillas, lo cual disminuye la generación de lodos y favorece su reutilización, por ende, reduce los costos al final del tratamiento.

### 1.3.3.1 Fenton homogéneo

El tratamiento Fenton homogéneo hace uso de sales de  $Fe^{2+}$  como catalizadores generando costos bajos en la producción de radicales  $\bullet OH$ , sin embargo, sus eficiencias se ven limitadas por altas concentraciones de Fe en solución, generando lodos lo cual implica un procedimiento extra para la recuperación del catalizador, requiriendo un costo mayor en mano de obra, reactivos y tiempo al final del tratamiento (Esteves et al., 2016).

El desarrollo del tratamiento se efectúa a valores de pH ácidos, lo que requiere de un fuerte acondicionamiento antes y después del procedimiento. Este método ha sido ampliamente utilizado en la degradación de materia orgánica, se manipula para tratar efluentes textiles. Combinado con otros métodos se obtiene una mayor remoción de materia orgánica e inorgánica. Sin embargo, lo que hoy

en día se busca es tener tecnologías más eficientes y de menor costo, que permitan reusar material de desecho para ser utilizado como materia prima (Kavitha et al., 2019; Pandit y Fulekar, 2019).

### **1.3.3.2 Fenton heterogéneo**

El proceso Fenton heterogéneo presenta la ventaja de ser un proceso con baja o nula producción de lodos al utilizar el Fe como catalizador fijado en un material soporte, esta variante permite al tratamiento Fenton regenerar el catalizador y por lo tanto promover su reutilización durante varios ciclos (Almazán-Sánchez et al., 2016). En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales soporte o la modificación química de materiales naturales es importante, debido a que son baratos y de fácil disponibilidad, lo cual permite tener materiales económicos y reutilizables.

El uso del tratamiento Fenton heterogéneo brinda la posibilidad de trabajar a valores de pH más amplios y la facilidad de reutilizar el Fe presente en el catalizador, los catalizadores más utilizados son: las zeolitas sintéticas, la arcilla y el carbón activado, sin embargo, distintas investigaciones han empleado zeolitas naturales debido a que estas son abundantes en diversas partes del mundo y por tales motivos son económicas y accesibles. En catálisis heterogénea, el Fe es estabilizado dentro de la estructura del catalizador y puede producir efectivamente radicales hidroxilo a partir de la excitación de  $H_2O_2$  sin precipitar a hidróxido de hierro (Gonzalez-Olmos et al., 2012; Zhu et al., 2019).

## **1.4 Importancia del uso del cascarón de huevo de gallina**

Cada día se producen toneladas de residuos procedentes de la alimentación, entre ellos se encuentra el cascarón de huevo el cual está compuesto de  $CaCO_3$  aproximadamente 95% en forma de calcita y alrededor de 3.5% de proteínas, proteoglicanos y glicoproteínas (Guru y Dash, 2014; Nasrollahzadeh et al., 2016). El cascarón es una fuente natural y económica de CaO (Karoshi et al., 2015), para obtener el CaO se debe calcinar el cascarón a temperatura de 1050°C por 3.5 h (Tan et al., 2015). Diversas investigaciones han revelado la utilidad de este residuo, empleándolo como catalizador heterogéneo en la transesterificación de aceites en la producción de biodiesel (Tan et al., 2015), adicionalmente el cascarón se ha utilizado como adsorbente en la eliminación de metales, colorantes y plaguicidas presentes en agua residual (Pettinato et al., 2015).



Este residuo posee estabilidad térmica, su estructura es altamente ordenada, consta de cinco capas diferentes, la figura 1 muestra el diagrama esquemático de las cinco capas estructurales que posee, la capa de empalizada posee la mayor porción de calcio.

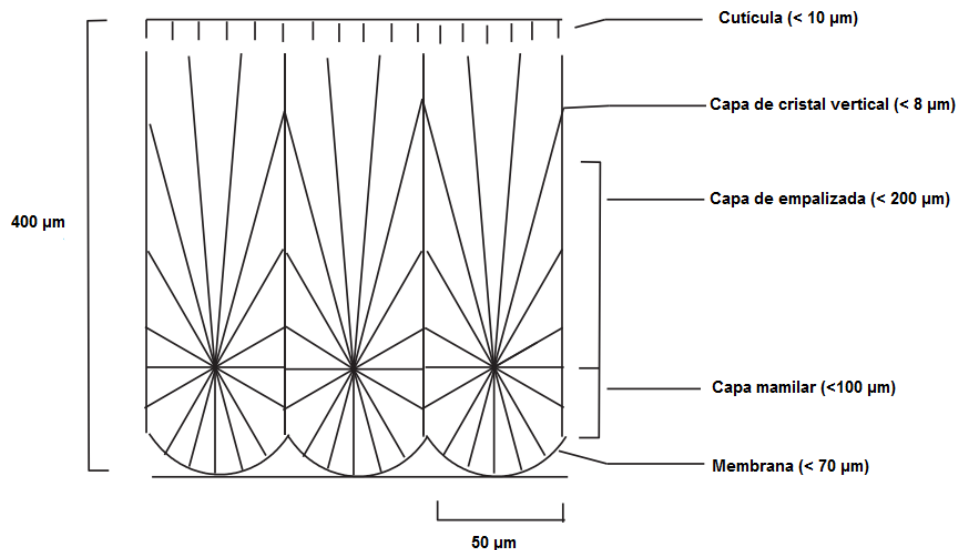


Figura 1 Diagrama esquemático de las cinco capas del cascarón de huevo (Guru y Dash, 2014).

En este trabajo se propuso utilizar el cascarón de huevo para sintetizar acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ) y su aplicación como agente precipitante de materia inorgánica. Se transformó el Ca en forma de calcita o carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que contiene en su composición el cascarón de huevo, a  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ , debido a que en esta forma química se asegura su solubilidad y disponibilidad.

## 1.5 Termodinámica de los procesos químicos

El cálculo de los parámetros termodinámicos para cada reacción química permite conocer el comportamiento de la reacción y saber si la reacción es exotérmica o endotérmica, si es espontánea o no, así como, el nivel de aleatoriedad del sistema.

### 1.5.1 Entalpía

La entalpía (H) es una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema, es decir, la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno. Si la presión en el sistema permanece constante, es posible igualar el cambio de calor con el cambio de entalpía. El cambio en entalpía es denominada entalpía de reacción  $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ , definida como la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos ecuación 12, n es el número de moles.

$$\Delta H^{\circ}_{reacción} = n\Sigma H^{\circ}_F(\text{productos}) - n\Sigma H^{\circ}_F(\text{reactivos}) \quad (12)$$

La entalpía de una reacción puede ser positiva o negativa, según el proceso. Para un proceso endotérmico (el sistema absorbe calor de los alrededores),  $\Delta H$  es positivo ( $\Delta H > 0$ ). Para un proceso exotérmico (el sistema libera calor hacia los alrededores),  $\Delta H$  es negativo ( $\Delta H < 0$ ) (Chang, 2016).

### 1.5.2 Entropía

La entropía es una función de estado (depende sólo del estado del sistema, sin importar cómo se haya alcanzado esa condición) de carácter extensivo (dependen de la masa o del tamaño de un cuerpo). En un sistema aislado, crece en el transcurso de un proceso que se da de forma natural. La determinación de la energía libre de Gibbs de una reacción química permite saber si la reacción ocurre de manera espontánea o no. La entropía describe lo irreversible de los sistemas termodinámicos, describiéndose como una medida del grado de dispersión de la energía en un sistema, a mayor dispersión mayor es la entropía. La entropía estándar de una reacción  $\Delta S^{\circ}_{reacción}$  está dada por la diferencia de las entropías estándar de formación entre productos y reactivos como lo indica la ecuación 13 (Chang, 2016).

$$\Delta S^{\circ}_{reacción} = n\Sigma S^{\circ}_F(\text{productos}) - n\Sigma S^{\circ}_F(\text{reactivos}) \quad (13)$$

### 1.5.3 Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs es el cambio en la energía producido a temperatura y presión constantes, se utiliza a fin de predecir la espontaneidad y el equilibrio en un sistema, los cambios que se realizan se relacionan con la constante de equilibrio de una reacción, en consecuencia, si  $\Delta G^{\circ}_{reacción}$  en una reacción es negativo, la reacción es espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química, si es positivo, la reacción es no espontánea; la reacción es espontánea en la dirección opuesta, si es igual a cero, el sistema está en equilibrio y en consecuencia no hay un cambio neto.

La ecuación 14 determina la energía libre de Gibbs en un sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (14)$$

La tabla 4 resume el posible comportamiento que tendrá la energía libre de Gibbs en relación con la entalpía y la entropía de un sistema.

Tabla 4 Comportamiento de la energía libre de Gibbs en la relación  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (Chang, 2016).

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$  |
|------------|------------|---|
| +          | +          | La reacción se da espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa. |
| +          | -          | $\Delta G$ siempre es positivo. La reacción es espontánea en dirección inversa a todas las temperaturas.                      |
| -          | +          | $\Delta G$ siempre es negativo. La reacción se da espontáneamente a todas las temperaturas.                                   |
| -          | -          | La reacción procede espontáneamente a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la reacción inversa se vuelve espontánea.     |

## 1.6 Fotólisis

La fotólisis genera la ruptura de enlaces químicos a causa de la energía radiante o bien energía simulada con lámparas UV. Se llama fotólisis, fotodisociación o fotodescomposición a la disociación de moléculas por efecto de la luz, y se define como la interacción de uno o más fotones con una molécula objetivo.

Estudios recientes revelan el rompimiento de enlaces químicos empleando lámparas UV, Afzal y colaboradores (2010) emplearon una dosis de radiación UV de 1285 mJ/cm<sup>2</sup> para degradar la anatoxina-a en un 88% y 50% a concentraciones de 0.6 mg/L y 1.8 mg/L de toxina, respectivamente (Afzal, et al., 2010). Terechova et al. (2014), emplearon una lámpara de mercurio para tratar 200 mL de agua proveniente de una lavandería, alimentaron 220 V/36 W, a una frecuencia de 50 Hz, longitud de onda de 253.7 nm, con un tiempo de radiación de 30 min.

Wu y colaboradores (2018), observaron que la irradiación solar transforma parte de la materia orgánica disuelta y forma subproductos capaces de efectuar un tratamiento por desinfección, además

observaron el efecto que tiene la radiación UV sobre la materia orgánica natural que contiene sustancias fúlvicas y húmicas.

La fotólisis del agua se lleva a cabo como lo indica la ecuación 15 (Afzal et al., 2010).



## 1.7 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos (Arslan y Veli, 2012) de estructura tridimensional con microporos regulares con un diámetro menor que 2 nm, que contienen contraiones para compensar la carga negativa introducida por cada átomo de oxígeno (Teutli-Sequeira et al., 2013), éstas se forman en la naturaleza en asociación con la actividad volcánica o se pueden sintetizar en el laboratorio (Montes-Luna et al., 2015).

Las zeolitas han sido ampliamente utilizadas por su superficie específica alta, elevada capacidad de intercambio catiónico y estabilidad mecánica además de ser abundantes y de bajo costo (Zhan et al., 2017), por tal motivo se han utilizado ampliamente en la industria como intercambiadores iónicos en la remoción de iones de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , como agentes de liberación de nutrientes en horticultura, como agentes de control de olor en camas de animales domésticos, acondicionadores del suelo, para eliminar isótopos radiactivos de las corrientes de aguas residuales (Vogt et al., 2015). Se utilizan también como adsorbentes para la eliminación de  $NH_4^+$  (Zhan et al., 2017).

El consumo total de zeolitas sintéticas se estimó en 1.817 millones de toneladas por año, mientras que se producen 3 millones de toneladas de zeolitas naturales cada año (Vogt et al., 2015), por consiguiente, la zeolita es una opción viable de material soporte.

En particular la zeolita clinoptilolita está formada por aluminosilicatos cristalinos, donde su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros con los átomos de Si o Al en el centro, y los átomos de O en los vértices. Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de O originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias como lo muestra la figura 2.

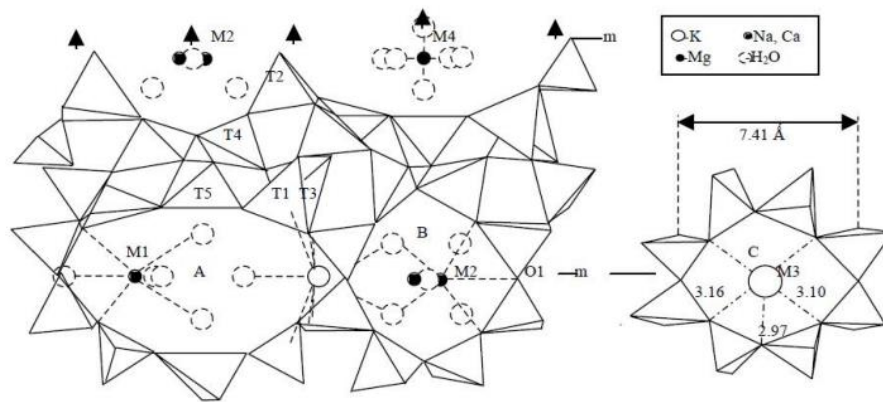


Figura 2 Estructura de la clinoptilolita (Montes-Luna et al., 2015).

La zeolita posee un exceso de carga negativa la cual es neutralizada por los denominados cationes de compensación, tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Zhou et al., 2017). Los cationes de compensación presentes en la estructura de la clinoptilolita pueden ser desplazados o sustituidos fácilmente de acuerdo con su radio iónico y concentración de carga (Teutli-Sequeira et al., 2013). A esto se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC), que está relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica como iones ( $\text{AlO}_4^-$ ) y depende directamente de su composición química. Una alta CIC corresponde a zeolitas con baja relación Si/Al. La CIC es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, la cual pocas veces puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles (Montes-Luna et al., 2015).

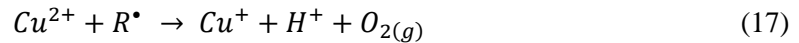
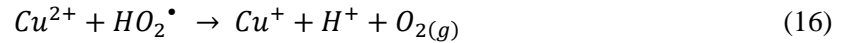
La estructura de la zeolita clinoptilolita cuenta con canales por los cuales se mueven libremente los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , al moverse estos cationes tienden a ocupar ciertos sitios denominados M1, M2, M3 y M4. Los sitios y cationes están localizados y distribuidos de la siguiente manera: M1 está en el canal A, donde los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ ) se ubican en la intersección de los canales A y C; M2 está en el canal B con ( $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ ); M3 está en el canal C en donde hay solamente  $\text{K}^+$  y M4 está en el canal A en donde hay solamente  $\text{Mg}^{2+}$  (figura 2).

### 1.7.1 Materiales modificados para el tratamiento Fenton heterogéneo

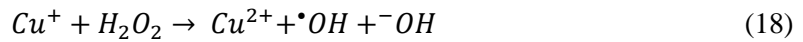
Se ha analizado a los óxidos de metal, arcillas, carbón activado y zeolitas como materiales soporte. Sólo algunos de ellos han mostrado una importante estabilidad y actividad catalítica. En los últimos

años, las zeolitas que contienen Cu se han utilizado para activar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a radicales •OH, aumentando la eficiencia de la degradación de compuestos orgánicos y el intervalo de pH (Singh et al., 2016).

El sistema Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> involucra la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> con radicales hidro-peroxilos (•HO<sub>2</sub>) y/o radicales orgánicos R•, como lo describen las ecuaciones 16 y 17 (Almazán-Sánchez et al., 2016; Brillas et al., 2004).



El Cu<sup>2+</sup> puede ser regenerado por la oxidación de Cu<sup>+</sup> con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como lo indica la reacción de Fenton-Like, ecuación 18 (Garrido-Ramírez et al., 2016).



Singh et al. (2016), reportaron la modificación de diferentes materiales soporte, en particular la zeolita con Cu, se modificó mediante diferentes procesos, por intercambio iónico acuoso en donde se suspendió la zeolita varias veces en solución acuosa de sal de Cu en condiciones específicas, seguido de filtración, lavado, secado durante la noche y la activación a alta temperatura (400 a 800°C), por impregnación húmeda, el soporte sólido es mezclado con un volumen pequeño de solución de sal de metal (por lo general en agua o etanol) y se procede a evaporar al disolvente continuamente para sustituir a los iones metálicos en los poros por las fuerzas capilares (Singh et al., 2016).

Otros estudios revelan que los materiales soporte son factibles de modificar por métodos electroquímicos como lo reporto Almazán-Sánchez et al. (2016), en donde se utilizó una celda electroquímica con electrodos de Fe o Cu, de dimensiones 0.040 m de longitud y 0.024 m de ancho, se colocaron 10 g del material a modificar en una celda electroquímica agregando posteriormente 0.08 L de agua desionizada a una intensidad de corriente de 0.5 A, después de la modificación, el material fue lavado varias veces con agua desionizada y secado a 90°C por 18 h (Almazán-Sánchez et al., 2016), en general los materiales pueden ser modificados por diversos tratamientos químicos, sin embargo los métodos electroquímicos ofrecen más ventajas sobre los tratamientos químicos tradicionales (Teutli-Sequeira et al., 2013).

### 2 JUSTIFICACIÓN CONTEXTUAL Y CIENTÍFICA

Existen más de 881 rastros municipales distribuidos en la República Mexicana, de los cuales la mayoría descargan su agua residual sin tratamiento previo. Estos rastros generan la producción de grandes cantidades de aguas residuales que contienen una gran cantidad de materia orgánica (hemoglobina), grasas, proteínas, estiércol, pelo, carne, huesos, vísceras, iones inorgánicos, microorganismos patógenos, detergentes, desinfectantes, nitrógeno, fósforo. También se ha detectado la presencia de drogas ilícitas como clenbuterol, diazepam, tetraciclinas y sulfonamidas, produciendo el aumento de la DQO y la DBO<sub>5</sub> provocando daños al agua superficial y subterránea y diversas enfermedades al ser humano.

Por tales motivos la eliminación de materia orgánica e inorgánica del agua residual proveniente de rastro municipal es el objeto de estudio de este trabajo, la materia inorgánica al encontrarse disuelta dificulta los procesos de biodegradación. En este trabajo se propone llevar a cabo dos tratamientos; el primero por precipitación química, y el segundo mediante el tratamiento por fotólisis acoplado al tratamiento Fenton heterogéneo solar en Bach, debido a que en investigaciones previas se han utilizado únicamente en sistemas independientes.

En el tratamiento por precipitación se hizo uso de un material de desecho (cascarón de huevo), este se utilizó como materia prima para la síntesis de acetato de calcio, el cual tuvo la función de precipitar la materia inorgánica presente en el agua residual.

El uso del acetato de calcio sintetizado suprimirá el uso de precipitantes y/o coagulantes químicos costosos y tóxicos, generando una aportación al conocimiento científico y tecnológico, con la finalidad de tener métodos de tratamientos de aguas residuales más eficientes y de menor costo, así como utilizar tecnologías limpias las cuales permitan hacer uso de material de desecho.

Para el tratamiento fotólisis-Fenton heterogéneo solar se empleó radiación solar, el uso de tecnologías limpias hacen al sistema sustentable, además el uso de zeolita clinoptilolita como material soporte da un sentido novedoso a la investigación.

### HIPÓTESIS

El tratamiento por precipitación química con acetato de calcio sintetizado a partir del cascarón de huevo de gallina precipita de manera eficiente la materia inorgánica y orgánica de residuos de rastro municipal.

En el tratamiento acoplado fotólisis-Fenton heterogéneo solar, la fotólisis remueve la materia orgánica suspendida y el proceso Fenton heterogéneo solar promueve la oxidación de materia orgánica disuelta hasta su posible mineralización.



## **OBJETIVOS**

### **3.1 General**

Determinar las condiciones óptimas de operación de los sistemas precipitación química y del tratamiento acoplado fotólisis-Fenton heterogéneo solar en el tratamiento de agua residual y residuos provenientes de rastro municipal.

### **3.2 Específicos**

1. Realizar un muestreo compuesto de agua residual y residuos provenientes de un rastro municipal.
2. Caracterizar fisicoquímicamente los residuos antes y después de su tratamiento, de acuerdo con métodos normalizados.
3. Sintetizar y caracterizar acetato de calcio a partir del cascarón de huevo, CaO comercial (cal viva), una mezcla de ellos en relación 1:1 y 1:2; y finalmente con CaO proveniente de la calcinación del cascarón.
4. Efectuar el tratamiento fisicoquímico del agua residual utilizando acetato de calcio previamente sintetizado, considerando como variables de operación: el pH y concentración del precipitante.
5. Caracterizar la zeolita natural y modificada antes y después del tratamiento Fenton heterogéneo solar, por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis elemental (EDS), infrarrojo y difracción de rayos X (DRX) para conocer su estructura y composición.
6. Modificar electroquímicamente la zeolita natural, utilizando electrodos de Fe, Cu y Fe-Cu, variando la densidad de corriente eléctrica.
7. Determinar las condiciones óptimas de operación del tratamiento por fotólisis utilizando un colector solar, a diferentes valores de pH en presencia y ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
8. Determinar las condiciones óptimas de operación del sistema acoplado fotólisis- Fenton heterogéneo solar, utilizando las diferentes zeolitas modificadas, en relación masa (zeolita)/volumen (agua residual), la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH.
9. Cuantificar los lodos del tratamiento por fotólisis.

**METODOLOGÍA**

La figura 3 muestra un esquema general de la metodología realizada en esta investigación, en la que se llevó a cabo el tratamiento empleando dos diferentes formas de remoción de la materia orgánica e inorgánica presente en agua y en residuos del rastro Municipal de Joquicingo, Estado de México, el cual opera todos los días. Este centro de matanza descarga su agua residual a un cuerpo receptor que finalmente se incorpora a un río que llega hasta Cuernavaca Morelos, y en donde se junta con los residuos del alcantarillado municipal.

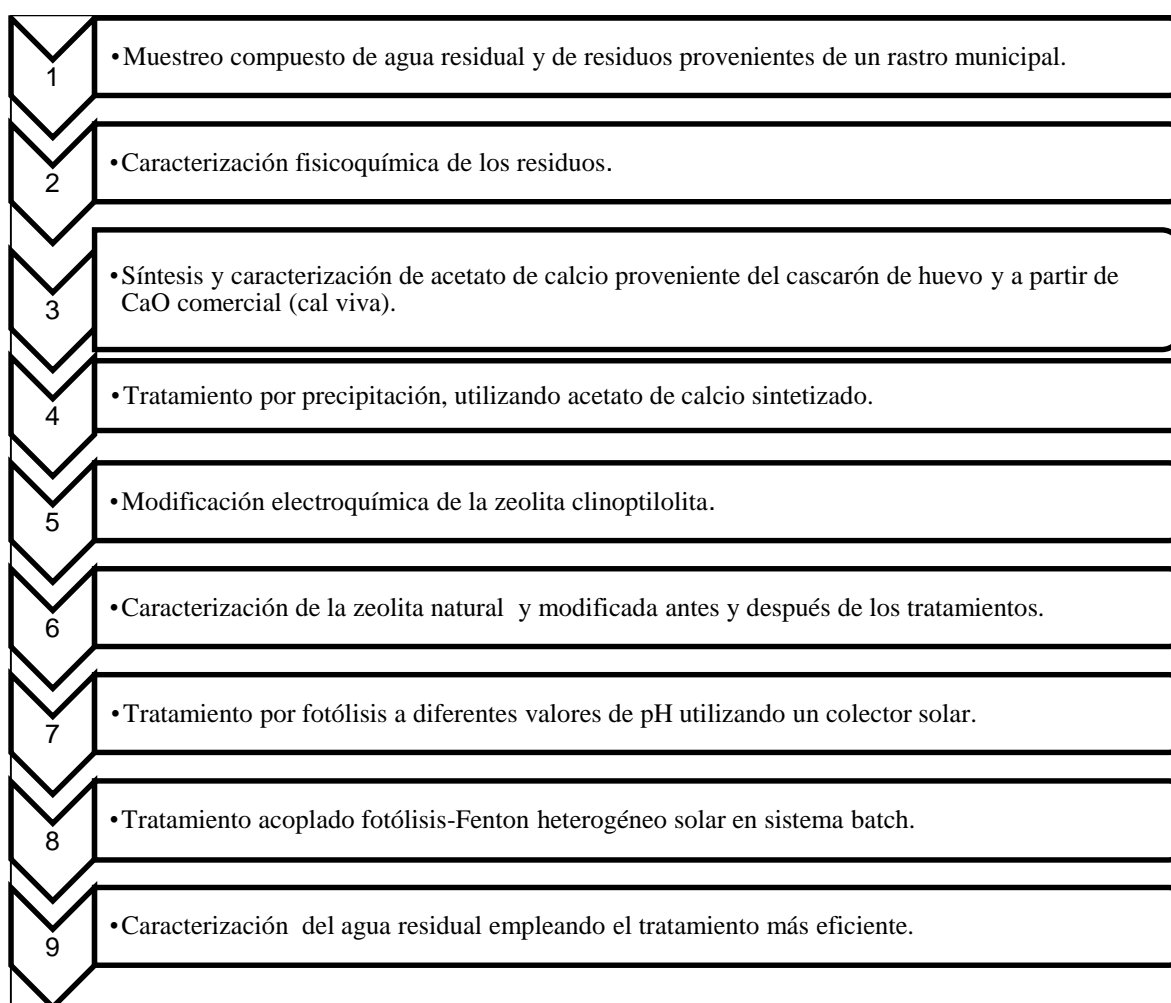


Figura 3 Esquema general de la metodología.

El rastro en estudio es pequeño en comparación con el rastro municipal de Toluca, Estado de México, sin embargo, el rastro de Joquicingo vierte sus residuos a un cuerpo receptor sin ningún tipo de

separación o tratamiento, lo que genera más contaminación en comparación a rastros en los que sí separan los residuos.

La descarga indebida de estos residuos genera comúnmente malos olores y aspecto desagradable debido a que estos son descargados a cuerpos naturales como ríos y lagos.

#### **4.1 Muestreo**

Para realizar el estudio se tomó una muestra compuesta. Se siguió la norma NMX-AA-003-1980, la cual establece los lineamientos generales para la toma de muestras de descarga de agua residual. Bajo la norma NMX-001-SEMARNAT-1996, se establece la cantidad de muestras simples que se deben tomar y a qué intervalo de tiempo, esto se monitorea en referencia a el tiempo en horas que labora el rastro. El volumen de cada muestra simple necesario para tener una muestra compuesta representativa se calculó mediante la ecuación 19.

$$VMSi = VMC * \frac{Qi}{Qt} \quad (19)$$

Donde: VMSi es el volumen de cada una de las muestras simples (i), medido en L, VMC es el volumen de la muestra compuesta necesario para realizar la totalidad de los análisis de laboratorio requeridos, medido en L, Qi es el caudal medido en la descarga en el momento de tomar la muestra simple, L/s y Qt es la  $\Sigma Qi$  hasta Qn, L/s.

#### **4.2 Caracterización del agua residual**

La tabla 5 muestra los parámetros analizados y técnicas utilizadas con base a las normas oficiales mexicanas en la caracterización del agua residual, los productos de limpieza del rastro y el esquilmo que son restos orgánicos productos de la matanza de ganado porcino y vacuno, que contiene sangre, estiércol, despojo, cerdas, pelo, pesuñas, así como restos de carne y grasas.

A partir de la alcalinidad como bicarbonatos y carbonatos se realizó el cálculo de las especies alcalinas presentes y el CO<sub>2</sub> libre en las muestras utilizando las fórmulas propuestas por Detsch (Rodier 1998).

Tabla 5 Parámetros fisicoquímicos y métodos analíticos de caracterización del agua residual.

| PARÁMETROS                        | NORMA/MÉTODO                        |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| <b>CARACTERIZACIÓN FÍSICA</b>     |                                     |
| Sólidos Suspendidos Totales (SST) | NMX-AA-034-SCFI-2015                |
| Turbiedad                         | NMX-AA-038-SCFI-2001                |
| Color                             | NMX-AA-045-SCFI-2001                |
| Conductividad eléctrica           | NMX-AA-093-SCFI-2000                |
| <b>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA</b>    |                                     |
| Nitrógeno amoniacal               | MÉTODO HACH                         |
| Nitritos                          | NMX-AA-154-SCFI-2011                |
| Nitratos                          | MÉTODO HACH                         |
| Fósforo total                     | NMX-AA-029-SCFI-2001                |
| pH                                | NMX-AA-008-SCFI-2011                |
| Alcalinidad total                 | NMX-AA-036-SCFI-2001                |
| Ion hidróxido                     | Ecuación de Detsch, anexo 2         |
| Carbonatos                        | Ecuación de Detsch, anexo 2         |
| Bicarbonatos                      | Ecuación de William-Detsch, anexo 2 |
| CO <sub>2</sub> libre             | Ecuación de William-Detsch, anexo 2 |
| Sulfatos                          | NMX-AA-074-SCFI-1981                |
| Acidez                            | NMX-AA-036-SCFI-2001                |
| Metales Fe, Cu, Na, Ca y Mg       | NMX-AA-051-SCFI-2001                |
| DQO                               | NMX-AA-030-SCFI-2012                |
| COT                               | MÉTODO DE COMBUSTIÓN                |
| DBO <sub>5</sub>                  | NMX-AA-028-SCFI-2001                |
| <b>CARACTERIZACIÓN BIOLÓGICA</b>  |                                     |
| Coliformes fecales                | NMX-AA-042-SCFI-2015                |
| Coliformes totales                | NMX-AA-042-SCFI-2015                |

### 4.3 Síntesis de acetato de calcio

La síntesis de acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ) se realizó de cinco formas diferentes, a partir de ácido acético (HAc) en reacción con el cascarón de huevo de gallina, CaO comercial (cal viva), CaO proveniente de la calcinación del cascarón y una mezcla de cascarón y CaO comercial en relación 1:1 y 1:2. Para llevar a cabo la síntesis de  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  a partir del  $\text{CaCO}_3$  y HAc, se tomó en cuenta el porcentaje de calcita reportado por Guru y Dash (2014) y Nasrollahzadeh et al. (2016) donde se cuantificó que el cascarón de huevo tiene una composición del 92.5-95% de  $\text{CaCO}_3$  y el resto de materia orgánica, mientras que para el caso de CaO comercial, el 90% es de CaO.

### 4.3.1 Diseño experimental en la síntesis de acetato de calcio

La tabla 6 y figura 4 muestran el diseño experimental implementado en la síntesis de  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ , en donde se describe la metodología utilizada para los cinco diferentes procesos llevados a cabo con cascarón de huevo,  $\text{CaO}$  tanto comercial (cal viva), como el obtenido por el proceso de calcinación del cascarón de huevo a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  por 3.5 h, los experimentos se realizaron por triplicado.

La concentración estequiométrica del ácido acético glacial al 99 % (apartado 6.4) adicionado fue dosificado con la finalidad de mantener la temperatura de reacción. Mientras que el análisis termodinámico (apartado 6.3.2) se llevó a cabo con la finalidad de conocer si la reacción es espontánea, no espontánea, exotérmica o endotérmica.

Tabla 6 Descripción del diseño experimental en la síntesis de acetato de calcio

| Abreviación                 | Condiciones   | Reacción   |      |
|-----------------------------|---|--|------|
| <b>Acetato-1</b><br>(CaAc1) | 20 g de $\text{CaCO}_3$ derivado del cascarón   | $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{HAc}_{(l)} \rightarrow \text{Ca}(\text{Ac})_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$                       | (20) |
| <b>Acetato-2</b><br>(CaAc2) | 20 g de $\text{CaO}$ comercial (cal viva)   | $\text{CaO}_{(s)} + 2\text{HAc}_{(l)} \rightarrow \text{Ca}(\text{Ac})_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  | (21) |
| <b>Acetato-3</b><br>(CaAc3) | 20 g de $\text{CaCO}_3$ del cascarón más 20 g de $\text{CaO}$ comercial (cal viva), relación 1:1  | $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{CaO}_{(s)} + 4\text{HAc}_{(l)} \rightarrow 2\text{Ca}(\text{Ac})_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$  | (22) |
| <b>Acetato-4</b><br>(CaAc4) | 20 g de $\text{CaCO}_3$ del cascarón más 40 g de $\text{CaO}$ comercial (cal viva), relación 1:2. | $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{CaO}_{(s)} + 6\text{HAc}_{(l)} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{Ac})_{2(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$ | (23) |
| <b>Acetato-5</b><br>(CaAc5) | 20 g de $\text{CaO}$ proveniente de la calcinación del cascarón.                                  | $\text{CaO}_{(s)} + 2\text{HAc}_{(l)} \rightarrow \text{Ca}(\text{Ac})_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  | (24) |

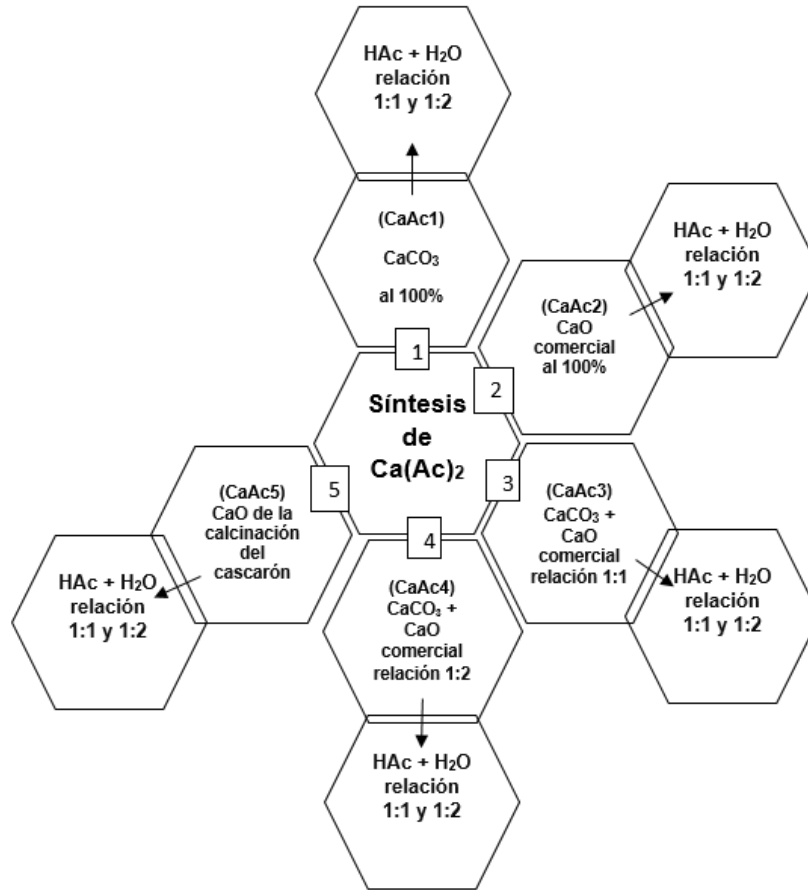


Figura 4 Diseño experimental en la síntesis de acetato de calcio

#### 4.3.2 Cálculo de parámetros termodinámicos en la síntesis de acetato de calcio

Se calcularon los parámetros termodinámicos de cada reacción: entalpía ( $\Delta H_{\text{reacción}}$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{\text{reacción}}$ ) y entropía ( $\Delta S_{\text{reacción}}$ ).

##### 4.3.2.1 Entalpía

Se calculó la entalpía estándar de reacción de cada una de las diferentes formas para sintetizar el  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ , la cual se define como la sumatoria de la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos como se describió en la ecuación 12.

La tabla 7 muestra las entalpías estándar de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ) y entropía estándar de formación ( $\Delta S_f^\circ$ ) a 1 atm y 25 °C, con estos datos termodinámicos se calcularon las energías para cada reacción.

Tabla 7 Datos termodinámicos a 1 atm y 25 °C, (Chang, 2016)

|                     | <b>Entalpía <math>\Delta H^\circ_f</math> [kJ/mol]</b> | <b>Entropía <math>\Delta S^\circ_f</math> [kJ/mol K]</b> | <b>Estado</b> |
|---------------------|--|--|---------------|
| CaCO <sub>3</sub>   | -1206.9  | 0.0929   | Sólido        |
| CaO                 | -635.6   | 0.0398   | Sólido        |
| H <sub>2</sub> O    | -285.8   | 0.0699   | Líquido       |
| HAc                 | -484.2   | 0.1598   | Líquido       |
| Ca(Ac) <sub>2</sub> | -1486.31   | 0.19804  | Sólido        |
| CO <sub>2</sub>     | -393.51  | 0.2136   | Gaseoso       |

#### 4.3.2.2 Entropía

Se calculó la entropía de reacción de cada una de las diferentes formas para sintetizar el Ca(Ac)<sub>2</sub>, el cual está dado por la diferencia de las entropías estándar de formación entre productos y reactivos (ecuación 13), con los datos termodinámicos de la tabla 7.

#### 4.3.2.3 Energía libre de Gibbs

Se calculó la energía libre de Gibbs de cada una de las diferentes formas para sintetizar el Ca(Ac)<sub>2</sub>, considerando la temperatura de cada reacción, de acuerdo con lo descrito en la ecuación 14.

#### 4.4 Solubilidad del carbonato de calcio vs solubilidad del acetato de calcio

La solubilidad es la cantidad de sustancia que se disuelve en una cantidad determinada de agua para producir una disolución saturada. Por lo general se expresa en gramos de soluto por litro de disolución. La solubilidad molar es el número de moles de soluto por litro de disolución. K<sub>ps</sub> se conoce como la constante del producto de solubilidad o simplemente producto de solubilidad.

La solubilidad de un compuesto en agua es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio. Para identificar entre dos compuestos cuál es el más soluble, se debe comparar su Kps, considerando que cuanto menor sea el valor de Kps menos soluble es el compuesto (Chang, 2016).

El Kps del CaCO<sub>3</sub> proveniente del cascarón de huevo es de 8.7 x 10<sup>-9</sup>, para el caso del acetato de calcio se ha reportado que la solubilidad es de 353 g/L (25°C), para determinar el valor de Kps del acetato, se debe considerar que su masa molecular es de 158.17 g/mol, se calcularon los moles por litro presentes en 353 g de acetato de calcio, para este caso el valor es de 2.23 moles/L (352 g/L) que representa el valor de solubilidad (s). Para determinar el valor de Kps se consideró la ecuación 11.



|                | $Ca(Ac)_2$ | $Ca^{2+}$ | $2Ac^-$ |
|----------------|------------|-----------|---------|
| Inicial (M)    |            | 0         | 0       |
| Cambio (M)     | -s         | +s        | 2s      |
| Equilibrio (M) |            | s         | 2s      |

El producto de solubilidad para el Ca(Ac)<sub>2</sub> el Kps = [Ca<sup>2+</sup>][2Ac<sup>-</sup>]<sup>2</sup> = 4s<sup>3</sup>. Por consiguiente, si la solubilidad es 2.23 mol/L, Kps es 4(2.23)<sup>3</sup> = 44.66.

Por lo tanto, al comparar el Kps del CaCO<sub>3</sub> (8.7 x 10<sup>-9</sup>) vs el Kps (44.66) del Ca(Ac)<sub>2</sub>, el Kps del Ca(Ac)<sub>2</sub> es mayor, en consecuencia es más soluble el Ca(Ac)<sub>2</sub> que el CaCO<sub>3</sub>, por tales motivos para llevar a cabo la precipitación de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, es mejor tener el Ca en forma de Ac que en forma de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> debido a que de esta forma el Ca está más disponible para reaccionar y precipitar a la materia inorgánica presente.



#### 4.5 Volumen estequiométrico de ácido acético en la síntesis de acetato de calcio

El volumen de HAc utilizado para la síntesis de  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ , se evaluó en función a las ecuaciones 20 y 21 utilizando las ecuaciones 25, 26 y 27, posteriormente se extrapolaron los cálculos para las mezclas.

$$n = \frac{m}{PM} \quad (25)$$

$$\rho_{\text{HAc}} = \frac{m}{v} \quad (26)$$

$$v = \frac{m}{\rho_{\text{HAc}}} \quad (27)$$

Donde: m = masa (g), V = volumen (mL), n = número de moles, PM = peso molecular HAc = 60.02 g/mol,  $\rho$  = densidad de HAc = 1.05 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.6 Rendimiento teórico para la síntesis de acetato de calcio

Se calculó del porcentaje de rendimiento de las reacciones, se obtuvo a partir de los gramos teóricos de cada reacción, y se comparó con el peso real obtenido, de acuerdo con la ecuación (28).

$$\text{Rendimiento de la reacción} = \frac{\text{rendimiento experimental}}{\text{rendimiento teórico}} * 100 \quad (28)$$

A partir de las ecuaciones 20 y 28, se calculó el rendimiento teórico en la síntesis de  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  a partir de  $\text{CaCO}_3$  y HAc. Con 20 g de cascarón se generan 31.607 g de  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ . La tabla 8 muestra los rendimientos teóricos para cada una de las cinco formas de sintetizar  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ .

Tabla 8 Rendimientos teóricos en la síntesis de acetato de calcio

| Abreviación                 | Rendimiento teórico g de $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ |
|-----------------------------|---|
| Acetato de calcio 1 (CaAc1) | 31.6  |
| Acetato de calcio 2 (CaAc2) | 56.4  |
| Acetato de calcio 3 (CaAc3) | 80.0  |
| Acetato de calcio 4 (CaAc4) | 144.4   |
| Acetato de calcio 5 (CaAc5) | 56.4  |

#### 4.7 Procedimiento estándar para la síntesis de acetato de calcio

Una vez propuestas las cinco formas de síntesis de  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  y determinados los parámetros termodinámicos relacionados a cada reacción, se estableció el procedimiento estándar para la síntesis del agente precipitante como se indica a continuación.

1. Pesar 20g de  $\text{CaCO}_3$ , 20 g de  $\text{CaO}$  comercial (cal viva), una mezcla de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$  comercial (cal viva) en relación 1:1 ó 1:2 ó bien 20g de  $\text{CaO}$  proveniente de la calcinación del cascarón, y transferir el peso a un recipiente de tamaño adecuado.
2. Colocar el recipiente sobre el colector solar y adicionar el agua a utilizar (el doble del HAc a utilizar en la reacción) esperar a que haya una hidratación mínima de 10 min.
3. Adicionar el HAc el cual se ira dosificando poco a poco en función a la cantidad que requiera cada experimento, podría ser 1 mL cada 2 min, o hasta 5 mL cada 2 min.
4. Sellar el colector solar para mantener la temperatura de reacción, y posteriormente generar la evaporación del agua en exceso.

#### 4.8 Tratamiento de agua residual por precipitación química

La muestra residual se trató adicionando  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  sintetizado, considerando como variables de respuesta:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , pH y DQO. Los experimentos se realizaron por triplicado.

##### 4.8.1 Determinación de la cantidad de acetato de calcio utilizado en la precipitación

Se calculó la cantidad de  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  necesario para reaccionar con los contaminantes presentes en la muestra y en consecuencia llevar a cabo la precipitación.

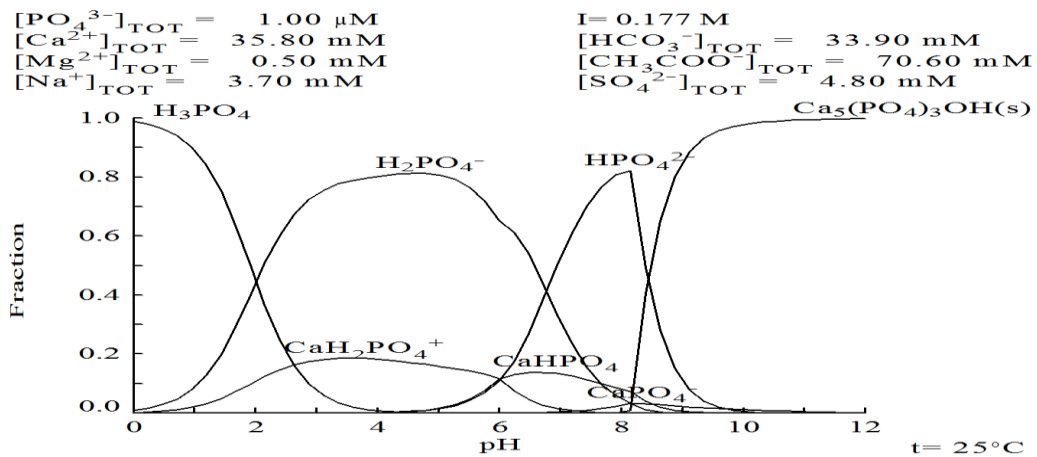
Primero se cuantificó la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que contiene la muestra, posteriormente a la concentración obtenida por cada uno de los compuestos inorgánicos se calculó su concentración en mmol/L, enseguida se realizó la sumatoria de concentraciones para determinar la cantidad total de iones inorgánicos susceptibles a ser precipitados considerando la relación estequiométrica de Ca que se requiere para precipitarlos como  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (hidroxiapatita),  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$  (yeso), respectivamente.

#### 4.8.2 Precipitación a pH básico o ácido

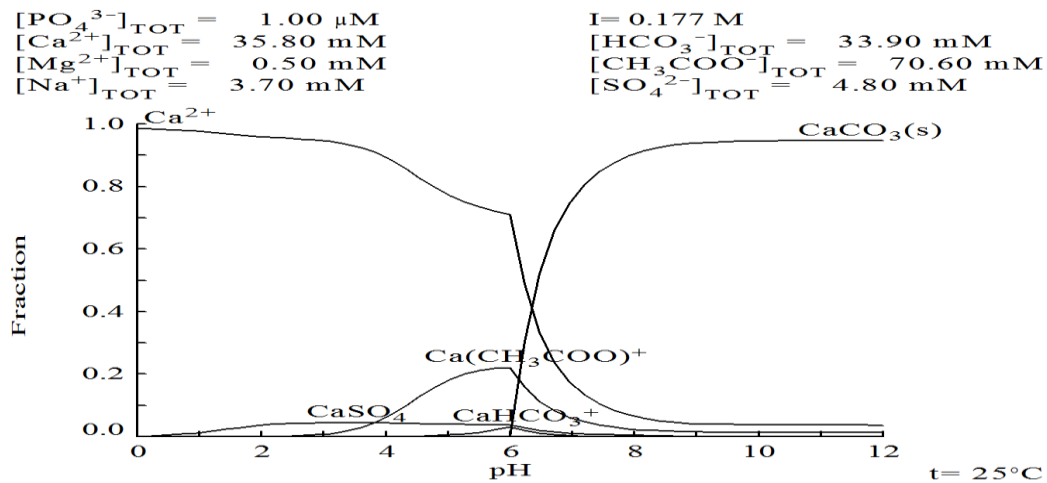
Para llevar a cabo la precipitación, el pH de la muestra es muy importante debido a que el valor de pH determina si los compuestos están o no en solución, por tal motivo se llevó a cabo el análisis empleando el software MEDUSA, con el objetivo de determinar el pH optimo en el cual se lleva a cabo la formación de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ , la figura 5 muestra los diagramas de especiación, estos diagramas indican la interacción de calcio con  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , en la figura 5a se observa la formación de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  a pH mayor a 8.5, por tal razón para llevar a cabo la precipitación de  $\text{PO}_4^{3-}$ , es necesario llevar a cabo el tratamiento a pH básico mayor a 8.5.

En la figura 5b se observa la formación de  $\text{CaCO}_3$  a pH mayor a 6.5, la figura 5c muestra la formación de  $\text{CaSO}_4$  a pH entre 2 y 6, indicando que la precipitación de  $\text{SO}_4^{2-}$  es únicamente a valor de pH ácido, por lo que se emplearon tres diferentes ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HAc}$ ).

a)



b)



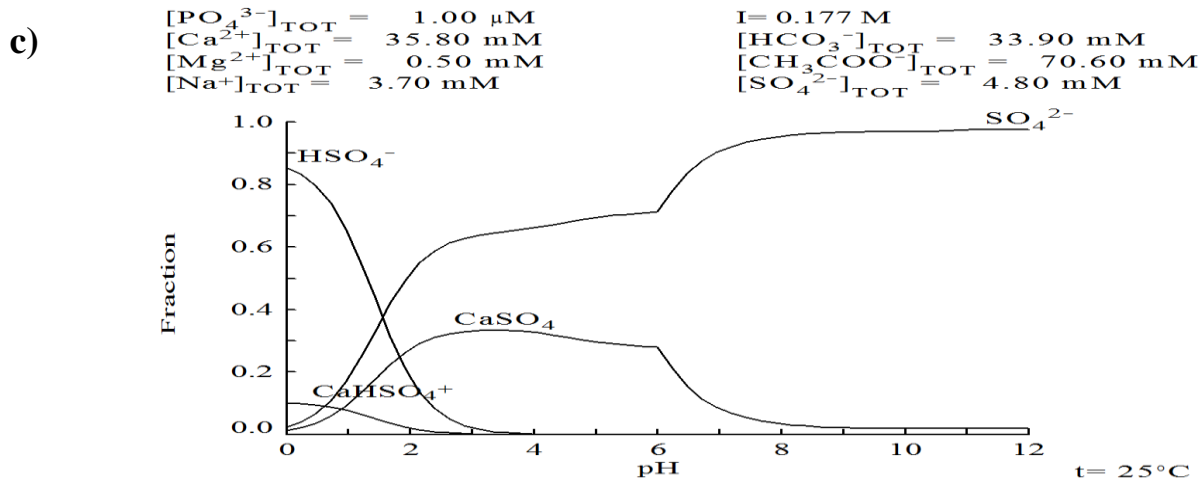


Figura 5 Diagramas de especiación, 5a) formación de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , y, 5b) formación de  $\text{CaCO}_3$ , 5c) formación de  $\text{CaSO}_4$ .

#### 4.8.3 Precipitación a pH básico

A 100 mL de muestra, se adicionó  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  se agitó vigorosamente por un minuto y posteriormente se agregó paulatinamente una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 0.1% m/v hasta alcanzar un pH de 12, posteriormente se dejó precipitar durante 24 horas, la precipitación se llevó a cabo utilizando los cinco acetatos sintetizados de forma independiente.

#### 4.8.4 Precipitación a pH ácido

A 100 mL de muestra, se adicionó  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  se agitó vigorosamente por un minuto y posteriormente se agregó paulatinamente  $\text{HAc}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  de forma independiente con el objetivo de bajar el pH a 4, enseguida se dejó precipitar durante 24 horas.

## 4.9 Modificación electroquímica de zeolita clinoptilolita

### 4.9.1 Homoinización de la zeolita clinoptilolita

La zeolita clinoptilolita fue triturada y tamizada hasta obtener un diámetro de 2.8 mm, posteriormente fue lavada repetidas ocasiones con agua desionizada y enseguida transferida a un colector solar durante 24 h para secarla, una vez seca se colocaron 100 g en 400 mL de una solución 3 M de NaCl y se mantuvo en reflujo durante 12 h, al cabo del tiempo establecido, se filtró y lavó con agua desionizada nuevamente hasta tener negativa la prueba de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) utilizando una solución de  $\text{AgNO}_3$ , adicionalmente se colocó nuevamente en el colector solar por 24 h para su secado respectivo.

La zeolita clinoptilolita previamente homoionizada se modificó electroquímicamente empleando electrodos de Fe, Cu y una combinación de Fe-Cu como ánodos de sacrificio, como se describe en las figuras 6 y 7, los electrodos poseen un área superficial de  $15 \text{ cm}^2$ , los cuales se dispusieron en forma paralela en una celda electroquímica con una separación entre los dos de 0.7 cm. Se colocaron 20 g de zeolita en 400 mL de agua desionizada a un pH entre 2 y 5 ajustado con HCl. Se adicionaron 2 g de NaCl como electrolito soporte. Se evaluaron dos intensidades de corriente 2 A al utilizar un ánodo de Cu y de 3 A al utilizar un ánodo de Fe, con la finalidad de obtener la misma cantidad de Cu y Fe en cada experimento. La experimentación se llevó a cabo en régimen galvanostático, con un tiempo de modificación de 2 h.

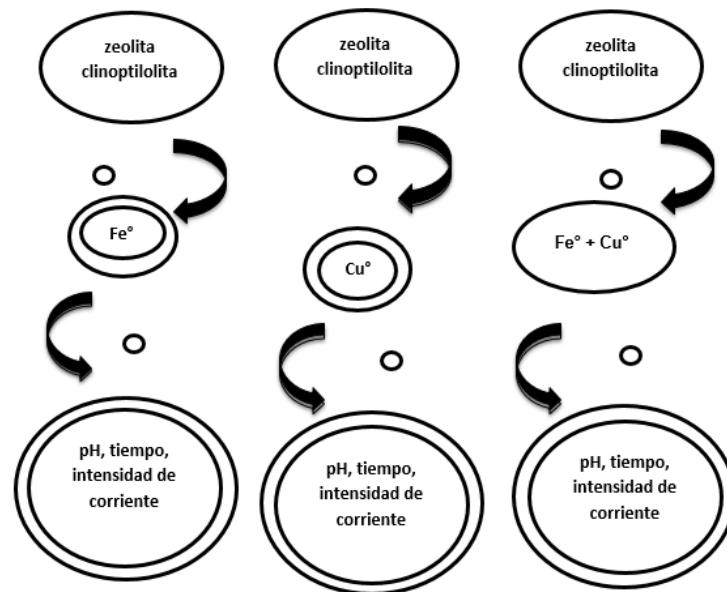


Figura 6 Modificación de zeolita clinoptilolita.

Las cantidades de Fe y Cu depositado en la zeolita clinoptilolita se determinaron aplicando la ley de

Faraday (ecuación 29) (Asselin et al., 2008) y se comprobaron mediante absorción atómica.

$$m = \frac{PM * I * t}{z * F} \quad (29)$$

Dónde:

m = masa de iones de  $Fe^{3+}$  o  $Cu^{2+}$  (g)

PM = peso molecular del Fe o Cu (g/mol)

z = número de electrones en la reacción (de Fe = 3 y Cu = 2)

F = constante de Faraday (96500 C/mol), 1C = A\*s

I = intensidad de corriente (A)

t = tiempo (s)

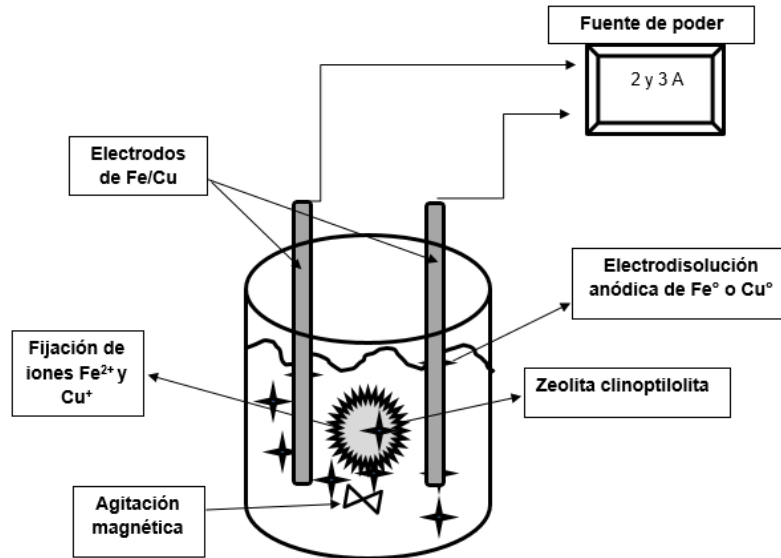


Figura 7 Modificación electroquímica de la zeolita clinoptilolita.

#### 4.9.2 Caracterización de zeolita natural y modificada antes y después de los tratamientos

- Se identificó la morfología del material por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y se determinaron los elementos de los que está constituida por microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS).
- Se analizó la morfología y componentes del material mediante Difracción de Rayos X.
- Se identificaron los grupos funcionales en el material mediante Espectroscopia Infrarroja.

#### 4.10 Tratamiento por fotólisis

El tratamiento por fotólisis se evaluó a diferentes valores de pH (4.5, 5.0, 6.4, 7.4, 8.5 y 9.0), adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  respectivamente, se utilizó un colector solar (figura 8). Se evaluó el comportamiento de la fotólisis a pH 6.4 con y sin adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la experimentación se llevó a cabo en tubos de ensayo sellados, se colocaron 10 mL de agua residual y se introdujeron en el colector solar por 3 horas. La radiación solar se midió con la estación meteorológica Vantage Pro2® (Davis Instruments). Se utilizó un sensor # 6450 con resolución 0.1 MED donde MEDs (es la dosis mínima de eritema) con una precisión del 5%, longitud de onda entre 280 y 360 nm. Los ensayos se realizaron entre las 11:30 am y las 2:30 pm en el Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), México.

#### 4.11 Tratamiento Fenton heterogéneo solar usando zeolita modificada

Los materiales modificados con Fe y Cu, fueron utilizados como agentes catalíticos para la formación del radical  $\bullet\text{OH}$ , mediante el proceso de Fenton heterogéneo solar con colector solar (figura 8). El tratamiento Fenton Heterogéneo solar se llevó a cabo colocando 30 mL de residuos provenientes del rastro municipal sin tratamiento previo (pretratamiento por fotólisis) en tubos sellados, enseguida se adicionó 300 mg del material modificado y se agregó posteriormente 0.195 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con un tiempo de reacción de 2 h, se monitoreó DQO y color como variables de respuesta.



Figura 8 Colector solar empleado en los tratamientos por fotólisis y Fenton heterogéneo solar.

##### 4.11.1 Cálculo de la cantidad de peróxido de hidrógeno adicionada en la reacción de Fenton

Para llevar a cabo el tratamiento Fenton heterogéneo solar se empleó  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%, para calcular la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se debe emplear en el tratamiento, se tomó la relación utilizada en el estudio realizado por Alcalá-Delgado y colaboradores (2018). Se debe considerar que el tratamiento solar

Fenton se llevó a cabo después del tratamiento por fotólisis, por lo tanto, se debe partir de la concentración de DQO final de este tratamiento (Alcalá-Delgado et al., 2018).

De la relación sugerida:

$$1 \text{ g DQO} = 0.03125 \text{ mol O}_2 = 0.0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

Si el agua después de ser pretratada por fotólisis tiene una concentración de 3.792 g/L DQO, en consecuencia, la cantidad que se requiere de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es la siguiente:

$$3.792 \text{ g DQO} = 0.237 \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

Considerando que la concentración de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es del 30%, la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a utilizar.

$$0.237 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \times 34.01 \text{ g} / 1 \text{ mol H}_2\text{O}_2 = 8.060 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

$$8.060 \text{ g} / 30 \times 100 = 26.867 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

Si el valor de la densidad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.1 g/L) se calculó el volumen requerido del oxidante:

$$26.867 \text{ g H}_2\text{O}_2 / 1.1 \text{ gmL}^{-1} = 24.425 \text{ mL H}_2\text{O}_2.$$

La cantidad anterior está calculada en base a 1 L de agua residual a tratar, para el caso de la experimentación llevada a cabo, el volumen fue de 50 mL, por consiguiente, sólo se debe emplear 1.22 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %.

#### **4.12 Tratamiento acoplado fotólisis-Fenton heterogéneo solar**

El tratamiento Fenton heterogéneo solar se efectuó de acuerdo con el siguiente diseño de experimentos figura 9, evaluando tres replicas.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación del tratamiento por fotólisis y Fenton heterogéneo solar de manera independiente, se llevó a cabo el tratamiento acoplado haciendo uso de las mejores condiciones determinadas.



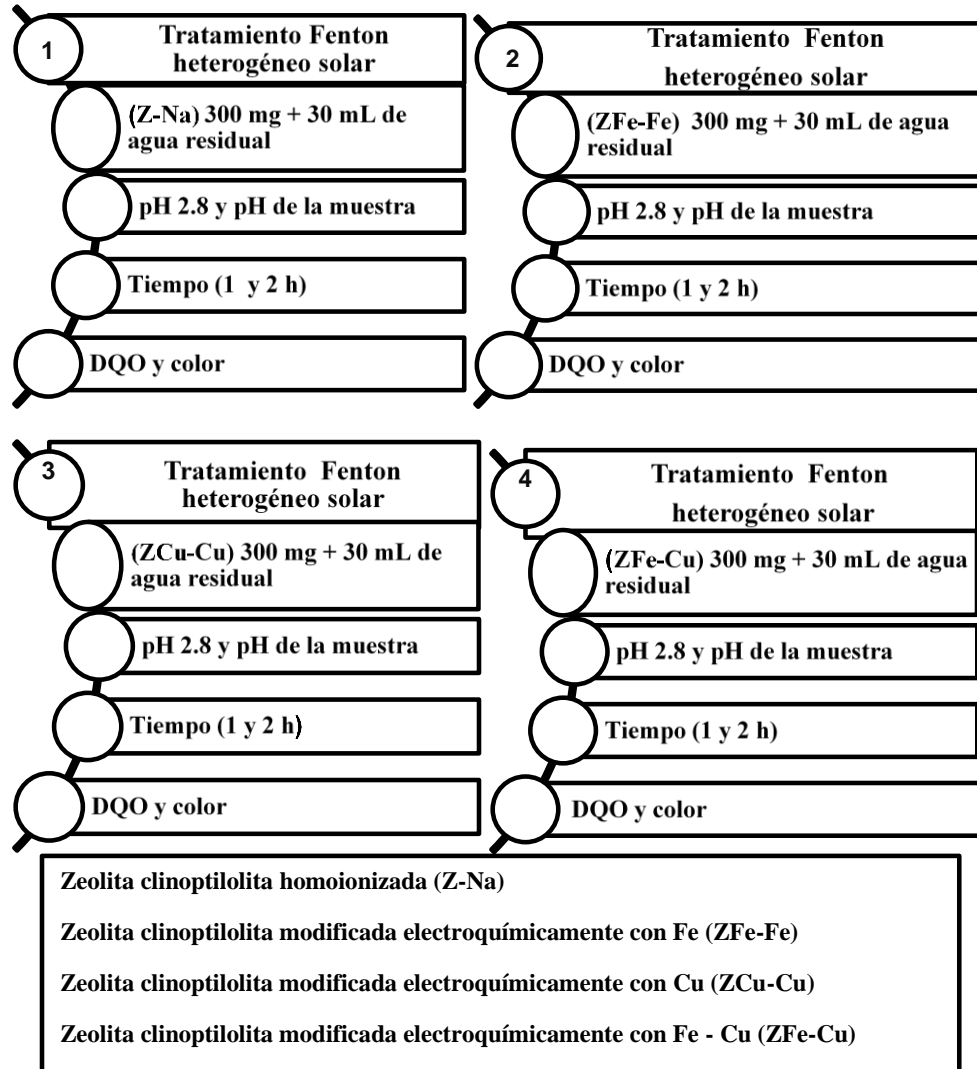


Figura 9 Tratamiento Fenton heterogéneo solar, diseño experimental.

#### 4.13 Caracterización del agua residual tratada

Se caracterizó el agua tratada únicamente del tratamiento más eficiente, con los parámetros descritos en la tabla 5.

RESULTADOS

5.1 Primer artículo publicado

---

**Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell”**

Laura Garduno-Pineda<sup>a</sup>, Ivonne Linares-Hernández, Marcos J. Solache-Ríos<sup>b</sup>, Alejandra Teutli-Sequeira<sup>a</sup>, and Verónica Martínez-Miranda<sup>a\*</sup>

**Revista:** Journal of Environmental Science and Health, Part A  
Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, editorial Taylor & Francis.

**Factor de impacto:** 1.56

**Indexada en:** Journal Citation Reports (JCR ) y Q2 de acuerdo a Scimago Journal & Country Rank (SJR)

**Status:** Publicado

**DOI:** 10.1080/10934529.2018.1548190

## Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell

Laura Garduño-Pineda<sup>a</sup>, Ivonne Linares-Hernández<sup>a</sup>, Marco J. Solache-Ríos<sup>b</sup>, Alejandra Teutli-Sequeira<sup>a</sup>, Verónica Martínez-Miranda<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Departamento de Química, carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, C.P. 52750, Ocoyoacac, Estado de México, México.

### Abstract

The physicochemical treatment (PT) of slaughterhouse wastewater (SWW) was investigated. In the first stage, calcium acetate ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ) was synthesized in five different ways: from 1) acetic acid (HAc) and chicken eggshell (CaAc1), 2) lime (CaAc2), 3) a 1:1 eggshell and lime mixture (CaAc3), 4) a 1:2 eggshell and lime mixture (CaAc4), and 5) calcium oxide via the calcination of eggshell (CaAc5). The synthesized  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  samples were characterized by IR, SEM, XRD, and EDS. Subsequently, the samples were used to precipitate oxyanions and organic matter. The experiments were carried out at pH 4 and 12. For the treatment with CaAc1 at pH 4, an acid (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , or HAc) was also added. The best results for CaAc1 in acid media were attained with HCl, where removal efficiencies of 82.23% total suspended solids, 76% turbidity, 81.43% color, 53.86% Fe, 69.74% Cu, and 14.64% Na were observed. This treatment also removed ~ 99% fecal and total coliforms, 26.49% COD, and 78.39% TOC. The experiments were also performed at pH 12 using CaAc1. These afforded removal efficiencies of 92.7% turbidity, 84.7% color, 40.5% phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), and 64.7% sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). In addition, this method removed metals, 35.37% COD and 99% fecal and total coliforms.

**KEYWORDS:** Slaughterhouse wastewater, physicochemical treatment, eggshell, calcium acetate, COD.

\* Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México. Phone/Fax +52 722 2965550 ext 107. E-mail address: [mmirandav@uaemex.mx](mailto:mmirandav@uaemex.mx)

## Introduction

In numerous countries worldwide, the importance of meat in the diet of many people globally has led to an increase in the production of beef, pork, and poultry meat. This has led to an increase in the number of slaughterhouse facilities, which create higher volumes of wastewater that require treatment. <sup>[1,2]</sup> This wastewater has high chemical (COD) and biochemical (BOD) oxygen demand loads; high concentrations of total suspended solids (TSS), fur, flesh, fats, nitrogen, chlorides, phosphates, pathogens, manure, offal, paunch contents, colloidal and soluble matter. <sup>[3-9]</sup>

This pollution is generated because most of these slaughterhouses do not completely collect the blood produced from animal slaughtering. <sup>[10-12]</sup> This is a very important problem because blood has the ability to inhibit floc formation, resulting in acidification due to the accumulation of volatile fatty acids (VFA) and rheological changes that produce foaming and mixing problems. <sup>[13-15]</sup>

Workers in slaughterhouses are exposed to a wide range of biological contaminants, such as bacteria and fungi, which cause chronic obstructive pulmonary disease, colonic escherichiosis (*Escherichia coli* O157:H7+/H7-) and salmonellosis, <sup>[16-20]</sup> bovine spongiform encephalopathy (in humans), Creutzfeld–Jacob disease, <sup>[9, 21-22]</sup> blue child syndrome, <sup>[11]</sup> hepatitis E, <sup>[23]</sup> and brucellosis. <sup>[24]</sup> Therefore, it is important to promote effective alternatives for the treatment of slaughterhouse wastewater (SWW).

Different treatments for this kind of wastewater have been proposed in the literature. For example, Li et al. <sup>[25]</sup> used a sequencing batch reactor (SBR) with 96%, 96%, and 99% removal efficiencies for COD, total nitrogen, and total phosphorus, respectively.

Vidal et al. <sup>[26]</sup> treated SWW using a combination of anaerobic digestion and solar photoelectro-Fenton processes, this combination produced a totally clarified effluent, with 90% COD removal efficiency and the production of 90 mL CH<sub>4</sub> over 30 d of reaction.

Nevertheless, this type of wastewater presents high loads of COD and BOD, which can be reused and transformed into biogas, methane, electrical energy, fuel, fertilizers, nutrients and pet food. <sup>[1,17, 27-31]</sup>

On the other hand, physicochemical treatments (PTs) are commonly used to effectively reduce soluble inorganic matter present in wastewater. Chemical precipitation involves the addition of a chemical compound to alter the physical state of the dissolved and suspended solids, thereby facilitating their removal by sedimentation or filtration. Oncel et al. <sup>[32]</sup> used NaOH and Ca(OH)<sub>2</sub> as a precipitant to form insoluble metal hydroxides.

This process is commonly employed to reduce the concentrations of carbonates ions (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfates ions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), and phosphates ions (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ions in solution. According to Kundu et al. <sup>[11]</sup> chemical precipitation guarantees low levels of phosphorous in the effluent. A recent investigation treated SWW by physicochemical processes using anionic polyelectrolytes, ferrous sulfates, aluminum sulfate, ferric chloride, ferric sulfate, lime, and alum as coagulants. Among these coagulants, lime alone achieved removal rates of ≤ 38.9, 36.1, and 41.9% for BOD, COD, and TSS, respectively. <sup>[1]</sup>

The goal of this research was to treat SWW using Ca(Ac)<sub>2</sub> prepared from different starting materials as precipitants and subsequently, select the best sample for this treatment. The sample synthesized from chicken eggshell and quicklime afforded the best results. The novelty of this research is the reuse of eggshell from chickens, a waste material, providing added value to the treatment process. <sup>[33-</sup>

## Materials and methods

### Synthesis of $\text{Ca}(\text{Ac})_2$

White eggshells were collected from different establishments such as bakeries, restaurants, and houses. These were washed, dried, crushed, and subsequently sieved through 100 and 200 mesh. The percentage of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) in eggshell reported by Guru and Dash <sup>[34]</sup> and Nasrollahzadeh et al. <sup>[36]</sup> was considered in the synthetic process. This comprised 94–95%  $\text{CaCO}_3$ , 1%  $\text{MgCO}_3$ , 1%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , and 4% organic matter; quicklime purity = 90%.

The synthesis of  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  was performed in five different ways: 1) acetic acid (HAc) was stoichiometrically mixed with hen eggshell (CaAc1); 2) quicklime and HAc were stoichiometrically mixed (CaAc2); 3) HAc was stoichiometrically mixed with a mixture of eggshell and quicklime in a 1:1% wt. ratio (CaAc3); 4) HAc was stoichiometrically mixed with a mixture of eggshell and quicklime in a 1:2% wt. ratio (CaAc4); and 5) HAc was added to CaO, which was produced from hen eggshell calcination at 1223.15 K for 3 h (CaAc5). <sup>[35, 37]</sup>

The synthetic process was assisted with a solar collector, where the reagents (eggshell and quicklime), water, and HAc were added in stoichiometric quantities. Finally, the solar collector was closed to maintain the endothermic reaction ( $\geq 300.15$  K) and subsequently, the excess water was evaporated at 323.15 K.

### **Thermodynamics parameters**

The thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , and  $\Delta S$ ) for the synthesis of the  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  samples were calculated to identify the energy changes associated with each reaction. A solar collector was used to increase the temperature during testing.

### **Characterization of the $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ samples**

The five  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D-500 diffractometer coupled with a copper anode X-ray tube and by scanning electronic microscopy (SEM) and electron X-ray dispersive spectroscopy (EDS) using a Jeol JSM-6610LV microscope to determine their elemental composition and morphology. IR spectroscopy (Affinity-15 Fourier Shimadzu) was also employed.

### **SWW sampling and characterization**

The SWW sample was collected from a municipal slaughter house in Mexico. The sample was then conveyed to the laboratory and stored at 277.15 K. The wastewater before and after treatment was characterized according to the standard methods of analysis. The parameters determined included the COD, BOD, total organic carbon (TOC), hardness, alkalinity, and acidity as well as the sulfate, phosphate, and metal contents. The speciation diagrams were built using MEDUSA software. <sup>[38-39]</sup>

### **PT treatment**

PT was carried out using the five previously synthesized  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  samples as follows: 0.175 g  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  was added to 50 mL wastewater and stirred vigorously. Next, the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution (0.1% m/v) was added dropwise to the wastewater until a pH of 12 was reached. The sample was treated for 24 h to

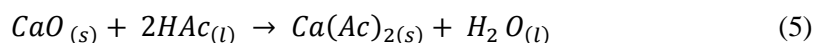
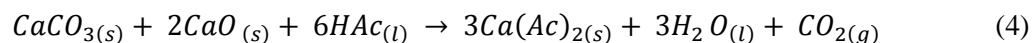
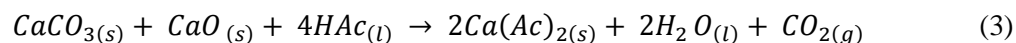
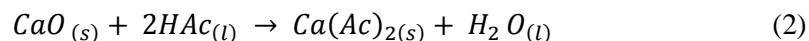
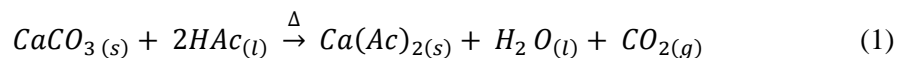
precipitate the inorganic matter. Similar experiments were carried out in acid media at pH 4 using the CaAc1 sample. Sulfuric acid, hydrochloric acid, and acetic acid were added to adjust the pH to 4. The kinetic reactions were monitored for COD and color at different times. Reaction kinetics were employed to predict the pollutant removal rates; this is a very important parameter for designing and modeling a treatment process. <sup>[39]</sup>



## Results and discussion

### Thermodynamic studies for the synthesis of Ca(Ac)<sub>2</sub>

The synthetic processes of the five samples (CaAc1–CaAc5) are represented by equations 1–5, respectively



The thermodynamic data (1 atm and 298.15 K) of the different reagents and products used in the synthetic procedures were attained from the data reported by Chang.<sup>[40]</sup> The enthalpy, entropy, and Gibbs energy were calculated from equations 6–8, respectively:<sup>[40, 41]</sup>

$$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = \sum nH^\circ_f(\text{products}) - \sum nH^\circ_f(\text{reagents}) \quad (6)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reaction}} = \sum nS^\circ_f(\text{products}) - \sum nS^\circ_f(\text{reagents}) \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (8)$$

Table 1 displays the  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , and  $\Delta S$  values calculated for each reaction, as well as the average temperature of each synthesis and the average experimental yields.

According to the thermodynamic analysis, equation 1 is endothermic and spontaneous ( $\Delta H^\circ_f = 9.68$  KJ/mol and  $\Delta G^\circ_f = -11.39$  KJ/mol) and therefore requires external energy to react. Thus, this synthetic procedure was carried out using a solar collector at  $304.7 \pm 8.41$  K.

Reactions 2–5 are exothermic and spontaneous, reaching temperatures of  $306.8 \pm 10.98$  K. Thus, to preserve the temperature, these processes were maintained in the solar collector and the excess water was evaporated to achieve 73.84–98% yield. Reaction 4 is the most spontaneous ( $\Delta G^\circ_f = -294.84$  and exothermic ( $\Delta H^\circ_f = -329.57$  KJ/mol) and the reaction temperature was lower than that of reaction 3, (Table 1).

Figure 1 illustrates the temperature behavior during  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  synthesis. The temperature was maintained due to the gradual addition of acetic acid, whereby a known volume of acid was added every 2 min until the stoichiometric quantity required in the reaction was achieved. Additionally, a solar collector was employed to preserve the temperature. Reaction 3 reached the highest temperature ( $309.5 \pm 11.21$  K), while temperatures in the range 305.15–307.15 K were reached for reactions 1, 2, 4, and 5.

## IR characterization for the raw materials used in the $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ synthesis

Figure 2 presents the IR spectrum of each raw material (chicken eggshell, calcined eggshell, and quicklime) used in the synthetic methods. Figure 2a illustrates the IR spectrum of the chicken eggshell. The broad transmission band at  $3422\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the O–H stretching vibration from the residual water. The faint band at  $1791\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the carbonate C=O bonds, while the peaks at  $711$  and  $833\text{ cm}^{-1}$  were mainly associated with the  $\text{OCO}^-$  in-plane deformation and out-of-plane bending vibration of the  $\text{CO}_3^{2-}$  group, respectively. The peak at  $621\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the  $\text{OCO}^-$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) group. Figure 2b presents the IR spectrum of the calcined eggshell. The existence of a peak at  $3640\text{ cm}^{-1}$  is due to the O–H group in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formed during the adsorption of water by CaO. The wide and strong band at  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the Ca–O band. Figure 2c displays the IR spectra of commercial quicklime. The peak at  $3640\text{ cm}^{-1}$  is due to the O–H group in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . The wide band at  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$  also corresponds to the Ca–O band. Similar results were reported in the literature. <sup>[42-43]</sup>

### **Ca(Ac)<sub>2</sub> sample characterization (IR, SEM, and XRD)**

Figure 3 presents the infrared spectra of the five different Ca(Ac)<sub>2</sub> samples, which were compared to the spectrum of reactive grade zinc acetate (reagent control). The different Ca(Ac)<sub>2</sub> samples presented peaks at 621 cm<sup>-1</sup> due to stretching vibration of the O–C–O fragment of the acetate anion; bands in the region 3059–3253 cm<sup>-1</sup> due to O–H stretching vibrations; bands at 1425 and 1546 cm<sup>-1</sup> attributed to the symmetric CH<sub>3</sub> bending vibrations and C–O antisymmetric stretching vibrations, respectively; and CH<sub>3</sub> in-plane bending vibration at 1016 cm<sup>-1</sup>. Similar results were reported in the literature. <sup>[44]</sup> The peaks at 871, 711, and 619 cm<sup>-1</sup> and the strong CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> band at 468 cm<sup>-1</sup> indicated the presence of calcium carbonate in CaAc1 (Fig. 3b).

Figure 4 displays the XRD patterns of the Ca(Ac)<sub>2</sub> samples. The diffractograms were compared to Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) cards to determine the composition and crystallinity of the samples.

Table 2 lists the similarities between the synthesized acetates and the JCPDS reference cards, revealing the synthesis of pentahydrate, monohydrate, and half-hydrated Ca(Ac)<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>5</sub>•5H<sub>2</sub>O, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>5</sub>•H<sub>2</sub>O, and C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>5</sub>•0.5H<sub>2</sub>O, respectively). Musumeci et al. <sup>[44]</sup> reported that the half-hydrated acetate is more thermodynamically stable than fully hydrated Ca(Ac)<sub>2</sub>. The Ca is therefore more available in the CaAc1 and CaAc2 samples, while in the other samples the Ca is more strongly bound. This would explain why CaAc1 and CaAc2 display the highest COD and color removal efficiencies.

The XRD results indicated the presence of unreacted raw material (CaCO<sub>3</sub>) in CaAc1. These results were obtained by comparing the diffractogram with the 1–0837 CaCO<sub>3</sub> JCPDS card (Fig. 4a).

Therefore, it was necessary to recalculate the stoichiometric ratio between the  $\text{CaCO}_3$  derived from eggshell and the added acetic acid to attain a greater efficiency.

According to the acquired data, CaAc1 achieved the second-best removal efficiencies (COD and color). On the other hand, CaAc2, did not present any unreacted raw material (Fig. 4b). This could explain its better efficiency.

Acetates CaAc3, CaAc4, and CaAc5 did not present any unreacted raw material. The data of these samples were compared to those of the  $\text{CaCO}_3$ , CaO, and  $\text{Ca(OH)}_2$  cards Figures 4c, 4d, and 4e, respectively. Figure 5 illustrates the SEM-EDS images and elemental analysis for each synthesized  $\text{Ca(Ac)}_2$  sample. Acetates CaAc3, CaAc4, and CaAc5 displayed defined needle-shaped crystals, while acetates CaAc1 and CaAc2 presented differently shaped crystals. All the acetate samples comprised similar elemental compositions with the characteristic elements being oxygen, calcium, and carbon. However, Mg was observed in the CaAc2 sample, this element may have originated from the impurities present in quicklime.

### **Wastewater characterization**

The physicochemical composition of SWW is complex as it contains fur, fats, proteins, nutrients, heavy metals, color, and turbidity, which mainly originate from the blood, stomach, and intestinal mucus of the slaughtered animals. Consequently, this waste contains a high concentration of pathogenic microorganisms.

According to the data in (Table 3), the wastewater sample presented a significant amount of TSS (1013 mg/L), which was attributed to the presence of fur, fats, flesh, and manure. The color (3500

Pt-Co U) and turbidity (599.3 NTU) may be due to the presence of blood in the sample. Characterization of the organic matter revealed COD and BOD values of 4472 and 1780 mg/L, respectively. A biodegradability index of 0.39 indicated low biodegradability, it could be associated with the presence of illicit drugs which animals are fed and raised, for example: clenbuterol, diazepam, tetracyclines and sulfonamides, all these chemical compounds increase COD <sup>[1]</sup>. While the TOC (1171 mg/L) represented the fourth part of the COD. The nitrogen matter was 447.5 mg/L N-NH<sub>3</sub>, 11.2 mg/L (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and originated from proteins and urea. In addition, the sample comprised a high concentration of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (856 mg/L). The pH was near neutral (7.73), with respective alkalinity and acidity values of 1704 mg/L and 132 mg/L. Some metals, including Fe (3.05 mg/L), Ca (24.93 mg/L), Na (84.85 mg/L), and K (42.23 mg/L) were also detected; these elements are components of blood. The total and fecal coliforms were also determined (5.4 x 10<sup>5</sup> CFU).

### **Physicochemical treatment**

Figure 6 illustrates the COD removal efficiencies for the five synthesized Ca(Ac)<sub>2</sub> samples at pH 12, namely 37.7, 44.1, 21.3, 24.6, and 15.2% COD for CaAc1, CaAc2, CaAc3, CaAc4, and CaAc5, respectively. According to the results, CaAc2 promoted the greatest COD removal (44.1%), while CaAc1 presented the second highest value (37.7%) after 3 h of treatment. Figure 6 also reveals that the COD decreases with time. Thus, the removal rate (dCOD/dt) was very high during the first hour, after which a steady state was observed.

The PT carried out in this research presented similar COD removal results to those reported by Satyanarayan et al. <sup>[45]</sup> where lime, alum, ferrous sulphate, and an anionic polyelectrolyte were applied. On the other hand, Sena et al. <sup>[12]</sup> used ferric chloride (FC-Pix), commercial ferric sulfate (FS-Pix), and ferric aluminum sulfate (FS-Lema) combined with four anionic polyacrylamides

[Flonex 9073 (F1), Polyfloc ANP1099 (P1), Optifloc A1210 (O1), and Optifloc A1220 (O2)] and reported COD removal efficiencies in the range 74.6–79.5%. The combination of anionic polyacrylamide with ferric sulphate or polyaluminum chloride led to a significant increase in the settling speed.

Bustillo-Lecompte and Merhrvar <sup>[1]</sup> evaluated a PT using aluminum sulfate, ferric chloride, ferric sulfate, and aluminum chlorohydrate as coagulants to treat SWW with 99.9% total phosphorus and 75% COD removal efficiencies.

Reaction kinetics studies are used to predict the pollutant removal rates and are very important in the designing and modeling of a treatment process. <sup>[13]</sup> Thus, kinetic analysis was carried out and the afforded results were fitted to zero, first, and second–order kinetic models (Table 4). The kinetic constants and correlation coefficient indicate that the COD removal process can be fitted to the second–order model. Moreover, the reaction rate is faster for the PT using CaAc2 ( $k = 6 \times 10^{-6}$  L/mg h;  $R^2 = 0.9695$ ) than that using CaAc1 ( $k = 5 \times 10^{-6}$  L/mg h;  $R^2 = 0.9557$ ). A second–order reaction, which depends on the concentration of one of the reagents or the concentration of two different reagents <sup>[40]</sup> is represented by equation 9.

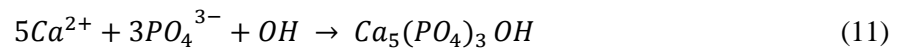
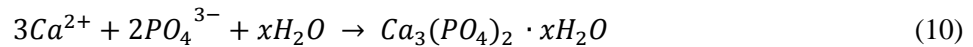
$$r_c = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (9)$$

CaAc1 and CaAc2 were also the most efficient materials to remove color (84.8% and 87.6%, respectively, at pH 12). On the other hand, CaAc3 and CaAc4 removed 58.3 and 65%, respectively, while CaAc5 removed 61.2% (Fig. 7).

The kinetic constants and correlation coefficients suggest that the color removal process can be fitted to the second-order model, while the kinetic constant reveals that the PT is faster with CaAc2 ( $k = 4 \times 10^{-5} \text{ l/Pt-Co U h}$ ;  $R^2 = 0.7394$ ) than with CaAc1 ( $k = 2 \times 10^{-5} \text{ l/Pt-Co U h}$ ;  $R^2 = 0.8537$ ).

The SWW also contains high concentrations of inorganic matter: sulfates (465.75 mg/L), phosphates (856 mg/L), and carbonates and display an alkalinity of 1704 mg/L. The physicochemical treatment was carried out to precipitate these ions into gypsum, hydroxyapatite, and calcium carbonate, respectively equations 10–11. For treatment at pH 12 using CaAc1, the removal efficiencies for phosphates and sulfates were 40.5% and 64.7%, respectively.

Equation 10 displays the precipitation of  $\text{PO}_4^{3-}$  using  $\text{Ca}^{2+}$  ions to form amorphous calcium phosphate at pH 5 and 7.5, with a respective stoichiometric ratio of 3:2. <sup>[46,47]</sup> Nevertheless, the hydroxyapatite form was observed at pH values  $>8.2$  equation 11 and Figure 8a.

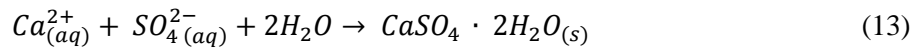


Equation 12 and Figure 8b display the precipitation of calcium carbonate at pH 9 in water. This reaction was carried out using CaAc1.



In this reaction, the sulfate ions are precipitated by the addition of calcium to form  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  according to equation 13. Figure 8c reveals that  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precipitates in the pH range 2–6. <sup>[48]</sup>





### **Final characterization**

Although CaAc2 presented a higher COD removal efficiency, the objective of this research was to study the COD and inorganic matter removal efficiencies using CaAc1.

Table 3 lists the complete characterization of wastewater after PT using CaAc1 at pH 12. Data from treatment at pH 4 was also evaluated to compare the removal efficiencies in basic and acidic media (acetic, hydrochloric, and sulfuric acids).

At pH 12, CaAc1 achieved removal efficiencies of 87.7% TSS, 92.6% turbidity, 84.8% color, 40.5% phosphates, and 64.7% sulfates. In addition, the treatment removed 96.8% Fe, 81.5% Cu, 36.3% Na, and 95.9% Mg together with 35.37% COD and 99% fecal and total coliforms. However, there was an increase in alkalinity, hardness, and calcium due to the addition of Ca(OH)<sub>2</sub>.

SWW treatment using HAc at pH 4 afforded 78.28%, 74.30%, 74.57%, and 53.62% removal efficiencies for TSS, turbidity, color, and sulfates, respectively. The treatment also removed 44.77% Fe, 32.89 % Cu, and 10.31% Na as well as 99% fecal coliforms and total coliforms. However, there was an increase in COD due to the nature of the organic acid.

The treatment using HCl presented removal efficiencies of 82.23% TSS, 75.9% turbidity, and 81.42% color. Metals were also removed (53.86% Fe, 69.73% Cu, and 14.63% Na) together with fecal and total coliforms (~99%), 26.49% COD, and 78.39% TOC (organic parameters).

The treatment using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> achieved the following removal efficiencies: 82.72% TSS, 75.9% turbidity, 73.57% color, and 41.66 % alkalinity; 36.20% Fe, 57.23% Cu, and 13.11% Na (metals); 99% fecal and total coliforms; and 22.29% COD and 77.45% TOC (organic parameters).

## **Conclusion**

Different Ca(Ac)<sub>2</sub> samples, with differences in their XRD data, were prepared from eggshell, calcined eggshell, and quicklime. IR analysis revealed that the main functional groups were representative of acetate compounds. The CaAc1 and CaAc2 samples presented the highest removal of COD (37.7% and 44.1%, respectively) and color (74.3% and 84.8%, respectively). The CaAc1 sample, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>5</sub>•5H<sub>2</sub>O, was amorphous, thermodynamically instable according to the entropy ( $\Delta S^{\circ}_F = 0.06904$  kJ/mol K) and comprised some raw material (CaCO<sub>3</sub>). The physicochemical treatment using CaAc1 at pH 12 presented removal efficiencies of 64.7% and 40.5% for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, respectively; however, there was an increase in CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions due to the addition of Ca(OH)<sub>2</sub>. The treatment at pH 4, where HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were added to CaAc1, removed 25.50% and 22.29% COD, respectively. On the other hand, the addition of HAc increased the COD due to the nature of the acid. The PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions increased in an acidic pH. This was attributed to the organophosphates present in the organic matter and blood, which are dissolved and do not precipitate. The removal of the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions reached efficiencies of 53.62% and 62.86% using HAc and HCl, respectively; when H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used, the presence of sulfates increased considerably. The highest removal efficiency was observed at pH 12; however, wastewater cannot be discharged at this pH. Therefore, it is convenient to carry out the

treatments at pH values of 12 and 4 to mix the effluents and neutralize the pH. In general,  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  from eggshell promotes the elimination of COD, turbidity, color, and inorganic ions. Thus, it is possible to obtain a clean effluent that is substantially free of suspended matter by chemical precipitation.

### **Acknowledgments**

The authors appreciate the support of UAEM, project No. 4547/2018E.

## References

- [1] Bustillo-Lecompte, C.F.; Mehrvar, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *J. Environ. Manage.* **2015**, *161*, 287-302.
- [2] Bustillo-Lecompte, C.F.; Ghafoori, S.; Mehrvar, M. Photochemical degradation of an actual slaughterhouse wastewater by continuous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photoreactor with recycle. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*(1), 719-732.
- [3] De Sena, R.F.; Tambosi, J.L.; Genena, A.K.; Moreira, R.F.P.M.; Schröder, H.F.; José, H.J. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. *Chem. Eng. J.* **2009**, *152*(1), 151-157.
- [4] Arslan, A.; Veli, S. Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2012**, *43*(3), 393-398.
- [5] Louvet, J.N.; Homeky, B.; Casellas, M.; Pons, M.N.; Dagot, C. Monitoring of slaughterhouse wastewater biodegradation in a SBR using fluorescence and UV-Visible absorbance. *Chemosphere.* **2013**, *91*(5), 648-655.
- [6] Escudero, A.; Lacalle, A.; Blanco, F.; Pinto, M.; Díaz, I.; Domínguez, A. Semi-continuous anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2*(2), 819-825.
- [7] Ahmad, M.I.; Ejaz, O.; Ali, A.; Qadir Jahangir Durrani, M.A.; Khan, I.A. Anaerobic digestion of waste from a slaughterhouse. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2*(3), 1317-1320.
- [8] Flores-Juarez, C.R.; Rodríguez-García, A.; Cárdenas-Mijangos, J.; Montoya-Herrera, L.; Mora-Tovar, L.A.G.; Bustos-Bustos, E.; Rodríguez-Valadez, F.; Manríquez-Rocha, J. Chemically pretreating slaughterhouse solid waste to increase the efficiency of anaerobic digestion. *J. Biosci. Bioeng.* **2014**, *118*(4), 415-419.

- [9] Ortner, M.; Leitzinger, K.; Skupien, S.; Bochmann, G.; Fuchs, W. Efficient anaerobic mono-digestion of N-rich slaughterhouse waste: Influence of ammonia, temperature and trace elements. *Bioresour. Technol.* **2014**, *174*, 222-232.
- [10] Huang, H.; Liu, J.; Ding, L. Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation. *J. Clean. Prod.* **2015**, *102*, 437-446.
- [11] Kundu, P.; Debsarkar, A.; Mukherjee, S. Anoxic-oxic treatment of abattoir wastewater for simultaneous removal of carbon, nitrogen and phosphorous in a sequential batch reactor (SBR). *Mater. Today* **2016**, *3*(10), 3296-3309.
- [12] de Sena, R.F.; Moreira, R.F.P.M.; José, H.J. Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*(17), 8221-8225.
- [13] Ahmadian, M.; Yousefi, N.; Van Ginkel, S.W.; Zare, M. R.; Rahimi, S.; Fatehizadeh, A. Kinetic study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes. *Water Sci. Technol.* **2012**, *66*(4), 754-760.
- [14] Kundu, P.; Debsarkar, A.; Mukherjee, S. Treatment of slaughter house wastewater in a sequencing batch reactor: Performance evaluation and biodegradation kinetics. *BioMed Res. Int.* **2013**, *2013*.
- [15] Moestedt, J.; Nordell, E.; Shakeri Yekta, S.; Lundgren, J.; Martí, M.; Sundberg, C.; Ejlertsson, J.; Svensson, B.H.; Björn, A. Effects of trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste. *Waste Manage.* **2016**, *47*, 11-20.
- [16] Kasaeinasab, A.; Jahangiri, M.; Karimi, A.; Tabatabaei, H.R.; Safari, S. Respiratory disorders among workers in slaughterhouses. *Saf. Health Work.* **2017**, *8*(1), 84-88.
- [17] Álvarez, C.; Tiwari, B.K.; Rendueles, M.; Díaz, M. Use of response surface methodology to describe the effect of time and temperature on the production of decoloured, antioxidant and

functional peptides from porcine haemoglobin by sub-critical water hydrolysis. *LWT - Food Sci. Technol.* **2016**, 73, 280-289.

[18] Ayaz, N.D.; Gencay, Y.E.; Erol, I. Prevalence and molecular characterization of sorbitol fermenting and non-fermenting *Escherichia coli* O157:H7<sup>+</sup>/H7<sup>-</sup> isolated from cattle at slaughterhouse and slaughterhouse wastewater. *Int. J. Food Microbiol.* **2014**, 174, 31-38.

[19] Corbellini, L.G.; Júnior, A.B.; de Freitas Costa, E.; Duarte, A.S.R.; Albuquerque, E.R.; Kich, J.D.; Cardoso, M.; Nauta, M. Effect of slaughterhouse and day of sample on the probability of a pig carcass being salmonella-positive according to the enterobacteriaceae count in the largest brazilian pork production region. *Int. J. Food Microbiol.* **2016**, 228, 58–66.

[20] Sudarwanto, M.B.; Lukman, D.W.; Latif, H.; Pisestyani, H.; Sukmawinata, E.; Akineden, Ö.; Usleber, E. CTX-M producing *Escherichia coli* isolated from cattle feces in Bogor slaughterhouse, Indonesia. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* **2016**, 6(7), 605-608.

[21] Ware, A.; Power, N. Biogas from cattle slaughterhouse waste: Energy recovery towards an energy self-sufficient industry in Ireland. *Renew. Energy.* **2016a**, 97, 541-549.

[22] Ware, A.; Power, N. What is the effect of mandatory pasteurisation on the biogas transformation of solid slaughterhouse wastes?. *Waste Manage.* **2016b**, 48, 503-512.

[23] Boxman, I.L.A.; Jansen, C.C.C.; Hägele, G.; Zwartkruis-Nahuis, A.; Cremer, J.; Vennema, H.; Tijssma, A.S.L. Porcine blood used as ingredient in meat productions may serve as a vehicle for hepatitis E virus transmission. *Int. J. Food Microbiol.* **2017**, 257, 225-231.

[24] Khalili, M.; Sami, M.; Aflatoonian, M.R.; Shahabi-Nejad, N. Seroprevalence of brucellosis in slaughterhouse workers in Kerman city, Iran. *Asian Pac. J. Trop. Dis.* **2012**, 2(6), 448-450.

[25] Li, J.; Healy, M.G.; Zhan, X.; Norton, D.; Rodgers, M. Nutrient removal from slaughterhouse wastewater in intermittently aerated sequencing batch reactors. *Bioresour.Technol.* **2008**, 99(16), 7644-7650.

- [26] Vidal, J.; Huiliñir, C.; Salazar, R. Removal of organic matter contained in slaughterhouse wastewater using a combination of anaerobic digestion and solar photoelectro-Fenton processes. *Electrochim. Acta.* **2016**, *210*, 163-170.
- [27] Rodríguez-Abalde, Á.; Flotats, X.; Fernández, B. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine. *Waste Manage.* **2017**, *61*, 521-528.
- [28] Bugallo, P.M.B.; Andrade, L.C.; de la Torre, M.A.; López, R.T. Analysis of the slaughterhouses in Galicia (NW Spain). *Sci. Total Environ.* **2014**, *481*(1), 656-661.
- [29] González-González, A.; Cuadros, F.; Ruiz-Celma, A.; López-Rodríguez, F. Influence of heavy metals in the biomethanation of slaughterhouse waste. *J. Clean. Prod.* **2014**, *65*, 473-478.
- [30] Affes, R.; Palatsi, J.; Flotats, X.; Carrère, H.; Steyer, J.P.; Battimelli, A. Saponification pretreatment and solids recirculation as a new anaerobic process for the treatment of slaughterhouse waste. *Bioresour. Technol.* **2013**, *131*, 460-467.
- [31] Mullen, A.M.; Álvarez, C.; Zeugolis, D.I.; Henchion, M.; O'Neill, E.; Drummond, L. Alternative uses for co-products: Harnessing the potential of valuable compounds from meat processing chains. *Meat Sci.* **2017**, *132*, 90-98.
- [32] Oncel, M.S.; Muhcu, A.; Demirbas, E.; Kobya, M. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*(4), 989-995.
- [33] Pettinato, M.; Chakraborty, S.; Arafat, H.A.; Calabro', V. Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. *Ecotox. Environ. Safe.* **2015**, *121*, 57-62.
- [34] Guru, P.S.; Dash, S. Sorption on eggshell waste - A review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *209*, 49-67.
- [35] Karoshi, G.; Kolar, P.; Shah, S.B.; Gilleskie, G.; Das, L. Calcined eggshell as an inexpensive catalyst for partial oxidation of methane. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2015**, *57*, 123-128.

- [36] Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S.M.; Hatamifard, A. Waste chicken eggshell as a natural valuable resource and environmentally benign support for biosynthesis of catalytically active Cu/eggshell, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/eggshell and Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/eggshell nanocomposites. *Appl Catal B*. **2016**, *191*, 209-227.
- [37] Tan, Y.H.; Abdullah, M.O.; Nolasco-Hipolito, C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *47*, 589-603.
- [38] Puigdomenech I. Hydra-Medusa: Make EquilibriumDiagrams Using So-phisticated Algorithms, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2001.
- [39] Benslimane, S.; Perrot, H.; Bennezar, R.; Bouhidel, K.-E. Thermodynamic study of Zn<sup>2+</sup> inhibition properties and mechanism on calcium carbonate precipitation by chemical and electrochemical methods. *Desalination*. **2016**, *398*, 114-120.
- [40] Chang, R.; Goldsby K. Chemistry. *In chemical kinetics*. Eds. McGraw Hill 12th edition; Mexico, 2016, 556-579.
- [41] Wolery, T.J.; Jové Colón, C.F. Chemical thermodynamic data . 1 . The concept of links to the chemical elements and the historical development of key thermodynamic data. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2017**, *213*, 635-676.
- [42] Zeng, D.; Zhang, Q.; Chen, S.; Liu, S.; Chen, Y.; Tian, Y.; Wang, G. Preparation and characterization of a strong solid base from waste eggshell for biodiesel production. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*(1), 560-564.
- [43] Witoon, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO<sub>2</sub> sorbent. *Ceram. Int.* **2011**, *37*(8), 3291-3298.
- [44] Musumeci, A.W.; Frost, R.L.; Waclawik, E.R. A spectroscopic study of the mineral pascite (calcium acetate). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *67*(3-4), 649-661.



[45] Satyanarayan, S.; Ramakant; Vanerkar, A.P. Conventional approach for abattoir wastewater treatment. *Environ. Technol.* **2005**, *26*(4), 441-448.

[46] Mañas, A.; Pocquet, M.; Biscans, B.; Sperandio, M. Parameters influencing calcium phosphate precipitation in granular sludge sequencing batch reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *77*, 165-175.

[47] Barat, R.; Montoya, T.; Borrás, L.; Ferrer, J.; Seco, A. Interactions between calcium precipitation and the polyphosphate- accumulating bacteria metabolism. *Water Res.* **2008**, *42*(13), 3415-3424.

[48] Davies, L.A.; Dargue, A.; Dean, J.R.; Deary, M.E. Use of 24 kHz ultrasound to improve sulfate precipitation from wastewater. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *23*, 424-431.

## FIGURE CAPTIONS

**Figure 1.** Average temperature for acetate synthesis: CaAc1 (○), CaAc2 (●), CaAc3 (Δ), CaAc4 (□) and CaAc5 (■).

**Figure 2.** Infrared spectrum of raw materials in the synthesis of  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ , a) chicken eggshell, b) calcined eggshell and c) quicklime.

**Figure 3.** Infrared spectrum of the five samples of calcium acetate synthesized compared with reactive grade zinc acetate: a) reactive grade zinc acetate, b) CaAc1, c) CaAc2, d) CaAc3, e) CaAc4 and f) CaAc5.

**Figure 4.** XRD of calcium acetate samples compared with JCPDS patterns.

**Figure 5.** SEM-EDS of calcium acetate samples a) CaAc1, b) CaAc2, c) CaAc3, d) CaAc4 and e) CaAc5.

**Figure 6.** COD removal using  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  samples: CaAc1 (○), CaAc2 (●), CaAc3 (Δ), CaAc4 (□) and CaAc5 (■).

**Figure 7.** Color removal using  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  samples: CaAc1 (○), CaAc2 (●), CaAc3 (Δ), CaAc4 (□) and CaAc5 (■).

**Figure 8.** Speciation diagrams using the software MEDUSA a) phosphates, b) carbonates and c) sulfates in presence of  $\text{Ca}^{2+}$ .

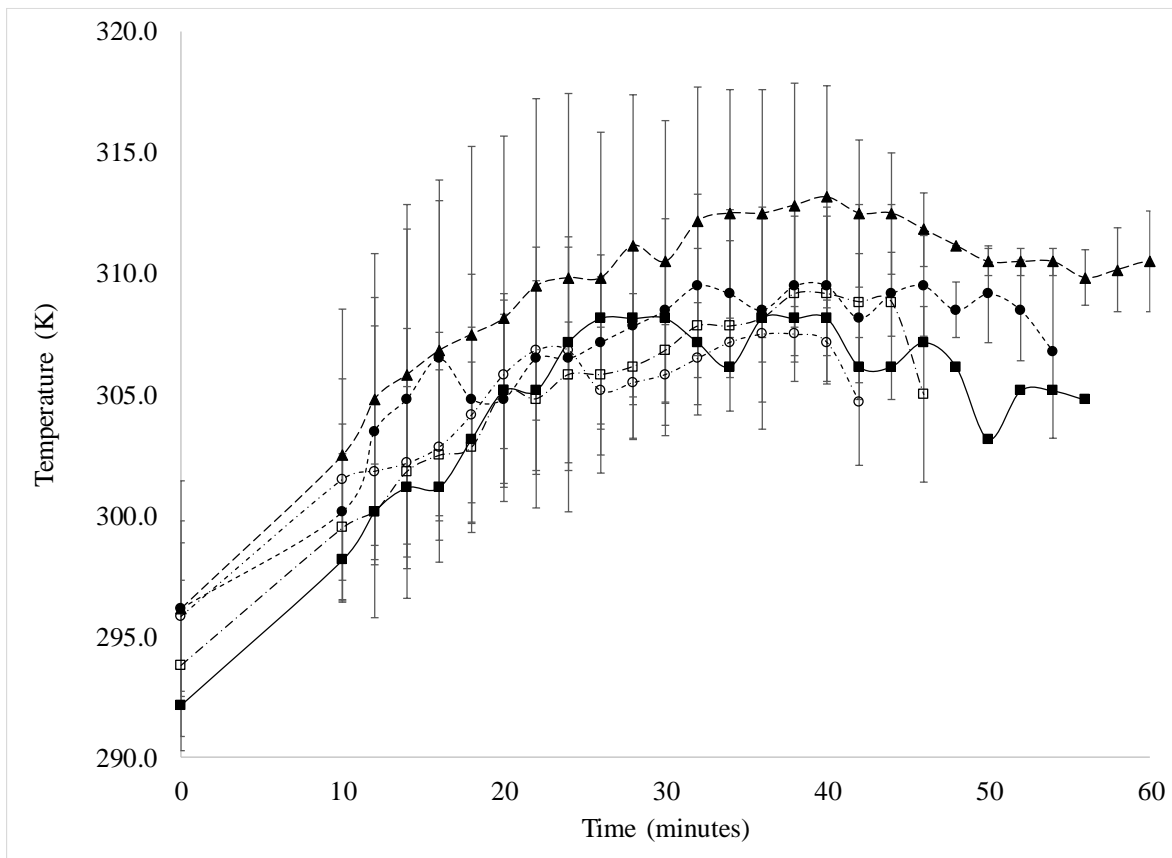


Fig. 1

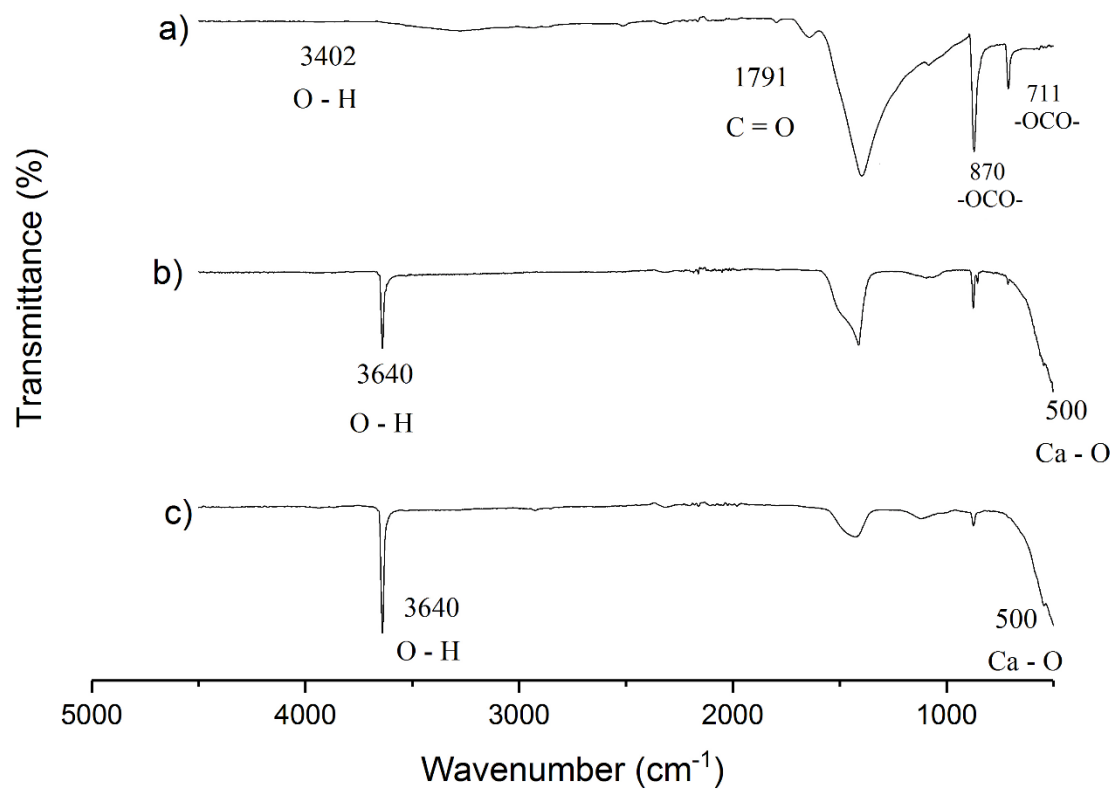


Fig. 2

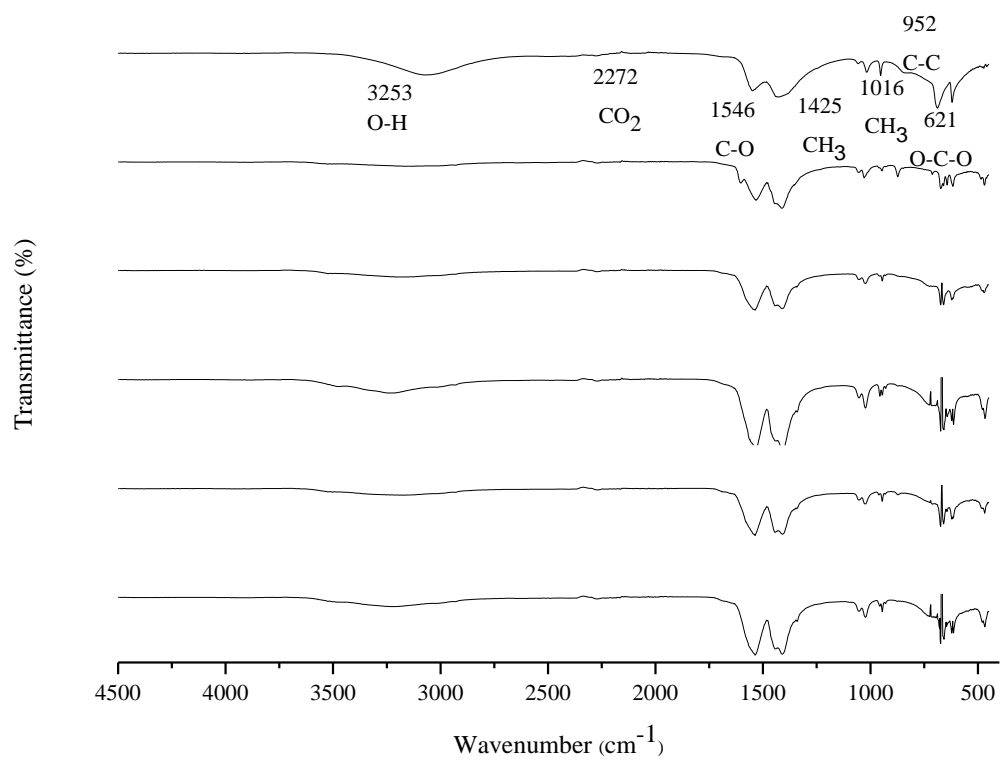


Fig. 3

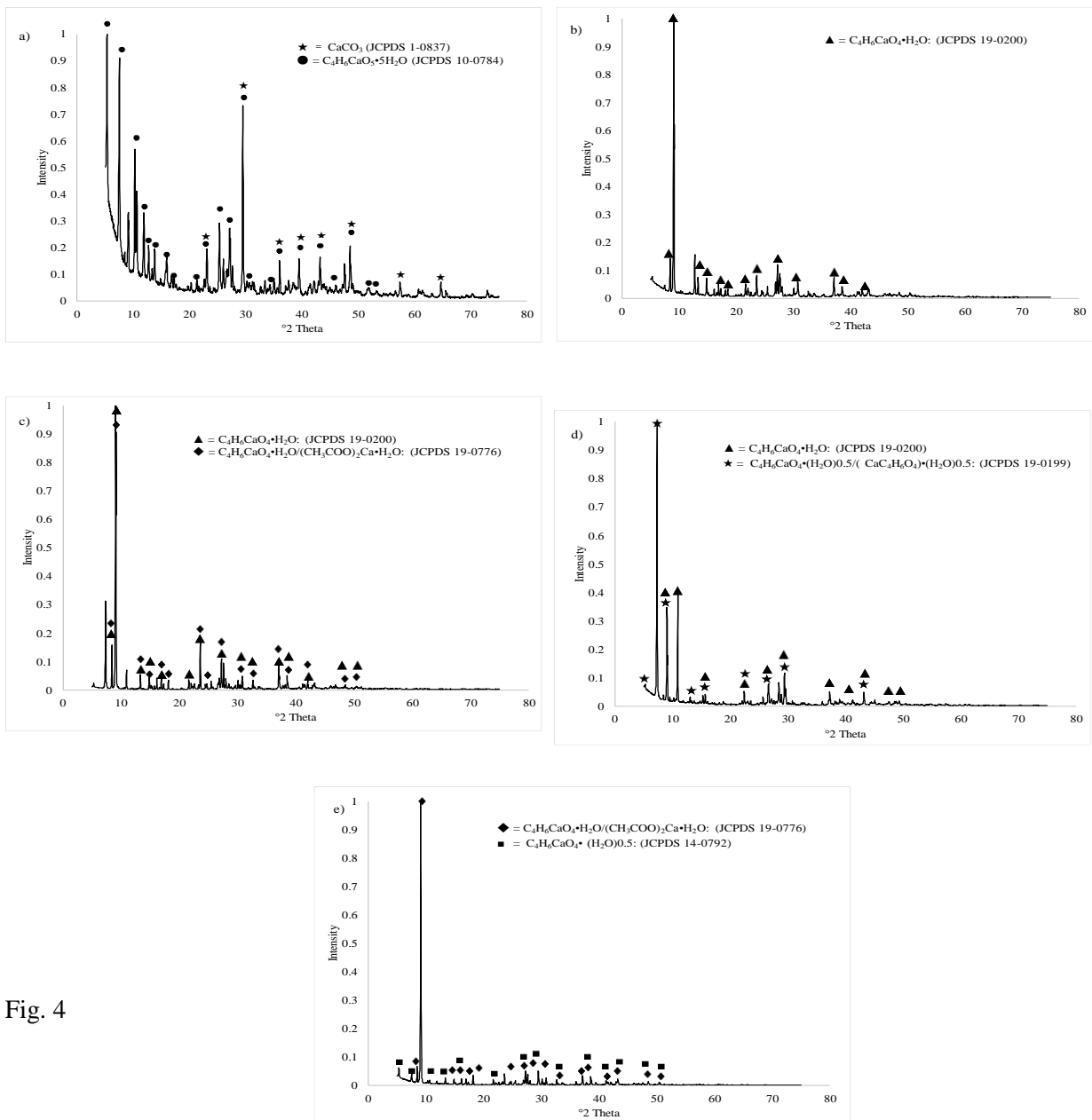


Fig. 4

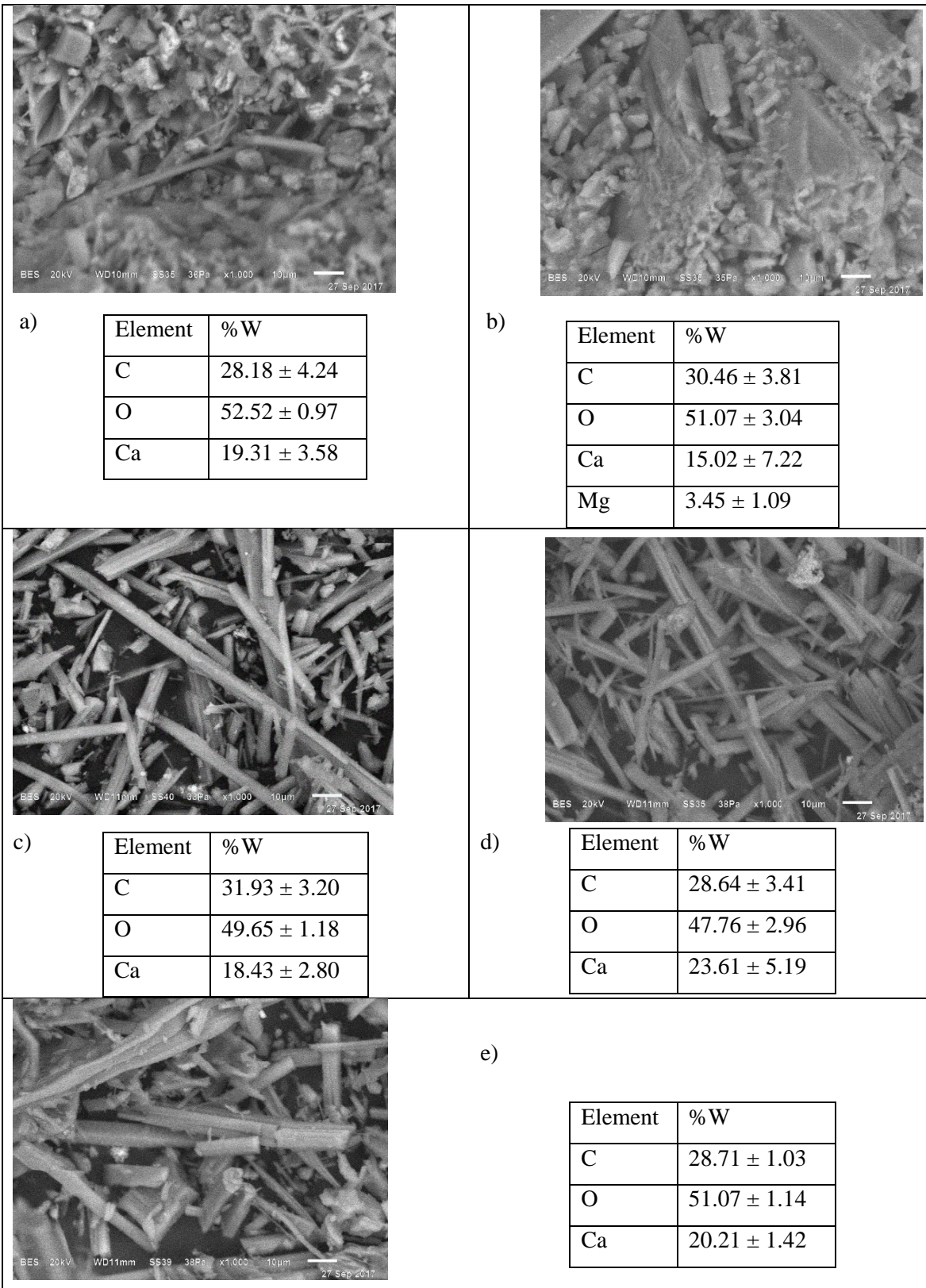


Fig 5.

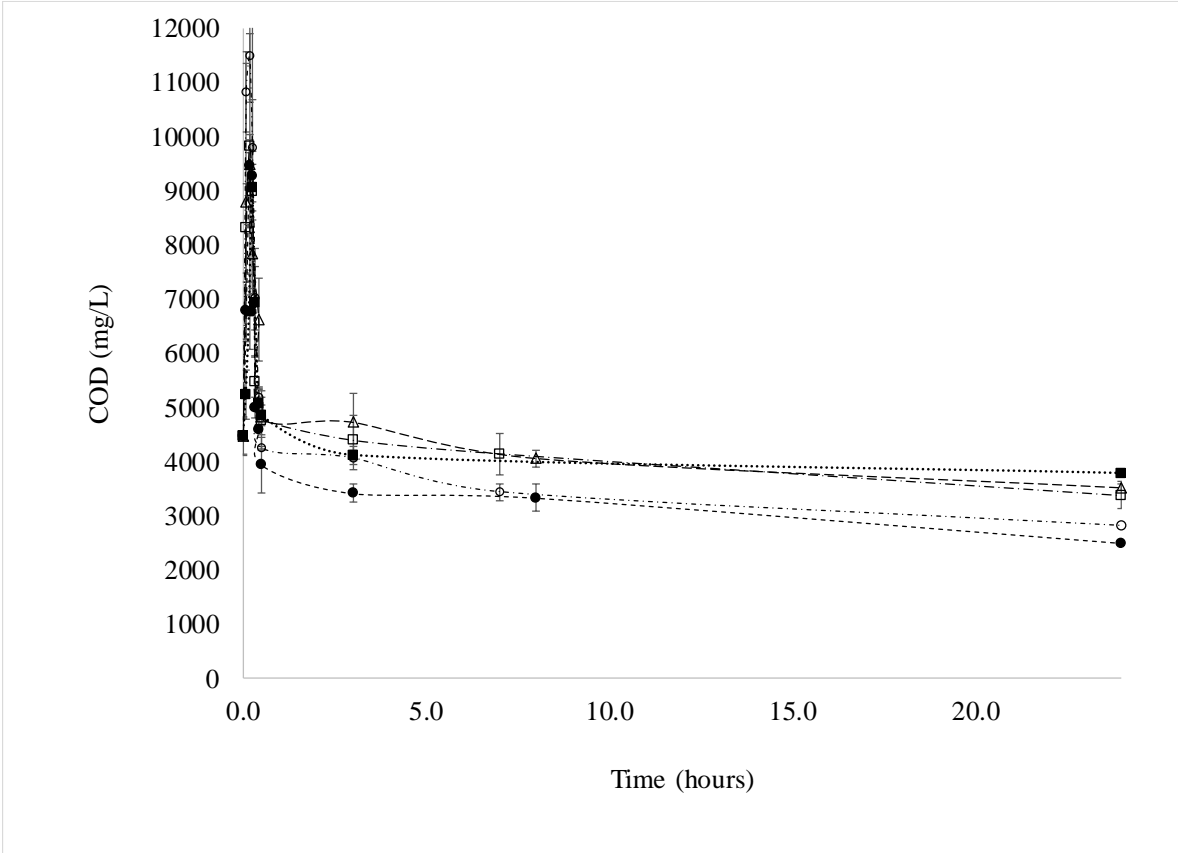


Fig. 6



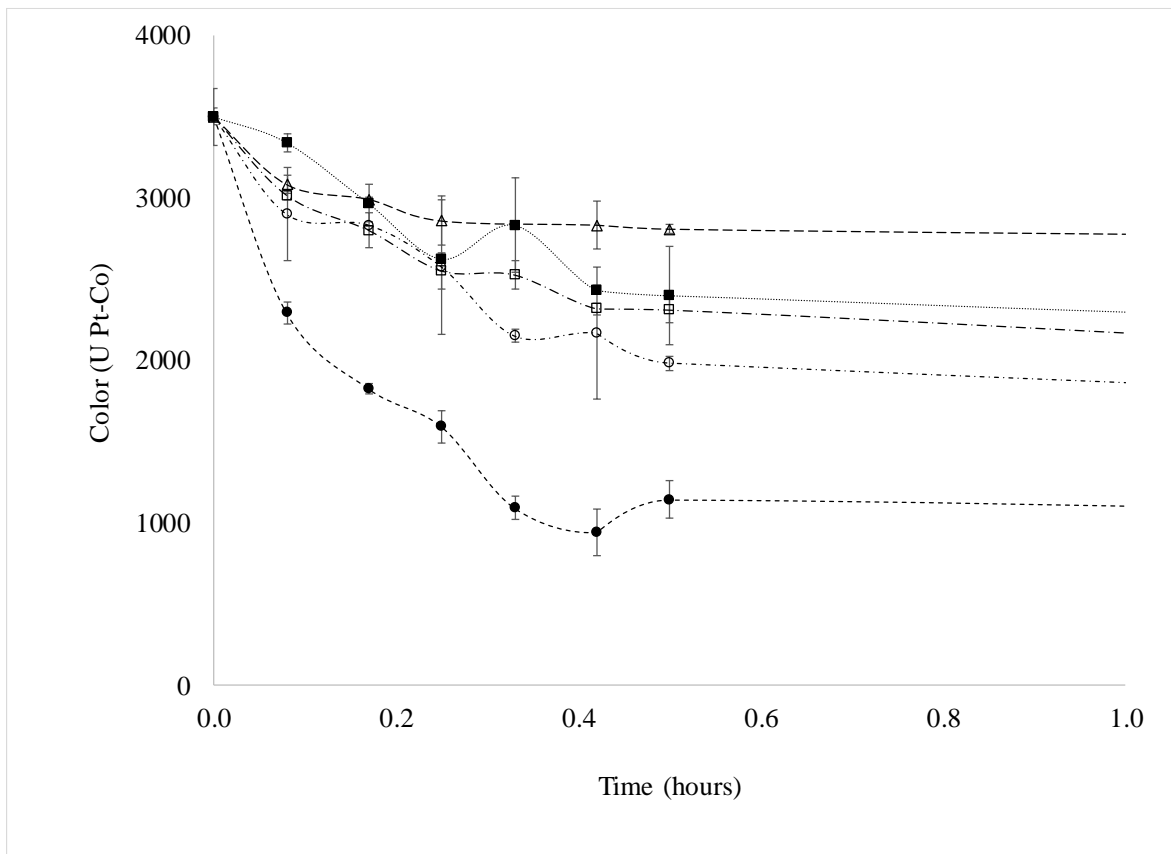


Fig. 7

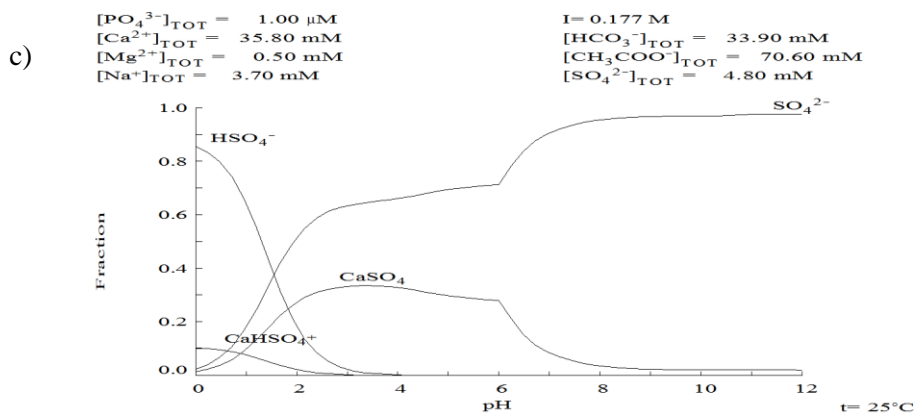
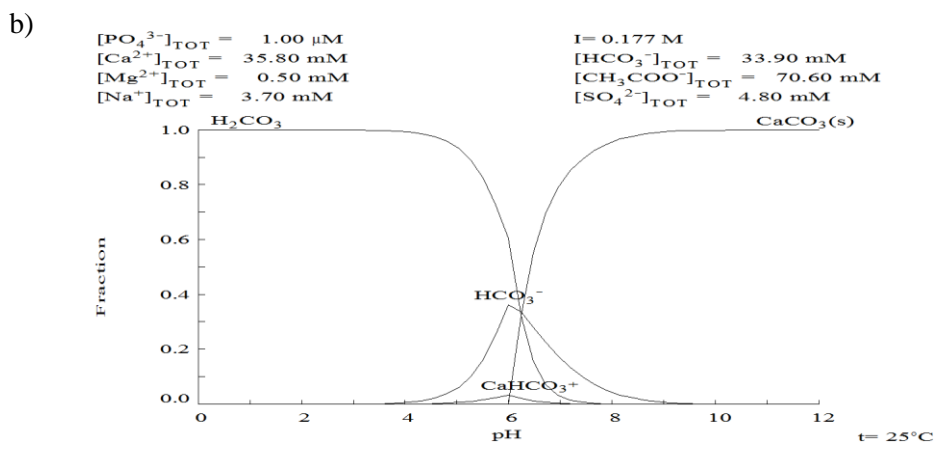
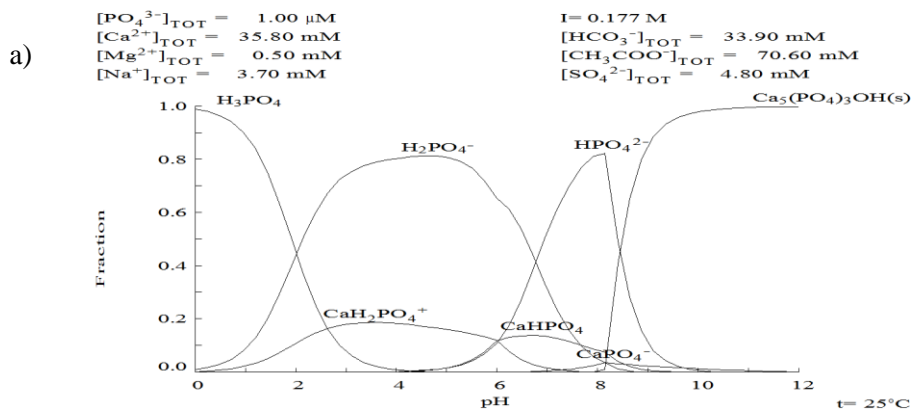


Fig. 8

**Table 1.** Thermodynamic parameters of each synthesis of calcium acetate

| Calcium acetate | $\Delta H^\circ_f$<br>kJ/mol | $\Delta S^\circ_f$<br>kJ/mol K | Temperature<br>K  | $\Delta G^\circ_f = \Delta H - T\Delta S$<br>kJ/mol | Experimental yield<br>% |
|-----------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------|---|-------------------------|
| CaAc1           | 9.68                         | 0.06904                        | $304.7 \pm 8.41$  | -11.39  | $79.78 \pm 2.16$        |
| CaAc2           | -168.15                      | -0.09146                       | $306.8 \pm 10.98$ | -140.09   | $73.84 \pm 3.98$        |
| CaAc3           | -158.42                      | -0.02242                       | $309.5 \pm 11.21$ | -151.48   | $89.87 \pm 1.43$        |
| CaAc4           | -329.57                      | -0.11388                       | $305.0 \pm 11.07$ | -294.84   | $82.42 \pm 1.70$        |
| CaAc5           | -168.15                      | -0.09146                       | 304.8             | -140.27   | 98.03                   |

**Table 2.** Comparison between JCPDS patterns and calcium acetates samples

| Acetate of Calcium | Compounds   | JCPDS Cards   |
|--------------------|---|---------------|
| CaAc1              | $C_4H_6CaO_5 \cdot 5H_2O$   | JCPDS 10-0784 |
|                    | $CaCO_3$  | JCPDS 1-0837  |
| CaAc2              | $C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O$  | JCPDS 19-0200 |
| CaAc3              | $C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O$  | JCPDS 19-0200 |
|                    | $C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O / (CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$                 | JCPDS 19-0776 |
| CaAc3              | $C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O$  | JCPDS 19-0200 |
|                    | $C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O / (CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$                 | JCPDS 19-0776 |
| CaAc4              | $C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O$  | JCPDS 19-0200 |
|                    | $C_4H_6CaO_4 \cdot (H_2O)_{0.5} / (CaC_4H_6O_4) \cdot (H_2O)_{0.5}$ | JCPDS 19-0199 |
| CaAc5              | $C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O / (CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$                 | JCPDS 19-0776 |
|                    | $C_4H_6CaO_4 \cdot (H_2O)_{0.5}$                                    | JCPDS 14-0792 |

**Table 3.** SWW physicochemical characterization: Before and after treatments, with CaAc1 at pH 12 and pH 4

| Parameter                                   | Initial sample           | (CaAc1):<br>Ca(OH) <sub>2</sub><br>pH 12 | (CaAc1):<br>HAc<br>pH 4 | (CaAc1):<br>HCl<br>pH 4 | (CaAc1):<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>pH 4 |
|---|--------------------------|--|-------------------------|-------------------------|--|
| TSS (mg/L)                                  | 1013                     | 124                                      | 220                     | 180                     | 175  |
| Turbidity (NTU)                             | 599.3                    | 44                                       | 154                     | 144                     | 144  |
| Color Pt-Co U                               | 3500                     | 533                                      | 890                     | 650                     | 925  |
| Electric conductivity<br>(mS/cm)            | 0.7041                   | 7.756                                    | 4.656                   | 5.109                   | 4.421  |
| Total hardness (mg<br>CaCO <sub>3</sub> /L) | 188.69                   | 1380                                     | 1390                    | 1246                    | 1285   |
| NH <sub>3</sub> -N (mg/L)                   | 447.5                    | 360                                      | 452                     | 442                     | 400  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)         | 11.2                     | 18.85                                    | 31.85                   | 12.65                   | 13.6   |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)        | 856                      | 509                                      | 1387                    | 1407                    | 1293   |
| pH  | 7.73                     | 12.04                                    | 4.37                    | 4.21                    | 4.27   |
| Alkalinity (mg CaCO <sub>3</sub> /L)        | 1704                     | 2469                                     |                         |                         |  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)        | 465.75                   | 164                                      | 216                     | 173                     | 1976   |
| Fe (mg/L)                                   | 3.056                    | 0.095                                    | 1.688                   | 1.410                   | 1.95   |
| Cu (mg/L)                                   | 0.152                    | 0.028                                    | 0.102                   | 0.046                   | 0.065  |
| Na (mg/L)                                   | 84.85                    | 54.001                                   | 76.098                  | 72.431                  | 73.726   |
| Ca (mg/L)                                   | 24.93                    | 374                                      | 311                     | 282                     | 293  |
| Mg (mg/L)                                   | 12.27                    | 0.493                                    | 16.211                  | 16.034                  | 16.423   |
| K (mg/L)                                    | 42.23                    | 32.101                                   | 43.130                  | 42.619                  | 44.819   |
| COD (mg/L)                                  | 4472                     | 2890                                     | 6568                    | 3287                    | 3475   |
| TOC (mg/L)                                  | 1171                     | 1404                                     | 1303                    | 253                     | 264  |
| BOD <sub>5</sub> (mg/L)                     | 1780                     | 563                                      | 560                     | 563                     | 564  |
| biodegradability index                      | 0.39                     | 0.19                                     | 0.085                   | 0.17                    | 0.16   |
| Fecal coliforms (CFU/100<br>mL)             | 5.4 x<br>10 <sup>5</sup> | <200                                     | <200                    | 200                     | <200   |
| Total Coliforms (CFU/100<br>mL)             | 5.4 x<br>10 <sup>5</sup> | < 200                                    | <200                    | 1700                    | 3500   |

**Table 4.** Kinetics constants on COD removal at pH 12

| Acetate | Zero order<br>$r_c = \frac{dC}{dt} = k_0$ |        | First order<br>$r_c = \frac{dC}{dt} = k_1 C$ |        | Second order<br>$r_c = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2$ |        |
|---------|---|--------|--|--------|---|--------|
|         | DQO                                       |        |  |        |   |        |
|         | $k_0$ [=] mg/L/h                          | $R^2$  | $k_1$ [=] 1/h                                | $R^2$  | $k_2$ [=] 1/(mg/L) h                            | $R^2$  |
| CaAc1   | -58.59                                    | 0.9055 | -0.0171                                      | 0.9329 | $5 \times 10^{-6}$                              | 0.9557 |
| CaAc2   | -68.977                                   | 0.7668 | -0.0176                                      | 0.9546 | $6 \times 10^{-6}$                              | 0.9695 |
| CaAc3   | -55.553                                   | 0.9116 | -0.0135                                      | 0.9313 | $3 \times 10^{-6}$                              | 0.9488 |
| CaAc4   | -60.868                                   | 0.9082 | -0.0138                                      | 0.9741 | $4 \times 10^{-6}$                              | 0.9867 |
| CaAc5   | -42.372                                   | 0.6509 | -0.0098                                      | 0.678  | $2 \times 10^{-6}$                              | 0.7055 |
|         | COLOR                                     |        |  |        |   |        |
|         | $k_0$ [=] U Pt Co/h                       | $R^2$  | $k_1$ [=] 1/h                                | $R^2$  | $k_2$ [=] 1/(U Pt Co) h                         | $R^2$  |
| CaAc1   | -53.957                                   | 0.8696 | -0.0525                                      | 0.9692 | $6 \times 10^{-5}$                              | 0.9998 |
| CaAc2   | -25.834                                   | 0.7502 | -0.0373                                      | 0.8408 | $6 \times 10^{-5}$                              | 0.916  |
| CaAc3   | -54.819                                   | 0.8167 | -0.0272                                      | 0.8632 | $1 \times 10^{-5}$                              | 0.9068 |
| CaAc4   | -36.467                                   | 0.7479 | -0.0224                                      | 0.8352 | $1 \times 10^{-5}$                              | 0.9062 |
| CaAc5   | -42.389                                   | 0.9389 | -0.0234                                      | 0.9662 | $1 \times 10^{-5}$                              | 0.9843 |

$r_c$  = rate of conversion;  $k_0$ ,  $k_1$ , and  $k_2$  are the reaction rate constants;  $t$  is the reaction time; and  $C$  is the final concentration).

## 5.2 Discusión de resultados del artículo 1

Eliminación de especies químicas inorgánicas y materia orgánica de agua residual del rastro mediante acetato de calcio sintetizado a partir de cascarón de huevo

El aumento de la población y la dieta de cada persona hace que la industria cárnica genere más residuos, los cuales requieren de un tratamiento adecuado, este tipo de aguas residuales están compuestas principalmente de grasa, nitrógeno, cloruros, sulfatos, fosfatos, patógenos, estiércol y despojos, lo que genera agua residual con alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>), el mayor problema lo causa la sangre debido a que esta tiene la capacidad de inhibir la formación de flóculos y produce el incremento de ácidos grasos volátiles (AVG) lo que genera adicionalmente espuma dando mal olor y aspecto al agua.

Además del grave daño que ocasiona este tipo de agua al medio ambiente, adicionalmente afecta directamente al ser humano y animales, debido a que provoca diversas enfermedades como la encefalopatía espongiiforme bovina, hepatitis E, brucelosis, *Escherichia coli* O157: H7, síndrome del niño azul entre otras, por estos motivos la presente investigación reportada en este artículo llevó a cabo el muestreo y caracterización del agua residual de un matadero municipal del estado de México, el cual carece de una planta de tratamiento de aguas residuales lo que genera que este desecho sus residuos directamente al alcantarillado.

La investigación consistió en efectuar la precipitación química para dar tratamiento a este tipo de aguas residuales, debido a que este tipo de proceso hace uso de compuestos químicos con el objetivo de alterar el estado físico de los sólidos disueltos y suspendidos y facilitar su eliminación por sedimentación. Para llevar a cabo la precipitación se sintetizó acetato de calcio (Ca(Ac)<sub>2</sub>) de cinco formas diferentes a partir de cascarón de huevo de gallina, cal viva (90%) y ácido acético (HAc), el acetato sintetizado se empleó como precipitante principalmente de iones bicarbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), iones sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), e iones fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) los cuales se encuentran presentes en solución. Con el uso de este precipitante se suprimió el uso de productos químicos como el sulfato ferroso, sulfato de aluminio, cloruro férrico, sulfato férrico y polielectrolitos aniónicos, los cuales son costosos y tóxicos en altas concentraciones.

La síntesis de acetato de calcio se llevó a cabo de la siguiente manera, se recolectó cascarón de huevo de gallina de diferentes establecimientos, enseguida se lavó, secó, trituró y tamizó empleando tamiz de malla 100 y 200. La primera forma se llevó a cabo empleando cascarón de huevo de gallina y HAC el cual se adicionó estequiométricamente considerando la cantidad de calcio presente en el cascarón de huevo (94-95%) (CaAc1); la segunda forma se llevó a cabo utilizando cal viva y HAC (CaAc2); la tercer forma se realizó empleando una mezcla de cáscara de huevo y cal viva en relación 1:1% en peso (CaAc3); para la cuarta forma se mezcló estequiométricamente una mezcla de cascarón de huevo y cal viva en relación 1:2% en peso (CaAc4) y finalmente para la quinta forma se añadió HAC y CaO el cual se obtuvo a partir de la calcinación del cascarón de huevo de gallina a 1223.15 K durante 3 h (CaAc5).

La síntesis de acetato de calcio se determinó termodinámicamente calculando la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía de cada reacción, del análisis termodinámico se concluyó que la reacción concerniente al (CaAc1) es una reacción endotérmica y espontánea ( $\Delta H_f = 9.68$  kJ/mol y  $\Delta G_f = -11.39$  kJ/mol), mientras que las demás reacciones son exotérmicas y espontáneas, con la finalidad de proporcionar calor a la reacción (CaAc1) se empleó un concentrador solar el cual permitió mantener la temperatura de reacción, llevar a cabo la reacción y posteriormente evaporar el agua en exceso.

Los diferentes acetatos sintetizados se caracterizaron por IR y se compararon con acetato de zinc, grado reactivo, este análisis demostró que los 5 diferentes acetatos presentan picos característicos correspondientes al estiramiento del enlace O–C–O del anión acetato a  $621\text{ cm}^{-1}$ , además se observaron bandas en la región de  $3059\text{--}3253\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen al estiramiento del enlace O–H, adicionalmente se observaron dos bandas a  $1425$  y  $1546\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de flexión del  $\text{CH}_3$  y al estiramiento antisimétrico del enlace C–O respectivamente.

Los diferentes acetatos además se caracterizaron mediante difracción de rayos X, los difractogramas se compararon con las tarjetas (JCPDS), se llegó a la conclusión de que tanto el CaAc1 como el CaAc2 corresponden a acetatos pentahidrato y monohidrato  $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_5 \bullet 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_5 \bullet \text{H}_2\text{O}$ , mientras que los acetatos restantes corresponden a acetatos monohidrato y medio hidratado  $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_5 \bullet 0.5\text{H}_2\text{O}$ , estudios anteriores informaron que los acetatos semihidratado son termodinámicamente más estables que los completamente hidratados, por tal razón los acetatos (CaAc1 y CaAc2) por ser pentahidratados y monohidratados son los que presentaron mayor eficiencia en la remoción de DQO y color debido a que el Ca está más disponible que en los otros.



El análisis de SEM muestra que los acetatos CaAc3, CaAc4 y CaAc5 son cristales en forma de aguja, mientras que los acetatos CaAc1 y CaAc2 presentan cristales de formas diferentes. El análisis de EDS mostró que la composición de todas las muestras es muy similar con elementos característicos como el oxígeno, calcio y carbono. Sin embargo, el magnesio fue el único elemento observado en la muestra de CaAc2, este elemento puede haberse originado a partir de las impurezas presentes en la cal viva.

La caracterización inicial del agua residual indicó bajo índice de biodegradabilidad (0.39), debido a que presentó una DQO de 4472 mg/L y una DBO<sub>5</sub> de 1780 mg/L, la composición del agua es variada presenta alta concentración de SST de 1013 mg/L, color de 3500 U Pt-Co y turbiedad de 599.3 UNT debido a la presencia de sangre, pelo, grasas y estiércol, también se detectó alta concentración de (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) y (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), (856 y 465.75 mg/L), metales como el Fe (3.05 mg/L), Ca (24.93 mg/L), Na (84.85 mg/L) y K (42.23 mg/L) fueron detectados debido a la presencia de sangre en la muestra.

Los experimentos a pH 12 demostraron que el acetato CaAc2 es el acetato que remueve en un mayor porcentaje la DQO (44.1%), el análisis realizado en la investigación indicó que las cinéticas en función a la remoción de DQO se comportan como reacciones de segundo orden con una R<sup>2</sup>= 0.9695 y k =6 x 10<sup>-6</sup> L/mg h, lo cual indica que la velocidad de la reacción depende significativamente de uno de los reactivos o bien de una mezcla de dos diferentes.

La precipitación química llevada a cabo empleando los cinco diferentes acetatos tuvieron como objetivo precipitar sulfatos, fosfatos y carbonatos presentes en el agua en forma de yeso, hidroxiapatita y carbonato de calcio respectivamente, el CaAc1 fue el acetato de calcio que removió una mayor concentración de fosfatos y sulfatos a pH 12 con una remoción del 40.5 y 64.7%, respectivamente. También se llevó a cabo la precipitación química a pH 4, con HAc, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl, cada ácido tuvo diferentes ventajas y desventajas debido a que la remoción de cada contaminante fue distinta, por ejemplo, cuando se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> los sulfatos incrementaron considerablemente, mientras que al utilizar HAc la DQO se incrementó drásticamente, los fosfatos a pH ácido incrementan debido a la formación de órganofosfatos presentes en la materia orgánica los cuales se disuelven y no precipitan.

En conclusión, el uso de acetato de calcio como precipitante suprime el uso de productos químicos costosos, y promueve la reutilización de residuos provenientes de la alimentación dándoles un valor agregado y un nuevo uso, con la síntesis de este precipitante, los rastro municipales podrán implementar un tratamiento sustentable, eficiente, seguro y sobre todo económico.

### 5.3 Segundo artículo enviado

---

En esta sección se presenta el segundo artículo de investigación realizado a partir del acoplamiento del tratamiento vía fotólisis-Fenton heterogéneo solar

#### Carta de envío

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Ref: JPHOTOCHEM\_2019\_640

Title: Characteristics of Slaughterhouse Wastes and Photocoagulation Pretreatment Coupled to a Solar Photo-Fenton Process.

Journal: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Dear Dr. Linares,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE@at:[http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL\\_ACR=JPHOTOCHEM](http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=JPHOTOCHEM) and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry



April 22<sup>th</sup> 2019

Jayaraman Sivaguru

Regional Editor

**Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**

We are submitting our paper entitled: **Characteristics of Slaughterhouse Wastes and Photocoagulation Pretreatment Coupled to a Solar Photo-Fenton Process.**

By Laura Garduño-Pineda<sup>a</sup>, Verónica Martínez-Miranda<sup>a</sup>, Marcos J. Solache-Ríos<sup>b</sup>, Ivonne Linares-Hernández<sup>a\*</sup>, Elia Alejandra Teutli-Sequeira<sup>c</sup> and Mario Esparza Soto<sup>a</sup>.

This study proposes an alternative treatment of slaughterhouse wastewater (SHW) with high organic load via photolysis coupled to a heterogeneous solar Fenton treatment. Direct photolysis was evaluated using a compound parabolic collector (CPC) in the presence and absence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at different pH values. This treatment does not require the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and experiments were carried out at the pH of the sample (6.4). Removals of 81.26% of COD and 86.48% of color were achieved; photolysis removed up to 99% of total and fecal coliforms, as well as 91.74% and 33.53% of sulphates and phosphates, respectively. Catalysts were prepared by electrochemical methods consisting of the modification of a clinoptilolite zeolite with Cu, Fe, and Fe-Cu, for use in a heterogeneous solar Fenton treatment. The catalysts were characterized by XRD and EDS, whereby Cu and Fe were identified in the different zeolites, and it was observed that the crystalline structures of the zeolites were preserved through the modifications. The heterogeneous solar Fenton treatment was evaluated at pH 2.8 and 6.4 using the different modified zeolites. Removal efficiencies of 14%-15% of COD and 71%-75% of color were achieved at pH 2.8, and of 58%-71% of COD and 92%-95% of color at pH 6.4. The coupled system showed a synergistic effect, with the direct photolysis followed by the solar Fenton treatments carried out under similar conditions of pH (2.8 and 6.4), with 0.195 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the three catalysts. The optimal pH was shown to be 6.4, under which conditions global removal efficiencies of 84.51%-91.59% of COD and 95.76%-99.98% of color were achieved. At pH 2.8, removals of 78.75%-88.42% of COD and 92.84%-96.14% of color were achieved. IR analysis showed



Carretera Toluca – Ixtlahuaca km. 14.5  
San Cayetano Morelos, Toluca, Estado de México. CP. 50120  
Teléfonos +52 (722) 296-5550/51 +52 (722) 180-6191/92  
Extensiones conmutador UAEM 6520/21/22





Universidad Autónoma del Estado de México  
Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias de Agua

the breakdown of the pyrrole group of hemoglobin (Hb), and the products derived from the oxidation included amino-, vinyl-, and vinylidene-containing fragments, which are characteristic of Hb fragmentation and decarboxylation of the organic compounds in the samples. Fluorescence spectroscopy indicated that the fluorescence intensity (FI) attributed to the proteins of Hb decreased when the photolysis or coupled treatments were applied. However, the fluorescence attributed to humic substances remained after the treatments.

**Novely statement:**

The main novel contribution of this research was to study the photocogulation-flocculation mechanism involved in the photolysis of organic substances in the slaughterhouse wastewater, taking advantage of the iron contained in the blood and without the addition of any reagent. Removals of 81.26% of COD and 86.48% of color were achieved; photolysis removed up to 99% of total and fecal coliforms, as well as 91.74% and 33.53% of sulphates and phosphates, respectively.

In addition, heterogeneous solar photo-Fenton process using solar irradiation collected by a CPC was proved as an alternative treatment for SHW. Three types of modified zeolites (ZFe, ZCu, and ZFe-Cu) were synthesized as heterogeneous catalysts in order to treat SHW by the solar photo-Fenton process at neutral pH, generally Fenton processes are carried out at pH 2.8. Results showed that the catalytic activity of the modified zeolites significantly improved the degradation of dissolved organic matter (DOM).

Thanks for your time and attention and I look forward to hearing from you soon. Sincerely,  
Ivonne Linares Hernández  
E-mail: [ivonnelinaires1978@yahoo.com.mx](mailto:ivonnelinaires1978@yahoo.com.mx)



Extensiones conmutador UAEM 6520/

Carretera Toluca – Ixtlahuaca km. 14.5  
San Cayetano Morelos, Toluca, Estado de México, CP. 50120  
Teléfonos +52 (722) 296-5550/51 +52 (722) 180-6191/92



# Characteristics of Slaughterhouse Wastes and Photocoagulation Pretreatment Coupled to a Solar Photo-Fenton Process

Laura Garduño-Pineda<sup>a</sup>, Verónica Martínez-Miranda<sup>a</sup>, Marcos J. Solache-Ríos<sup>b</sup>, Ivonne Linares-Hernández<sup>a\*</sup>, Elia Alejandra Teutli-Sequeira<sup>c</sup> and Mario Esparza Soto<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias Agua. Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

\*Corresponding author: [ilinaresh@uaemex.mx](mailto:ilinaresh@uaemex.mx)

<sup>b</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Departamento de Química, carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, C.P. 52750, Ocoyoacac, Estado de México, México.

<sup>c</sup>Cátedras CONACYT

## Highlights

A photocoagulation-flocculation mechanism was observed in the photolysis treatment  
The iron in the blood was the coagulant and no addition of any reagent was necessary  
81.26% of COD, 86.48% of color and 99% of coliforms were achieved by photolysis  
ZFe, ZCu, and ZFe-Cu were synthesized electrochemically as heterogeneous catalysts  
Solar photo-Fenton was carried out at neutral pH, the DOM degradation was improved

## Abstract

This study proposes an alternative treatment of slaughterhouse wastewater (SHW) with high organic load via photolysis coupled to a heterogeneous solar photo-Fenton treatment. Direct photolysis was evaluated using a compound parabolic collector (CPC) in the presence and absence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at different pH values. This treatment does not require the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and experiments were carried out at the pH of the sample (6.4). Removals of 81.26% of COD and 86.48% of color were achieved; photolysis removed up to 99% of total and fecal coliforms, as well as 91.74% and 33.53% of sulphates and phosphates, respectively. Catalysts were prepared by electrochemical methods consisting of the modification of a clinoptilolite zeolite with Cu, Fe, and Fe-Cu, for use in a

heterogeneous solar photo-Fenton treatment. The catalysts were characterized by XRD and EDS, whereby Cu and Fe were identified in the different zeolites, and it was observed that the crystalline structures of the zeolites were preserved through the modifications. The heterogeneous solar Fenton treatment was evaluated at pH 2.8 and 6.4 using the different modified zeolites. Removal efficiencies of 14%-15% of COD and 71%-75% of color were achieved at pH 2.8, and of 58%-71% of COD and 92%-95% of color at pH 6.4. The coupled system showed a synergistic effect, with the direct photolysis followed by the solar Fenton treatments carried out under similar conditions of pH (2.8 and 6.4), with 0.195 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the three catalysts. The optimal pH was shown to be 6.4, under which conditions global removal efficiencies of 84.51%-91.59% of COD and 95.76%-99.98% of color were achieved. At pH 2.8, removals of 78.75%-88.42% of COD and 92.84%-96.14% of color were achieved. IR analysis showed the breakdown of the pyrrole group of hemoglobin (Hb), and the products derived from the oxidation included amino-, vinyl-, and vinylidene-containing fragments, which are characteristic of Hb fragmentation and decarboxylation of the organic compounds in the samples. Fluorescence spectroscopy indicated that the fluorescence intensity (FI) attributed to the proteins of Hb decreased when the photolysis or coupled treatments were applied. However, the fluorescence attributed to humic substances remained after the treatments.

**Keywords:** Slaughterhouse Wastes, Photolysis, Heterogeneous Solar Photo-Fenton, Coupled Treatment, Modified Zeolite Catalyst.

## 1 Introduction

The Council of the European Union defines slaughterhouses as facilities for moving or lairaging animals and used for the commercial slaughter of animals. They can be specialized in one type of livestock, such as pigs, cattle, sheep, goats, or rabbits, or they can be polyvalent [1]. Slaughterhouse facilities use vast volumes of fresh water daily for numerous cleaning procedures, including preprocessing, slaughtering, bleeding, scalding, evisceration, storing, packaging, rendering, blood washing, equipment sterilization, and work area cleaning [2,3]. As a result, high organic contents are present in slaughterhouse wastewater effluents (SHW). In addition to the high level of organic compounds (and therefore high biochemical and chemical oxygen demands), high concentrations of total nitrogen, total phosphorous, chlorides, pathogenic microorganisms, suspended solids and colloidal compounds such as blood, protein, fat, and cellulose, as well as oil and grease are present. The presence of these compounds significantly increases the eutrophic indexes of pollution [4],

threatening the health of both animals and humans. Among the numerous by-products that the meat industry generates, blood is one of the most problematic due to the great amount produced and its high pollutant load. Furthermore, the large amounts of solids (18%) and COD (500,000 mg O<sub>2</sub>/L) in the SHW pose serious environmental risks [5].

Numerous processes can be used for SHW degradation, including physicochemical treatments such as dissolved air flotation, coagulation and flocculation, and electrocoagulation, biological treatments such as anaerobic and aerobic treatments, advanced oxidation processes (AOPs), or combined processes; each treatment has different benefits and drawbacks depending on the physicochemical characteristics of the specific SHW [6]. Most previous studies have employed biological processes such as activated sludge treatment, stabilization ponds, or aerobic and anaerobic reactors. These systems are effective and economic, but usually require long hydraulic retention times, large areas, involve a high energy demand (for aeration), and generate large amounts of sludge [3].

In addition, SHW may contain toxic and non-biodegradable organic substances, rendering conventional treatments insufficient. Thus, AOPs are used to improve the biodegradability of wastewaters containing non-biodegradable organic compounds without requiring the use of additional chemicals and avoiding the formation of hazardous byproducts. AOP-based treatments use strong oxidizing agents (such as O<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and/or catalysts (such as Fe, Mn, or TiO<sub>2</sub>), usually in combination with high-energy radiation (i.e., UV or solar irradiation). AOPs predominantly involve the generation of a very powerful and non-selective oxidizing species, the hydroxyl radical ( $\bullet$ OH), for the mineralization of persistent and hazardous pollutants [7].

In this way, the photochemical treatment of water using radiation forms the basis of an AOP that does not require the addition of chemicals. Photolysis generates the hydroxyl radical, which then degrades traces of organic contaminants and which is particularly effective toward the inactivation of protozoan pathogens [8,9]. When UV or solar irradiation is combined with a powerful oxidant such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the organic degradation efficiency can be significantly enhanced due to the hydroxyl radicals generated by the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [10].

The degradation and mineralization efficiency of organic pollutants by Fenton processes can be improved by photochemical processes promoted by the simultaneous irradiation with inexpensive and renewable sunlight; resulting in the so-called solar photo-Fenton process. This process is based on classical Fenton's reaction chemistry, wherein a small amount of catalytic Fe<sup>2+</sup> ions is added to

the contaminated solution to react with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , producing  $\text{Fe}^{3+}$  ions and  $\bullet\text{OH}$  [11]. The use of the heterogeneous photo-Fenton reaction to oxidize organic contaminants in water has been reported in the literature [12, 13].

The main disadvantage of photo-Fenton and Fenton processes is the use of dissolved iron as a catalyst, as it requires subsequent removal from the treated water, mostly in the form of iron oxyhydroxide sludge, and necessitates the use of low pH (around pH 3) to keep the iron in solution. On the other hand, the heterogeneous process works over a wider pH range, but the reuse of iron has scarcely been studied. Among the different catalysts used in heterogeneous Fenton-like reactions, Fe-containing zeolites have shown high catalytic activities in the oxidation of organic compounds, with minimal iron leaching [10]. Several studies have employed artificial UV light to transform the heterogeneous Fenton-like process to a heterogeneous photo-Fenton-like process using Fe-zeolites. A few of these studies have explored the use of solar light as an irradiation source. Almazán-Sánchez et al. (2017) evaluated a heterogeneous photo-Fenton process in the treatment of aqueous solutions of indigo blue and textile wastewater, using iron-modified clay (Mt-Fe) and copper-modified carbon (AC-Cu) as catalysts and UV irradiation from sunlight collected by a compound parabolic concentrator of linear focus (CPC-2D), at pH 7.0 and 6.8. Removal efficiencies of the dye were above 90% at 1.5 h and reached 93% after 4 h [14].

The goal of this research was to demonstrate photolysis pretreatment coupled to a heterogeneous solar photo-Fenton process using solar irradiation collected by a CPC as an alternative treatment for SHW. Three types of modified zeolites, ZFe-Fe, ZCu-Cu, and ZFe-Cu, were synthesized as heterogeneous catalysts in order to treat SHW by the solar photo-Fenton process at neutral pH. Results showed that the catalytic activity of the modified zeolites significantly improved the degradation of dissolved organic matter (DOM).

## **2 Materials and Methods**

### **2.1 Sampling and characterization**

The samples were collected in plastic containers from a municipal slaughterhouse in Mexico, cooled to 4 °C, and then transported to the laboratory for analysis and treatments. Color, turbidity, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total organic carbon (TOC), electrical conductivity, pH, total suspended solids (TSS), total hardness, ammonia nitrogen ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), nitrates



(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), total nitrogen, total phosphorous, phosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), metals (Fe, Cu, Na, Ca, Mg, K), and fecal and total coliforms were determined according to standard analysis methods. The raw and treated samples were also analyzed by IR spectrometry (Shimadzu IR Affinity-1S Fourier) and fluorescence spectroscopy.

## 2.2 Photolysis treatment

For the photolysis treatment, stamped quartz test tubes (10 mL) containing the wastewater were irradiated with natural sunlight in a solar collector. Solar radiation was measured with a Vantage Pro2<sup>®</sup> weather station (Davis Instruments). A semiconductor photodiode that responds only to radiation in the region of interest (#6450) with resolution medium erythema dose (MED) of 0 to 199 MEDs and accuracy of 5% was used over the wavelength range of 280 to 360 nm. Assays were performed between 11:30 am and 2:30 pm in Toluca state of Mexico, México.

The photolysis experiments consisted of a series of batch irradiations of SHW carried out at different pH values: natural pH (6.4), acidic pH (4.5 and 5.0), and basic pH (7.4, 8.5, and 9.0). The pH was adjusted using solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or Mg(OH)<sub>2</sub>. In the photolysis assays the accumulated energy (QUV) was measured. In equation (1), QUV<sub>n</sub> is the accumulated energy per volume unit (kJ/L), Δt is the time (s), A<sub>CS</sub> is the area of solar irradiation capture (m<sup>2</sup>), V<sub>ER</sub> is the reaction volume (L), and UV<sub>g</sub>, n is the incident solar radiation (W/m<sup>2</sup>) [15,16]:

$$QUV = QUV_n - 1 + \Delta t \overline{UV_g} n \left( \frac{A_{CS}}{V_{ER}} \right) \quad (1)$$

## 2.3 Zeolite catalyst preparation and characterization

Zeolite clinoptilolite (ZC) extracted from a natural deposit of zeolite located in Oaxaca, Mexico was used in this work as a support material for the heterogeneous catalyst (Fe, Cu, and Fe-Cu). The ZC material was crushed and sifted to a diameter of 2.8 mm, and then was washed several times with distilled water and dried in a solar collector for 24 h.

100 g of ZC was refluxed in a 3 M NaCl solution for 12 h to carry out the homoionization, and the zeolite was then filtered and washed with distilled water until a test for chloride ions using a AgNO<sub>3</sub> solution was negative. The zeolite was then dried in a solar collector for 24 h. Afterwards, the zeolite was modified electrochemically using the following procedure. 20 g of homoionized ZC (Z-Na) was placed in 400 mL of distilled water at pH <5 (adjusted with HCl), and 2 g of NaCl was added as

supporting electrolyte. Different electrode configurations were used to release the metal, namely Fe-Fe and Cu-Cu (herein referred to as ZFe-Fe and ZCu-Cu, respectively), and ZFe-Cu was prepared by placing the zeolite in a Fe-Fe system for one hour and then transferring it to a Cu-Cu system for another hour.

Electrodes with a superficial area of 0.002955 m<sup>2</sup> were positioned in a parallel arrangement with an inter-electrode separation of 0.0007 m. Two current intensities were evaluated, with 2A applied to the Cu system and 3A applied to the Fe system (676.81 and 1015.22 A/m<sup>2</sup>, respectively). Finally, the zeolite was filtered, washed with deionized water, and transferred to a solar collector for 24 h.

Faraday's law (equation 2) was used to calculate the theoretical concentrations of Fe and Cu (g) [17]:

$$C = \frac{MI t}{zF} \quad (2)$$

where M is the molecular weight (g/mol) of Fe or Cu, z is the number of electrons involved in the electrochemical reaction (Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup>), F is the Faraday constant (95600 C/mol), I is the current intensity (A), and t is the time (s).

The concentration of each metal in the zeolite samples was determined by atomic absorption spectroscopy. An acid digestion was first carried out, in which 0.25 g of each zeolite was put in 45 mL of deionized water, and 5 mL of HNO<sub>3</sub> and HCl (in a 2:1 volume ratio) were added. The mixtures were placed in Teflon vessels for microwave digestion, for 20 minutes at 170 psi and 180 °C. The metals were then determined by atomic absorption spectroscopy using a Varian SpectrAA-600 spectrophotometer.

The zeolites once used in the treatment by heterogeneous solar Fenton were designated with the following nomenclature (ZFe-FeS, ZCu-CuS and ZFe-CuS).

The zeolites (Z-Na, ZFe-Fe, ZCu-Cu, ZFe-Cu, ZFe-FeS, ZCu-CuS and ZFe-CuS) were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D-500 diffractometer coupled with a copper anode X-ray tube, and by scanning electronic microscopy (SEM) and electron X-ray dispersive spectroscopy (EDS) using a JEOL JSM-6610LV microscope.

#### 2.4 Ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalyst

Different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.048 M, 0.097 M, 0.195 M, 0.293 M, and 0.489 M) were tested in 10 mL of SHW with 0.1 g of modified zeolite (ZFe-Fe, ZCu-Cu, ZFe-Cu) added as a catalyst. Each treatment was conducted for 3 h, at natural pH (6.4) or pH 2.8. The removal efficiency was evaluated in terms of COD and color.

### 2.5 Heterogeneous solar photo-Fenton treatment

The heterogeneous solar photo-Fenton treatment was carried out using 0.195 M of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , which was determined to be the optimal concentration, at pH 6.4 or 2.8. The catalyst (0.3 g) was added to 30 mL of SHW, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  was dosed in twenty-minute intervals until a final concentration of 0.195 M was reached. The kinetics of the treatment were monitored for 3 h, and samples were taken every 20 min to determine COD and color.

### 2.6 Coupled photolysis-heterogeneous solar photo-Fenton treatment

The photolysis process was first carried out under optimal conditions (50 mL of SHW, pH 6.4, without  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 h) using solar irradiation. After the treatment was completed, the phases were separated and the remaining solution was treated by the heterogeneous solar photo-Fenton treatment at pH 6.4 and 2.8, with each of the three catalysts (0.5 g of catalyst, 50 mL of wastewater, 0.195 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in a solar collector. The treatment time was 2 h, and samples were taken every 10 min to determine color and COD. Finally, the removal efficiencies were calculated.

### 2.7 Infrared and fluorescence spectroscopies

IR spectra were recorded over the wavelength range of 4500–450  $\text{cm}^{-1}$  using a transmission cell for liquid samples.

Three-dimensional excitation-emission matrix (3-D EEM) fluorescence was measured using a fluorescence Perkin Elmer LS-55 spectrometer (Perkin Elmer, USA) equipped with a 150-watt xenon lamp as an excitation source. 3-D EEMs consisting of 45 emission scans were collected between 250 and 600 nm at excitation wavelengths ranging from 200 to 420 nm, in 5 nm increments. The excitation and emission slit widths were set to 10 nm. A 290-nm excitation filter was used to eliminate secondary Rayleigh scattering. The samples were analyzed at a concentration of less than 4  $\text{mg L}^{-1}$  soluble COD (adjusted by dilution) and at pH 3 (adjusted by the addition of 4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) to minimize the potential for metal binding and consequential fluorescence.

The 3-D EEM files were exported to Microsoft Excel with migration software. Different fluorescence indexes were extracted from the 3-D EEMs to determine the relative contributions of terrestrial microbial sources to the overall fluorescence intensity of the organic matter.

### 3 Results

#### 3.1 Characterization of SHW

Meat processing effluents are considered harmful worldwide due to their high organic content and complex composition of fats, proteins, fibers, pathogens, and pharmaceuticals used for veterinary purposes [6]. The SHW was characterized, and a high content of organic material was found: TOC 2 714.5 mg/L; COD 20 240 mg/L; BOD 10 017 mg/L; and biodegradability index (BOD/COD ratio) 0.49. The biodegradability index indicates that the effluent is largely biodegradable. The SHW contained a considerable amount of suspended solids (3 327 mg/L), colloidal compounds such as blood, protein, fat, and cellulose, and high concentrations of total nitrogen (2 250 mg/L), nitrates (100 mg/L), total phosphorous (1 296.5 mg/L), and phosphates (3 973.14 mg/L), as summarized in Table 1. These values indicate that the SHW would present several risks to water bodies, including eutrophication, temperature changes, and dissolved oxygen depletion. In addition to the high level of organic compounds, pathogenic microorganisms were detected (total and fecal coliforms  $3.5 \times 10^6$  and  $2.2 \times 10^5$  CFU/100 mL, respectively). *Escherichia coli* O157:H7, *Shigella* spp., *Salmonella* spp., and veterinary antibiotics used to control pathogens, promote weight gain, and prevent diseases in livestock are released during the evisceration process [2].

Among the byproducts that slaughterhouses generate, blood is one of the most problematic due to the large amount produced, and due to its high production it should be strictly controlled. If the blood is discharged into the sewage system or rivers, color and turbidity are dramatically increased, 13 275 Pt-Co U and 840 NTU were determined in this SHW, meaning that the environmental problems presented by this waste are serious. Some of the major components of blood are proteins (Hb) and plasma. Hemoglobin is the iron-containing oxygen-transport metalloprotein in red blood cells. In mammals, the protein makes up about 96% of the dry weight of red blood cells. Plasma is comprised of dissolved proteins (7%; e.g., serum albumins, globulins, and fibrinogen), water (91%), a large variety of electrolytes such as Fe (20.6 mg/L), Cu (0.46 mg/L), Na (140.4 mg/L), K (112.7 mg/L), Ca (34 mg/L), Mg (17.9 mg/L), sulfates (2171 mg/L), and low molecular weight compounds (1%) [5].

### 3.2 Photolysis and photolysis/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments

For photolysis treatment, levels of UV-A radiation were measured, with an average of 48.29 W/m<sup>2</sup>. Moreira et al. (2018) and Almazán-Sanchez et al. (2017) reported UV-A radiation levels of 40 and 54.29 W/m<sup>2</sup>, respectively [14,16].

Equation 3 shows the integration of the polynomial equation determined from the concentration of solar irradiation shown in Figure 1, in which the dotted line corresponds to the polynomial function.

$$\text{UV-A} = \int_0^3 5.069x^6 - 48.81x^5 + 180.08x^4 - 315.78x^3 + 258.4x^2 + 68.327x + 38.698 = 144.85 \frac{\text{Wh}}{\text{m}^2} \quad (3)$$

The accumulated UV-A energy (Q<sub>uv</sub>) for this system was 127.10 kJ/L  $\approx$  0.035 kWh/L after 3 h of treatment, over an area of 0.0025 m<sup>2</sup> on 0.1 L of SHW.

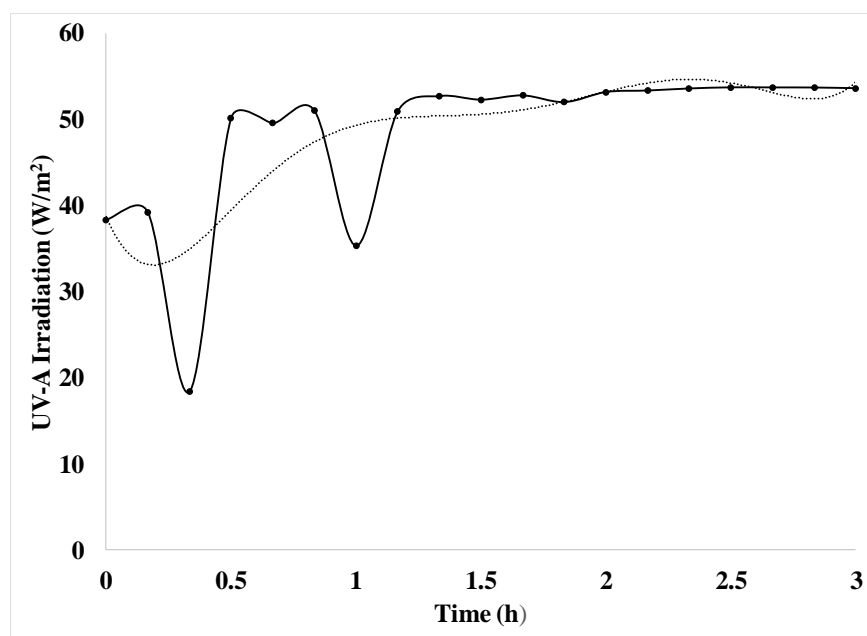


Figure 1. Solar irradiation during the photolysis treatment

Figure 2 shows the percent removals of color and COD at different pH values (4.5, 5.0, 6.4, 7.4, 8.5, and 9.0) by photolysis of SHW. The maximum removal efficiencies of color (86.38%-86.48%) and COD (80.54%-81.26%) were achieved at pH 6.4.

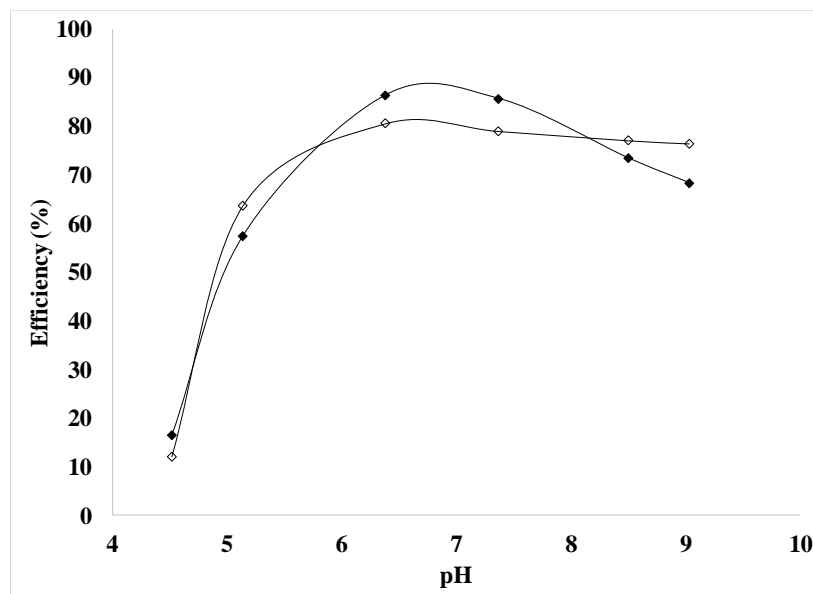


Figure 2. Removal percents of color (◆), and COD (◇) by the photolysis of SHW at different pH values (4.5, 5.0, 6.4, 7.4, 8.5 and 9.0), without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

The kinetics of COD and color removal by photolysis were studied at pH 6.4. During the photolysis treatment, destabilization was first observed, followed by coagulation, flocculation, and co-precipitation of the organic matter (photocoagulation). The COD was reduced from 20 240 mg/L to 3 792 mg/L, reaching 81.26% removal without addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. According to Wang et al. (2017), photolysis, both direct and indirect, causes the breakdown of many pollutants. In direct photolysis, the contaminant absorbs photons and is then degraded.

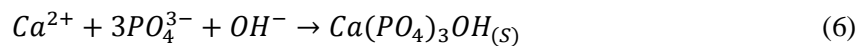
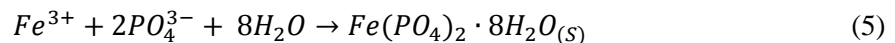
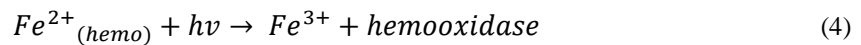
However, when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added, the COD was reduced to 7 489 mg/L, reaching a total removal efficiency of only 63%. The removal of color was similar with and without the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reaching 84.71 and 86.48%, respectively. In indirect photolysis, degradation occurs via reactions between the pollutants and a reactive species generated by photosensitizers which absorb radiation to reach an excited state. DOM and nitrate in the SHW have been recognized as important photosensitizers and play important roles in indirect photolysis. DOM has differential impacts on the photodegradation, either promoting degradation by acting as a photosensitizer, or hindering degradation by acting as a sunlight filter [18]. Reactive species such as •OH, singlet oxygen, and triplet excited organic matter can be generated during indirect photolysis, which then react with a wide variety of compounds and can be involved in the photodegradation of pollutants [18].

In order to explain the fact that the photolysis treatment resulted in better COD removal than the photolysis/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment, it is important to consider that the blood and a significant amount of suspended solids are the main constituents of SHW. In the photolysis treatment by UV sunlight, temperatures of  $54 \pm 3$  °C were reached, causing the destabilization, agglomeration, and precipitation of Hb, iron, and other organic substances present in the waste. A photocoagulation-flocculation mechanism was reported to be the main mechanism involved in the photolysis of organic substances [19]. According to Del Hoyo et al. (2007), variations of variables such as pH and temperature affected blood composition, leading to hydrolysis, denaturation, precipitation, and polymerization of the iron in blood [5].

The oxygenation enthalpy of the heme groups of hemoglobin is inherently exothermic, resulting in decreased Hb-O<sub>2</sub> affinity with rising temperature [20].

Helms et al. (2013) reported that photolysis causes destabilization of DOM due to the Van der Waals interactions from the DOM decarboxylation and inorganic iron from the breakdown of hemoglobin, causing the DOM to form iron complexes which leads to the formation of oxides of polymeric iron. This may be caused by a loss of ligands that bind soluble iron, the increase in pH, and/or the buildup of iron (III) [21]. Iron precipitates in solution at neutral pH [22].

In addition, the formation of Fe- and Ca-containing compounds such as Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> and Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>(s)</sub> during the photolysis treatment were observed via simulated speciation plots using MEDUSA software. These compounds could favor photocoagulation in the photolysis process due to their interactions with organic and inorganic matter in the presence of UVA and UVB radiation, in which Fe and Ca are liberated, causing the formation of flocs and inorganic compounds (equations 4-7). Equations 5 and 6 detail the formation of Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> and Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>(s)</sub> respectively, at pH 5.3 and 6.1. In addition, equation 7 details the formation of NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, a large ion which becomes trapped in the flocs generated, and which resulted in the reductions of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> of 91.74% and of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> of 68.13% by the end of the treatment (Table 1).



Garcia-Segura et al. (2017) reported that UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promotes photochemical reactions responsible for the mineralization of contaminants. It is possible that Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> present in blood could catalyze •OH generation from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at neutral pH and 54 °C, promoting the photo-decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and generating weak oxidizing agents such as •O<sub>2</sub><sup>-</sup>/•HO<sub>2</sub> and R• [23].

Figure 3 shows the kinetics of COD and color removal during photolysis in the presence and absence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH 6.4. Three kinetic models (first-order, second-order, and two-stage) were tested for their fit to the experimental data points obtained during the treatment. First- and second-order models were inappropriate for modeling the mineralization of SHW, whereas the two-stage model provided a good description of the mineralization kinetics of this SHW.

The two-stage model is shown in equations 8 and 9 [24]:

$$\frac{TOC_t}{TOC_0} = 1 - \frac{Q}{a+bQ} \quad (8)$$

$$\frac{Q}{1-TOC_t/TOC_0} = a + bQ \quad (9)$$

where a is the initial rate and b is the maximum oxidation capacity.

The kinetic constants and correlation coefficient indicated that the COD removal process was well-fitted to the two-stage model. Moreover, the reaction rate for the elimination of COD without the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a<sup>-1</sup> = 0.0150; b<sup>-1</sup> = 1.0834; R<sup>2</sup> = 0.9873) was faster than that in the treatment employing 0.195 M of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a<sup>-1</sup> = 0.0381; b<sup>-1</sup> = 0.8658; R<sup>2</sup> = 0.9117).

Regarding color, photolysis in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH 6.4 achieved a color removal efficiency of 84.71%, and the data was well-fitted to the two-stage model (a<sup>-1</sup> = 0.0104, b<sup>-1</sup> = 1.8587, R<sup>2</sup> = 0.9688). For the photolysis treatment without added H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, an efficiency of color removal of 86.48% was achieved, and the results were fitted with the same model (a<sup>-1</sup> = 0.0019, b<sup>-1</sup> = -0.5999, R<sup>2</sup> = 0.9948). The negative value of b indicates that in the second stage, color removal efficiency decreased with time.



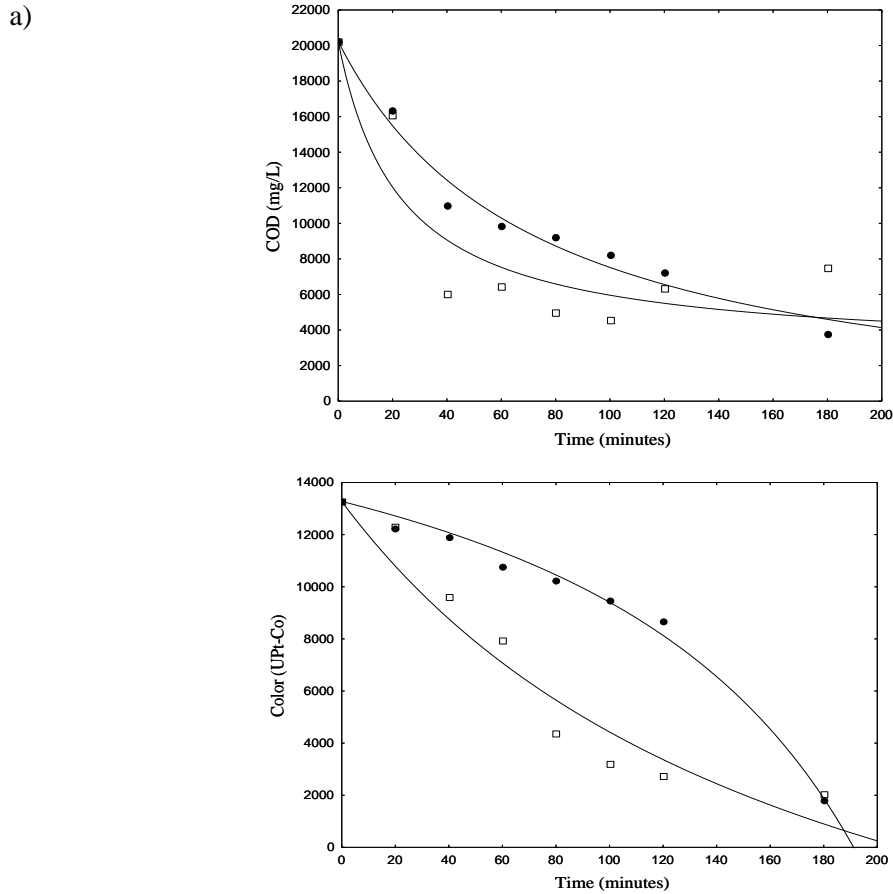


Figure 3. Photolysis kinetics of a) COD and b) color, with addition of  $H_2O_2$  ( $\square$ ) and without  $H_2O_2$  ( $\bullet$ ), at pH 6.4

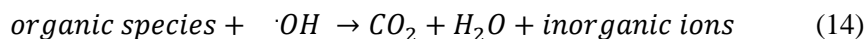
According to Furatian and Mohseni (2017) and Afzal et al. (2010), photolysis of water generates  $\bullet OH$  (equations 10-12); in the presence of dissolved oxygen,  $\bullet H$  is scavenged to produce the relatively nonreactive acid-base pair  $O_2^-/HO_2$  [8, 25]. Figure 4 illustrates the mechanism during the photolysis process.



On the other hand, the UV/ $H_2O_2$  system involves the production of  $\bullet OH$  produced by the homolytic cleavage of  $H_2O_2$  at wavelengths shorter than 280 nm via the single-step dissociation of  $H_2O_2$  (equation 13).



The main characteristics of  $\cdot OH$  are that it is short-lived, highly reactive, practically non-selective, easy to produce, a powerful oxidant, and demonstrates electrophilic behavior. It reacts with a wide variety of organic compounds, producing shorter and simpler organic compounds, or in the case of full mineralization, carbon dioxide ( $CO_2$ ), water ( $H_2O$ ), and inorganic salts (equation 14) [26].



The figure 4 shows the reaction mechanism carried out in the reaction by photolysis

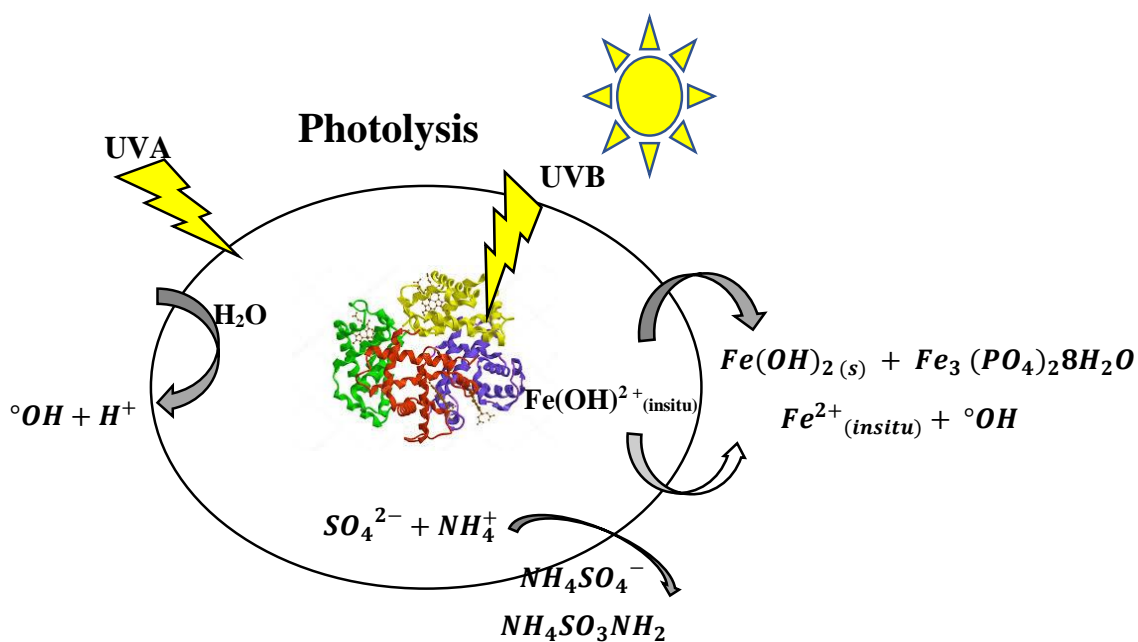


Figure 4. Reaction mechanism of photolysis treatment

Zhou et al. (2018) explain that aromatic compounds are highly susceptible to photo degradation by solar radiation [27]. Thus, treatment via photolysis is a good alternative for the destruction of the pyrrole group present in Hb.

In conclusion, photolysis treatment achieved the following removal efficiencies: 68.13% of NH<sub>3</sub>-N, 78.45% of nitrates, 81.25% of nitrites, 33.51% of total phosphorus, and 91.74% of sulfates. This treatment also removed 99% of total and fecal coliforms (Table 1).

Table 1 Shows the initial characterization of SHW, final characterization after photolysis and solar Fenton heterogeneous and the coupled system.

| Parameters                           | SHW sample            | Photolysis at pH 6.4 without H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Solar Fenton<br>At pH 6.4<br>Using<br>ZCu-Cu | Coupled treatment photolysis - solar Fenton heterogeneous (ZFe-Fe at pH 2.8) | Coupled treatment photolysis - solar Fenton heterogeneous (ZCu-Cu at pH 6.4) |
|--------------------------------------|-----------------------|--|--|--|--|
| TSS (mg/L)                           | 3327                  | 360  | 860  | 90   | 50   |
| Turbidity (NTU)                      | 840                   | 505  | 407  | 86   | 17.75  |
| Color Pt-Co U                        | 13275                 | 1795   | 1925   | 139  | 2  |
| Electric conductivity (mS/cm)        | 10.94                 | 3.27   | 2.40   | 3.90   | 2.715  |
| Alcalinidad                          | 8232                  | 2156   | 5880   | N.T  | 1764   |
| Total hardness(mg/L)                 | 1241.37               | 150  | 200.06                                       |  | 119.17   |
| Cl <sup>-</sup> (mg/L)               | 626.40                | 206.10   | 237  | 161.7  | 153  |
| NH <sub>3</sub> -N (mg/L)            | 1365                  | 435  | 1155   | 320  | 117  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)  | 100                   | 21.55  | 72   | 59.7   | 30   |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)  | 4                     | 0.75   | 0.95   | 0.015  | 1.25   |
| Total nitrogen(mg/L)                 | 2250                  | 250  | 1650   |  | 118  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L) | 3973.14               | 2641   |  | 1610.40  | 980.64   |
| Total phosphorus(mg/L)               | 1296.5                | 862  | 1695   | 525.5  | 320  |
| pH                                   | 7.96                  | 7.84   | 7.63   | 2.84   | 8.09   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L) | 2171                  | 179.4  | 740  | 1688.2   | 65.85  |
| Fe (mg/L)                            | 20.625                | 1.124  | 17.61  | 0.897  | 0.928  |
| Cu (mg/L)                            | 0.460                 | 0.045  | 4.16   | 0.064  | 6.2  |
| Na (mg/L)                            | 140.423               | 217.06   | 243  | 332.54   | 248.38   |
| Ca (mg/L)                            | 34.03                 | 17.90  | 26.5   | 24.61  | 19.76  |
| Mg (mg/L)                            | 17.908                | 11.111   | 16.88  | 9.564  | 11.860   |
| K (mg/L)                             | 112.763               | 104.97   | 105.96                                       | 83.29  | 67.205   |
| COD (mg/L)                           | 20240                 | 3792   | 11217  | 2344   | 1702   |
| TOC (mg/L)                           | 2714.5                | 1020.3   | 5450   | 676.5  | 917.3  |
| BOD <sub>5</sub> (mg/L)              | 10017                 | 262  | 3228   | N.T  | 421  |
| Biodegradability index               | 0.49                  | 0.06   | 0.40   | N.T  | 0.24   |
| Total Coliforms (CFU/100 mL)         | 3.5 x 10 <sup>6</sup> | 200  | < 200  | < 200  | < 200  |
| Fecal Coliforms (CFU/100 mL)         | 2.2 x 10 <sup>5</sup> | < 200  | < 200  | < 200  | < 200  |

### 3.3 Heterogeneous solar photo-Fenton treatment

The photo-Fenton processes are known to be effective AOPs for removing organic pollutants from wastewaters. In these processes, hydrogen peroxide and iron, in either homogeneous or heterogeneous systems, produce reactive species (mainly  $\bullet\text{OH}$ ) which oxidize the organic compounds [22].

Raw SHW was treated by a heterogeneous solar Fenton process, and the effects of pH and catalyst effects on COD and color were analyzed; the results are shown in Figure 5. The best results were obtained with the Fe-modified zeolite (ZFe-Fe) at pH 6.4, achieving 71.75% and 92.46% removals of COD and color, respectively. The data of the experiments carried out at pH 6.4 were fitted to the two-stage kinetic model. The ZFe-Fe system showed the best rate constants for COD ( $R^2 = 0.9107$ ,  $a^{-1} = 0.0462$ ;  $b^{-1} = 0.8628$ ), while the ZCu-Cu and ZFe-Cu systems showed successful results in terms of color removal.

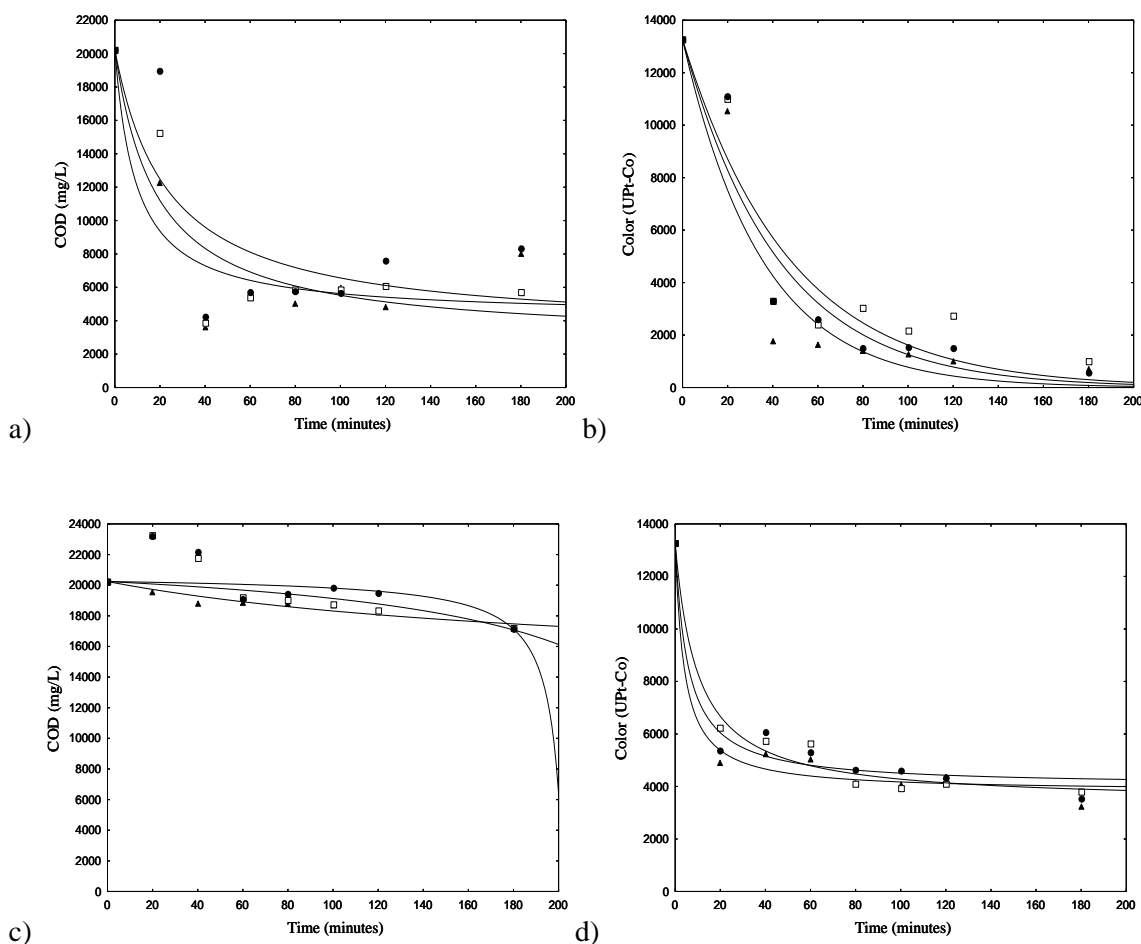


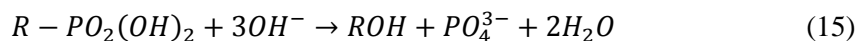
Figure 5. Solar Fenton heterogeneous kinetics a) COD at pH 6.4, b) color at pH 6.4, c) COD at pH 2.8 and d) color at pH 2.8. ZFe-Fe (□), ZFe-Cu (●), ZCu-Cu (▲)

However, at pH 2.8, the systems with the three modified zeolites only achieved a 14.9-15.3% removal of COD and 71.37%-75.58% removal of color. This data was also fitted to the two-stage kinetic model. COD rate constants were in the range of ( $a^{-1} = 1.097 \times 10^{-4}$  to 0.0014;  $b^{-1} = -0.0226$  to  $-0.1186$ ), and the  $R^2$  correlation coefficients ranged from 0.6389 to 0.9535. The negative value of the constant  $b^{-1}$  indicates that the reaction speed decreased with time in the second stage of the model. This could be because the oxidation of organic matter is very slow, or possibly because the  $H_2O_2$  was insufficient to oxidize all the organic matter present in the SHW.

The effect of pH could be explained by the fact that at pH 6.4, a coagulation-flocculation mechanism causes sedimentation of the suspended and colloidal matter, while at pH 2.8, the main mechanism is oxidation via  $\bullet OH$  radicals. Thus, greater hydrogen peroxide consumption and longer treatment time are required in order for all the suspended matter and DOM to be oxidized in the solar Fenton process at pH 2.8 than that at pH 6.4.

At pH 6.4, the heterogeneous solar Fenton treatment achieved significant removals of COD of 58.77%-71.75% and of color of 85.50%-95.73%. At pH 2.8, the COD removal decreased to 14.9%-15.28% and the color removals were 71.37%-75.58% with the three catalysts.

The heterogeneous solar Fenton process using ZCu-Cu at pH 6.4 achieved 74.15% of removal of TSS, 83.88% of total hardness, and 62.16% of chlorides. However, this treatment only eliminated 26.67% of total nitrogen and 28% and 76.25% of  $NO_3^-$  and  $NO_2^-$ , respectively. 65.91% of sulphates were removed. However, the total phosphorus and phosphates increased considerably, since organic phosphorous is converted into  $PO_4^{3-}$  in the presence of  $OH^-$  (equation 15) [28]. Additionally, 99% of total and fecal coliforms were eliminated (Table 1).



The three catalysts (ZCu-Cu, ZFe-Cu, and ZFe-Fe) exhibited similar behaviors at pH 2.8 and 6.4. However, ZFe-Fe resulted in the highest removal of COD at pH 6.4 (71.75%), while ZCu-Cu and ZFe-Cu resulted in the highest color removal (85.50%-95.73%).

In the Fenton reaction in the presence of UV light (Fig. 6), the rate of formation of  $\bullet OH$  increases via photoreactions of  $Fe^{3+}$  and photolysis of  $H_2O_2$ , which produce  $\bullet OH$  directly and regenerate  $Fe^{2+}$  (eqs. 16-19). The main disadvantages of photo-Fenton and Fenton processes are that the use of dissolved

iron as a catalyst requires its subsequent removal from the effluent, mostly as iron oxyhydroxide sludge, and the inconvenient necessity of working at low pH (around pH 2.8) to keep the iron in solution and achieve acceptable conversion rates. For this reason, important efforts have been made in the field of heterogeneous catalysis to support the ability to work over a wider pH range and also to facilitate the reuse of iron. Various iron-based catalysts used in heterogeneous Fenton-like reactions have shown high catalytic activities in the oxidation of SHW, with minimal iron leaching [10].

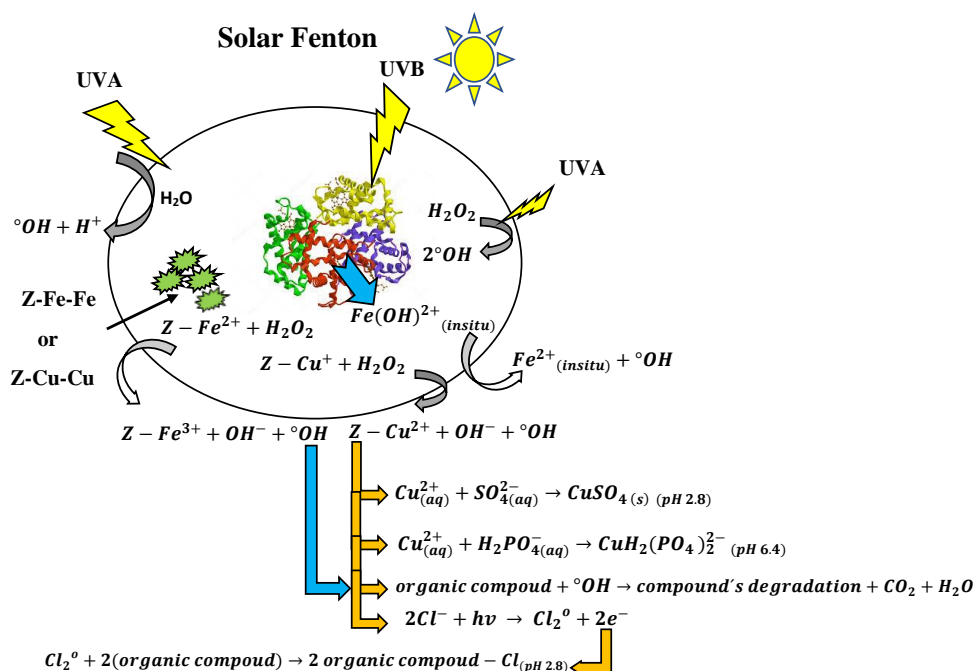
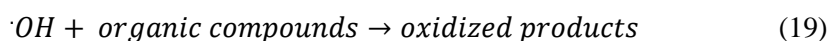
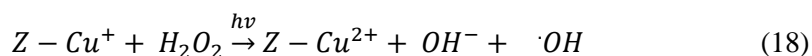
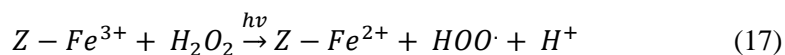
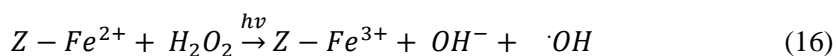


Figure 6. Reaction mechanism of solar Fenton heterogeneous

### 3.4 Coupled photolysis-heterogenous solar photo-Fenton treatment

The coupled system showed a synergistic effect. In the first stage, only direct photolysis was applied using a CPC. The solar Fenton reactions were then carried out under similar conditions of pH (2.8 and 6.4), concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.195 M), and using the three different catalysts. The pH of 6.4 was found to be optimal, resulting in removals of 84.51-91.59% of COD and 95.76%-99.98% of color. At pH 2.8, the COD removal was only 78.75%-88.42%, and that of color was only 92.84%-96.14%. In the coupled system, the ZCu-Cu catalyst resulted in the best removal efficiencies at pH 6.4.

The ZCu-Cu catalyst pH 6.4 resulted in the best removal efficiencies of 98% and 97% of TSS and turbidity, respectively, and the alkalinity by the end of the treatment decreased to 78%. The total hardness decreased by 90% and removals of ammonia nitrogen, nitrates, and nitrites reached 91%, 70%, and 68%, respectively. 96% and 75% of sulphates and phosphates were removed, respectively. TOC removal reached 66%, and 99% of total and fecal coliforms were successfully removed. Additionally, the Fe from Hb was reduced by 95%, and Ca, Mg, and K contents decreased by 42%, 33%, and 40%, respectively.

The ZFe-Fe catalyst at pH 2.8 resulted in the highest removal efficiencies of 97% and 90% of TSS and turbidity, respectively, and of ammonia nitrogen, nitrates, and nitrites of 76%, 40%, and 99%, respectively. Only 59% of phosphates were removed, while sulphate removal only reached 22%. The TOC removal reached 75%, and 99% of total and fecal coliforms were removed. 95.6%, 27%, 46%, and 26% of Fe, Ca, Mg, and K were removed, respectively (Table 1).

The data of the experiments conducted at pH 6.4 were fitted to the two-stage kinetic model. The parameters for COD removal with the ZCu-Cu zeolite at pH 6.4 were  $R^2 = 0.9928$ ,  $a^{-1} = 0.0138$ , and  $b^{-1} = 1.1792$ , and those for color removal were  $R^2 = 0.9604$ ,  $a^{-1} = 0.0045$ , and  $b^{-1} = 11.49$ . Figure 7 shows the behavior of COD and color removal, during the treatment using the modified zeolites at pH 2.8 and 6.4 respectively.

The degradation mechanism in the coupled photocoagulation-heterogeneous solar Fenton system is based on the reactions involved in the first stage of the photolysis process (photocoagulation; reactions 4-7), in addition to those of the Fenton reaction involving the interaction between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the different modified zeolites generating •OH (reactions 16-19).

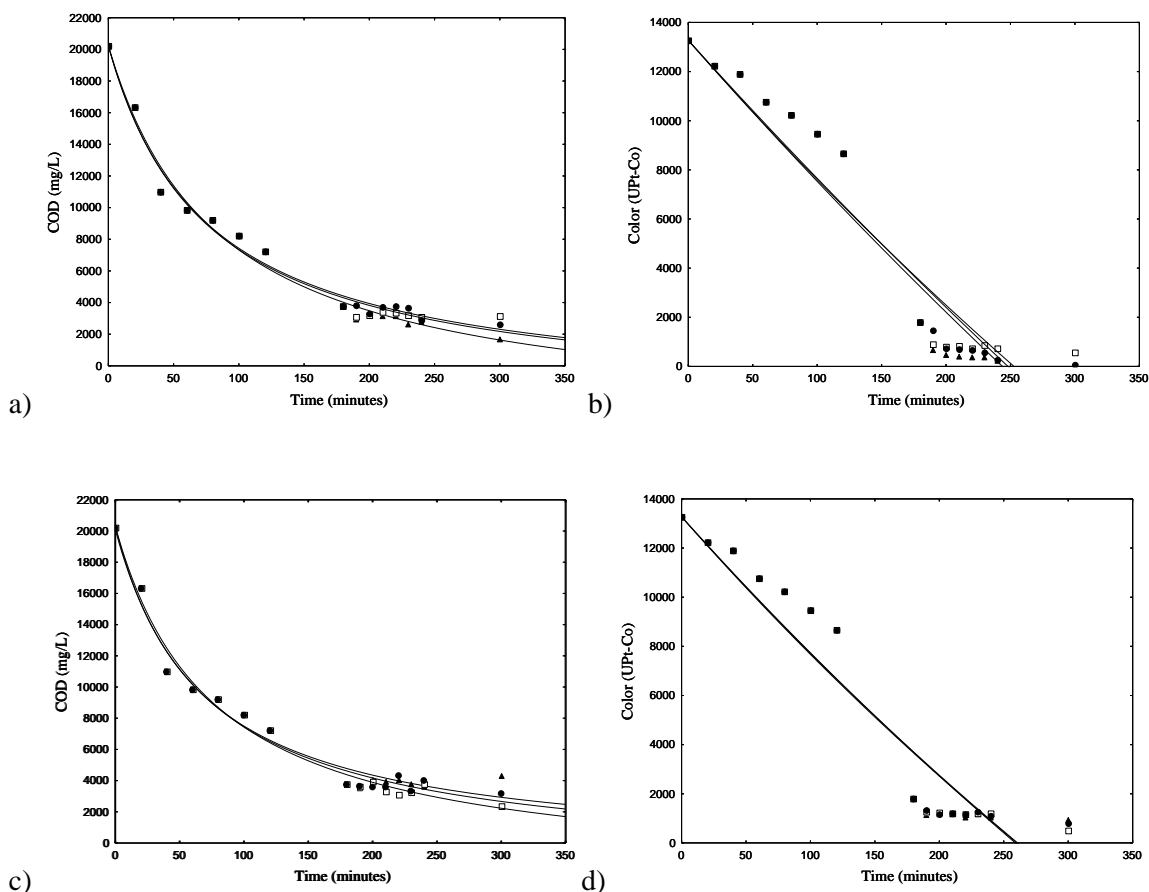


Figure 7. Coupled treatment: photolysis-solar Fenton heterogeneous, kinetic a) COD at pH 6.4, b) color at pH 6.4, c) COD at pH 2.8 and d) color at pH 2.8. ZFe-Fe (□), ZFe-Cu (●), ZCu-Cu (▲)

### 3.5 Initial and final catalyst characterization (IR, SEM, and XRD)

The zeolitic material exhibited morphological characteristics of the clinoptilolite, namely euhedral plates and laths. The crystals displayed characteristic monoclinic symmetry, with some coffin-shaped and cubic crystals; these characteristics have been reported by other authors [29,30]. Figure 8a shows a SEM image of the homoionized zeolite (Z-Na), and Figures 8b, c, and d show the electrochemically modified zeolitic materials ZCu-Cu, ZFe-Fe, and ZFe-Cu, respectively. Figures 8e, f, and g show the electrochemically modified zeolitic materials after being used in the wastewater treatment (ZCu-CuS, ZFe-FeS, and ZFe-CuS, respectively). Figure 8b shows the zeolite modified with Cu, which exhibited irregular and spherical particles with rough surfaces; these characteristics were also observed by Zavareh et al. (2018) [31]. Modified zeolites containing different metal ions (Ag, Cu, Fe, Hg, Sn, Pb, Bi, Cd, Cr, and Ti) have been used previously as microbicide agents [30]. Similar results were found in this work, since up to 99% of fecal coliforms were eliminated from SHW samples. Table 2 shows



the elemental composition of the different materials. The main components of Z-Na are Si ( $38.84 \pm 2.45\%$ ), O ( $45.97 \pm 1.67\%$ ), and Al ( $8.04 \pm 0.89\%$ ). Other elements such as Na, Mg, Cl, K, Ca, and Fe were found in the zeolitic material. Carbon was observed after the treatment of SHW. The elemental compositions of the materials were similar after being used in the wastewater treatments.

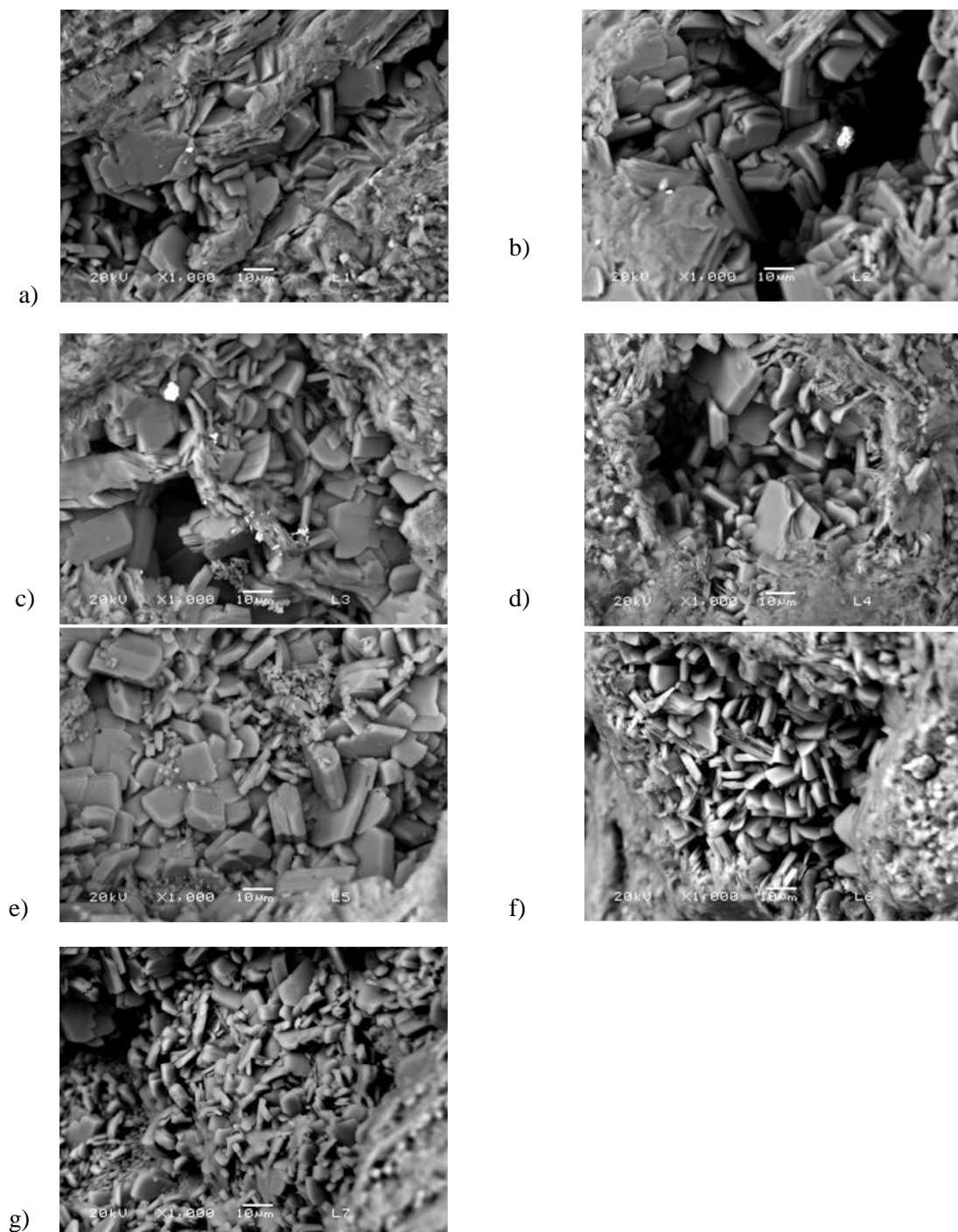


Figure 8 SEM image of a) homoinized zeolite (Z-Na), b) ZCu-Cu, c) ZFe-Fe, d) ZFe-Cu, e) ZCu-CuS, f) ZFe-FeS and g) ZFe-CuS

Table 2. Elemental composition of the catalysts determined by EDS.

|    | % W          |              |              |              |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|    | Z-Na         | Z(Cu-Cu)     | Z(Fe- Fe)    | Z(Fe-Cu)     | Z(Cu-CuS)    | Z(Fe -FeS)   | Z(Fe-CuS)    |
| O  | 45.97 ± 1.67 | 46.22 ± 2.00 | 47.03 ± 3.24 | 44.92 ± 2.58 | 43.75 ± 2.19 | 39.70 ± 1.52 | 42.20 ± 1.82 |
| Na | 2.87 ± 0.43  | 2.31 ± 0.16  | 2.36 ± 0.34  | 1.91 ± 0.63  | 0.49 ± 0.05  | 0.54 ± 0.13  | 0.55 ± 0.09  |
| Mg | 0.24 ± 0.08  | 0.35 ± 0.14  | 0.28 ± 0.07  | 0.21 ± 0.11  | 0.42 ± 0.12  | 0.29 ± 0.08  | 0.26 ± 0.06  |
| Al | 8.04 ± 0.89  | 7.37 ± 0.08  | 7.22 ± 0.64  | 7.45 ± 0.74  | 7.51 ± 0.64  | 5.52 ± 0.67  | 6.25 ± 0.15  |
| Si | 38.84 ± 2.45 | 38.32 ± 2.36 | 35.71 ± 1.27 | 39.47 ± 2.43 | 40.67 ± 2.35 | 29.81 ± 2.27 | 33.90 ± 1.94 |
| Cl |              | 0.09 ± 0.04  | 0.07 ± 0.04  | 0.04 ± 0.03  | 0.07 ± 0.05  |              |              |
| K  | 2.78 ± 0.78  | 2.45 ± 0.25  | 2.22 ± 0.27  | 3.94 ± 3.77  | 4.27 ± 0.35  | 3.09 ± 0.63  | 3.12 ± 0.52  |
| Ca |              | 0.87 ± 0.18  | 0.74 ± 0.08  | 0.86 ± 0.29  | 0.77 ± 0.46  |              |              |
| Fe | 1.22 ± 0.41  | 1.99 ± 0.86  | 4.31 ± 2.12  | 1.17 ± 0.55  | 2.01 ± 0.77  | 4.47 ± 0.60  | 1.42 ± 0.50  |
| C  |              |              |              |              |              | 16.55 ± 2.88 | 12.27 ± 2.59 |

Figures 9a-g show the XRD patterns of the modified zeolites. The phases identified in the Z-Na (Figure 9a) were clinoptilolite ((Na, K, Ca)<sub>6</sub>(Si, Al)<sub>36</sub>O<sub>72</sub>·20H<sub>2</sub>O) (JCPDS 25-1349), quartz (SiO<sub>2</sub>) (JCPDS 05-0490), and montmorillonite-14A (Na<sub>0.3</sub>(Al, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) (JCPDS 13- 0259).

Figure 9b shows the characteristic peaks of the clinoptilolite, quartz, and montmorillonite phases of the ZCu-Cu zeolite. Two additional peaks corresponding to copper compounds were observed and are marked with a 4 in the figure; these peaks were also identified by other researchers [32,33].

Figure 9c shows the diffractogram of ZFe-Fe. Characteristic peaks of the Z-Na zeolite were also observed, and two new peaks observed at 2θ = 24.36 and 50.77 (marked with the number 5; JCPDS 01-0401) correspond to the iron exchanged in the electrochemical modification process.

The electrochemically modified zeolite with Fe-Cu (Figure 9d) exhibited the characteristic peaks of Z-Na and two other peaks, one at 2θ = 36.67 which confirms the presence of Cu compounds [32], and the other at 2θ = 66.25 which indicates the presence of iron (JCPDS 01-0240).

Figure 9e shows the XRD patterns of ZCu-CuS. The main peaks correspond to Z-Na and ammonium sodium phosphate hydrate oxide (labelled with the number 6; JCPDS 01-0127). Additional peaks (marked by the number 7) indicate the presence of copper phosphate compounds (JCPDS 01-0897). The formation of copper phosphates promoted the elimination of the phosphates present in the

wastewater. The formation of this compound has been a subject of recent studies; Hu et al. (2017) suggested that this compound is useful as catalyst in the degradation of dyes by Fenton processes. It is believed that the formation of this compound extends the life of the catalyst [34].

Figure 9f shows the XRD patterns of ZFe-FeS, in which characteristic peaks of ammonium compounds (JCPDS 01-0127) and hydrated iron sulphate (JCPDS 01-0201) can be observed (marked by the number 8).

Finally, Figure 9g shows the XRD patterns of ZFe-CuS. In this figure, a decrease in the characteristic peaks was detected in comparison with the zeolite (Z-Na), Figure 9a, additionally a new peak appeared at  $2\theta = 28.05$ , corresponding to manganese iron phosphate hydroxide (JCPDS 02-0611).

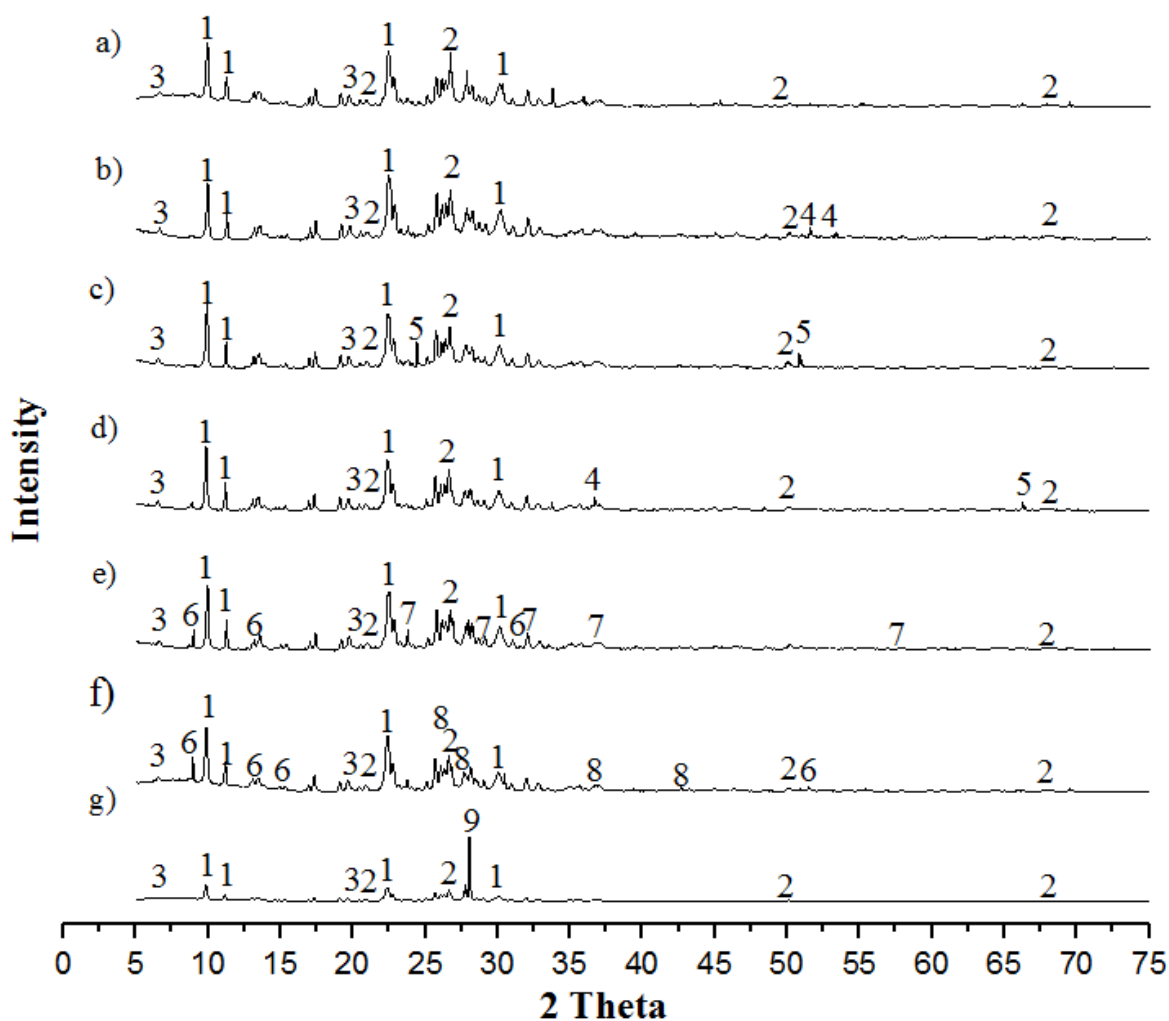


Figure 9. X-ray diffractograms of clinoptilolite zeolite, a) Z-Na, b) ZCu-Cu, c) ZFe-Fe, d) ZFe-Cu, e) ZCu-CuS, f) ZFe-FeS and g) ZFe-CuS

### 3.6 Infrared spectroscopy

Figure 10 shows the FTIR spectrum of the SHW. This type of wastewater contains a high concentration of Hb, and previous research has indicated that the Hb of various animals is similar to human Hb [35]. Figure 10a shows three peaks at 3884-3658, 2643-2440, and 1269-1137  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the O-H bond. The peaks at 1799-1735 and 921-845  $\text{cm}^{-1}$  correspond to C=O and C-OH bonds in the carboxylic acid moiety. Signals from the N-H, C=C, and C-H bonds of the pyrrole group are found at around 3481, 1606-1315, and 759-702  $\text{cm}^{-1}$ , respectively [35]. A broad band at around 3177-2811  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of various groups such as =CH, -CH=CH-, =CH<sub>2</sub> of vinyl, -CH<sub>2</sub> of propionate, and -CH<sub>3</sub> of methyl groups. These chemical groups are similar to those reported previous studies [36]. The bands around 1108-1015  $\text{cm}^{-1}$  correspond to S=O and P=O bonds of sulfates and phosphates, respectively. Finally, the bands at 2469-2354, 1599-1487, and 1231-1152  $\text{cm}^{-1}$  are characteristic of nitrogenous matter, corresponding to C=N-H, C=N, N-H and C-C-N bonds.

Figure 10b shows conformational changes in the molecular structure of Hb after the photolysis treatment. Because the protein is denatured, the bands corresponding to the pyrrole groups disappeared, and bands corresponding to a primary amine are observed at 3470-3280, 2869-2814, 1704-1645, and 1652-1561  $\text{cm}^{-1}$  (corresponding to N-H, CH, and NH<sub>2</sub> bonds and =CH group respectively). Signals corresponding to -CH=CH- and =CH<sub>2</sub> observed at 1988-1909 and 977-955  $\text{cm}^{-1}$  indicate fragmentation of the macromolecules. On the other hand, a band at 1692-1645  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to trisubstituted alkenes resulting from the breakdown of the pyrrole group is observed. Decreases in the intensities of the characteristic sulfate S=O and phosphate P=O bands at 1108-1015  $\text{cm}^{-1}$  and 1130  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, were also observed. Some of the nitrogenous matter was mineralized, as determined by the presence of the ammonium band at 1414-1328  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 10c shows the IR spectrum of the wastewater after the solar Fenton treatment at pH 2.8. Bands corresponding to CH, N-CH<sub>2</sub>, and NH<sub>2</sub> of primary amines are observed at 2824-2778, 2830-2810, 1673-1655, and 1654-1599  $\text{cm}^{-1}$ , and a wide band from 1866 to 1686  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the C=O bond of the carboxylic acid is also observed. A band at 1430-1394  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to NH<sub>4</sub><sup>+</sup> is observed, as it was in the spectrum recorded after the catalytic photo treatment, which indicates the mineralization of the nitrogen-based organic matter. The band at 1039-914  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to organophosphorus compounds which are formed in peroxidation processes [28]. The bands at 1023-975, 1314-1280, 1281-1252, and 1258-1207  $\text{cm}^{-1}$  correspond to P=O and S=O of phosphates and sulfates, respectively. Finally, the bands 1196-1143, 739-709, and 505-479  $\text{cm}^{-1}$  correspond to C-N, N-H, and C-N-C of secondary amines.

Figure 10d shows the IR spectrum of the wastewater treated by the coupled system employing ZFe-Fe at pH 2.8.

The presence of signals in the range of 3177-2811  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to =CH, -CH=CH-, vinyl =CH<sub>2</sub>, -CH, propionate -CH<sub>2</sub>, and methyl -CH<sub>3</sub> indicate that the Hb macromolecule was fragmented. The band at 2202-2002  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of amino acids and hydrolyzed amines. Secondary amide bands are observed at 1685-1640 and 1315-1285  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to C=O and C-N bonds respectively. Three peaks corresponding to dimeric oxalate were found at 1708, 1500, and 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$ . The band located at 1610-1548 indicates the formation of -COO- of the carboxylate. In addition, bands corresponding to phosphates and sulfates are observed at 1298-1109 and 1150-1050  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The presence of the vinyl (CH=CH) and vinylidene (C=CH<sub>2</sub>) groups is indicated by the bands at 1000-980 and 850-650  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. A defined band is observed at 850-650  $\text{cm}^{-1}$  which corresponds to the C-Cl bonds of highly stable halogenated compounds. In this treatment, the formation of halogenated compounds as reaction byproducts was observed. Such compounds may be highly persistent [30].

Figure 10e shows the spectrum of the sample after the coupled treatment at pH 6.4 with ZCu-Cu. The pyrrole bands disappeared, indicating that the Hb molecules were fragmented. Further, a band corresponding to the NH bond of the primary amine located at 3460-3280  $\text{cm}^{-1}$  and another corresponding to C-H bonds of the methyl group at 2974-2859  $\text{cm}^{-1}$  are observed. The characteristic band of the C=O bond of the carboxylic acid moiety is indicative of the degradation of organic matter. Additionally, low-intensity bands corresponding to the P=O bond of the phosphates are observed at 1243-1191, 1052-987, and 1050-990  $\text{cm}^{-1}$ . Finally, the three peaks were observed at 2185-1955  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As seen in this figure, there were no by-products formed; this was also observed in the coupled treatment using ZFe-Fe at pH 2.8.

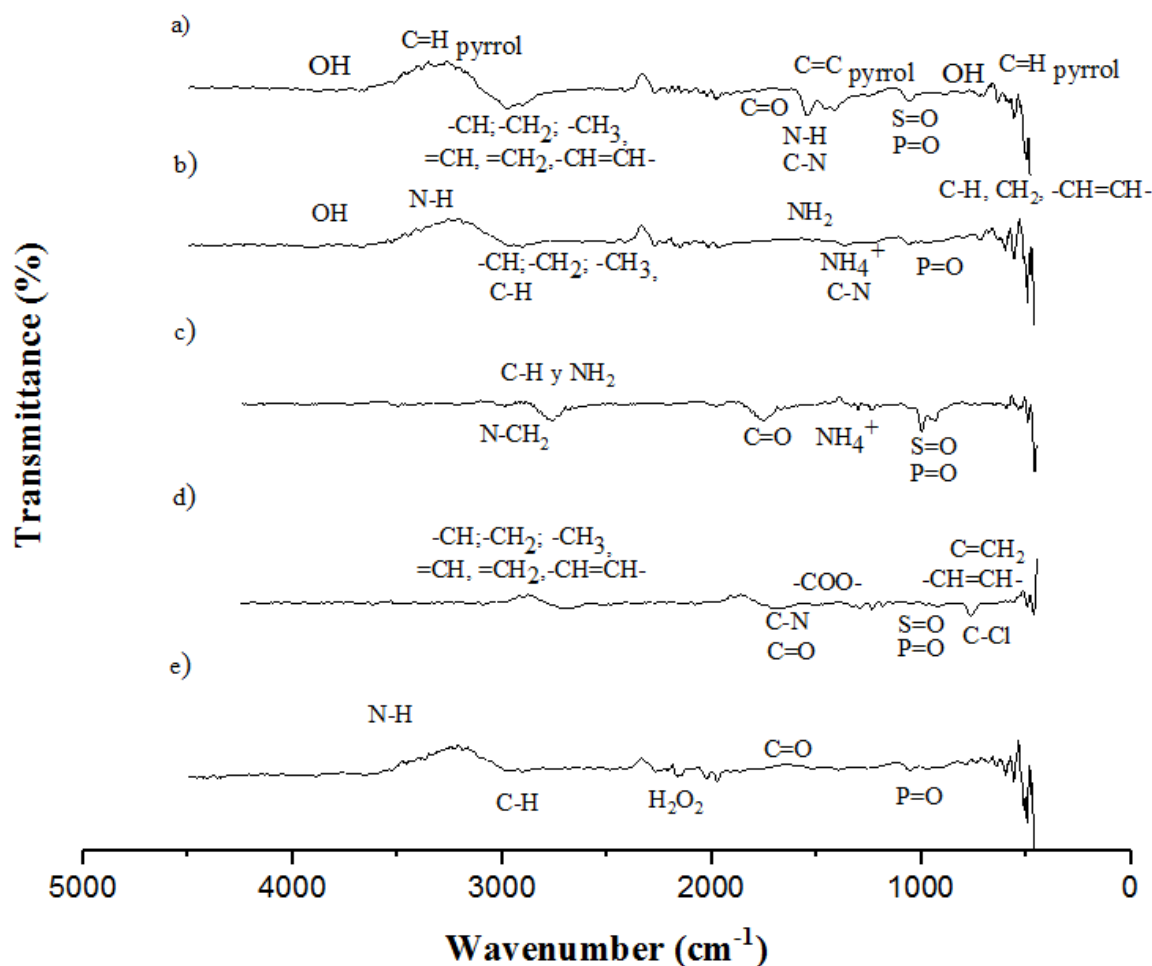


Figure 10. Infrared spectrum a) initial wastewater, b) wastewater treated by photolysis without addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at pH = 6.4, c) wastewater treated by solar Fenton using zeolite ZCu-Cu at pH = 6.4, d) coupled treatment, photolysis-solar heterogeneous Fenton using ZFe-Fe at pH = 2.8, e) coupled treatment, photolysis-solar heterogeneous Fenton using ZCu-Cu at pH = 6.4.

### 3.7 Fluorescence spectroscopy

Figures 11 a, b, and c show the 3-D EEM spectra of the initial sample without previous treatment, the sample treated by photolysis without the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and the sample treated by the coupled treatment using ZCu-Cu, respectively. Table 3 summarizes the fluorescence properties of the major peaks observed in each sample. The three samples analyzed exhibited four fluorescence peaks (Peaks A, B, C and D), which were transformed during the pretreatment and the coupled treatment.

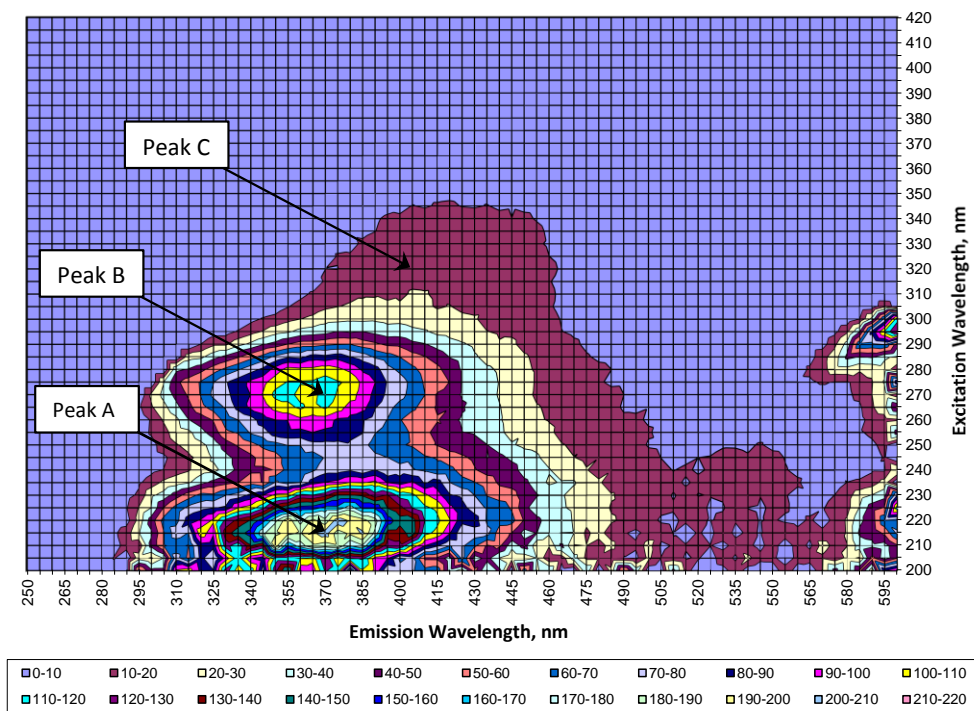
In the samples of the residual and pretreated waters of the slaughterhouse, peak A has  $\lambda_{\text{ex}}$  and  $\lambda_{\text{em}}$  at 215-225 nm and 371-380 nm, respectively, while peak B has  $\lambda_{\text{ex}}$  and  $\lambda_{\text{em}}$  at 270-280 nm and

367.5-370 nm, respectively. The FI of peak A decreased from 210.9 arbitrary fluorescence units (AFU) in the raw residual water of the slaughterhouse to 135.7 AFU after pretreatment. The removal efficiency of peak A in the treatment was 35.7%. The FI of peak B decreased from 118.2 AFU in the raw SHW to 43.6 AFU after the photolysis pretreatment. The overall removal efficiency of peak B in the treatment train was 63.1%. Peaks A and B are attributable to tryptophan aminoacid [37], which is expected due to the origin of the wastewater. Peaks A and B disappeared after the coupled treatment. Therefore, it can be concluded that the coupled treatment was able to eliminate tryptophan aminoacid.

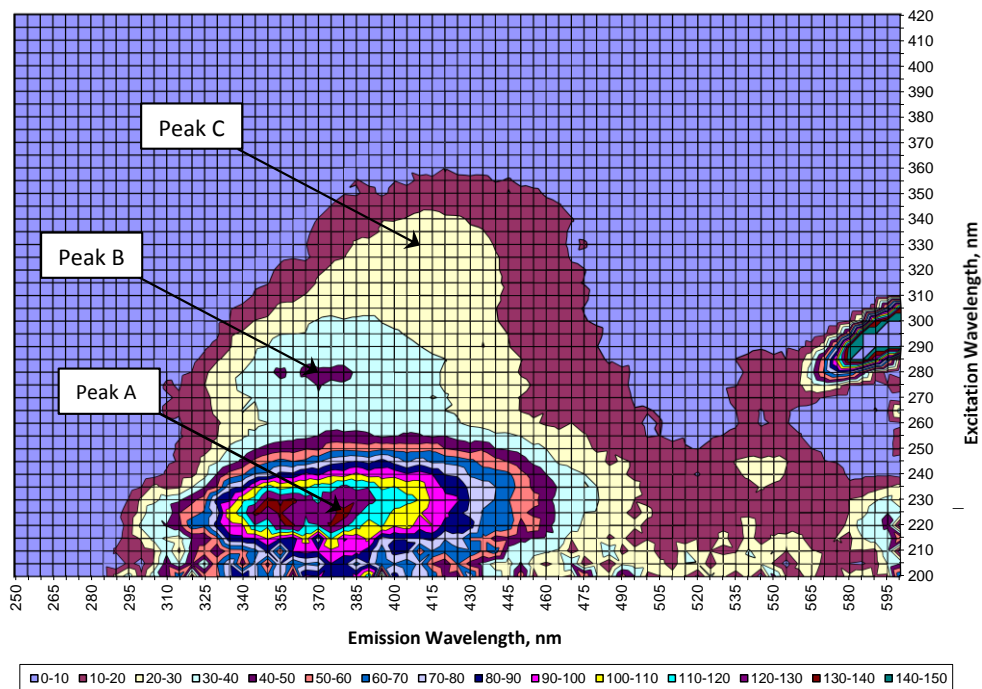
On the other hand, the FI of peak C was increased from 20.78 AFU in the raw residual water of the slaughterhouse to 27.3 and 26.9 AFU after the pretreatment and final coupled treatment, respectively. This increase could be significant, but analyses were not repeated, so it is recommended that replicate measurements be taken in future studies. Peak D was not clearly visible in the 3-D EEM spectra of the raw residual water sample and the sample after photolysis pretreatment but was clearly visible in the sample subjected to the final coupled treatment. Peak D could not be seen in the raw and pretreated samples due to possible interference from other fluorescent molecules occurring as a result of the superposition phenomenon. Peak D had  $\lambda_{ex}$  and  $\lambda_{em}$  of 230 nm and 395 nm, respectively, FI of 84 AFU, and may be attributable to humic substances [37].

Previous studies have reported that SHW can contain albumin and Hb that contribute to fluorescence emissions < 380 nm, and that another fluorescence peak with  $\lambda_{ex}$  and  $\lambda_{em}$  of 400-440 nm and 450-510 nm, respectively, could be due to metalloporphyrins. These components are attributed to red blood cells, which is a major pollutant in SHW [38].

a)



b)





c)

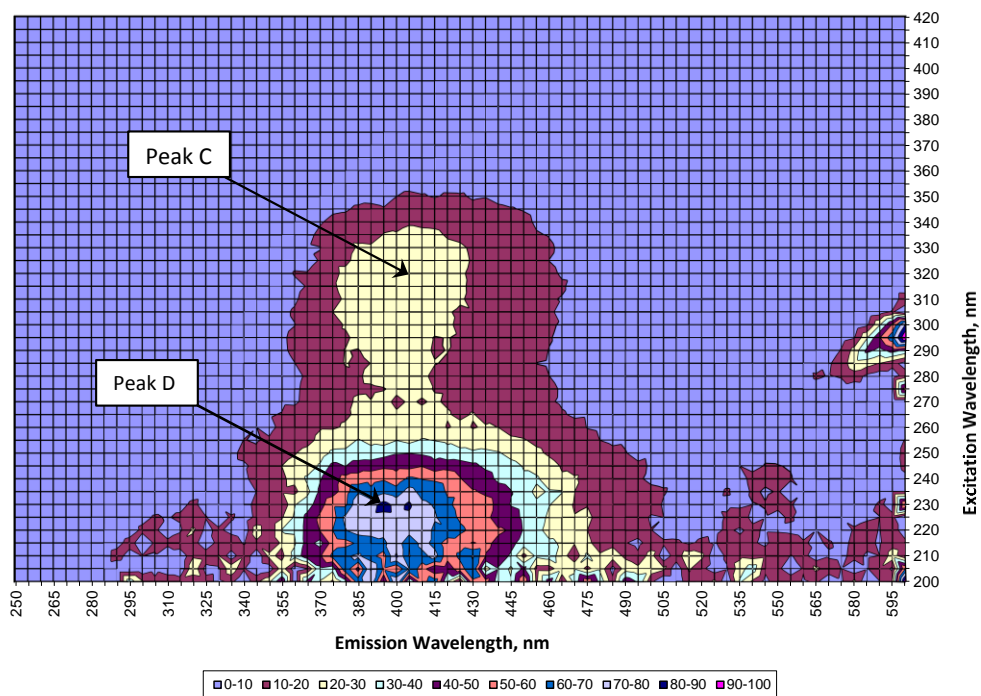


Figure 11. a) EEM-3D raw wastewater from a slaughterhouse, b) EEM-3D after photolysis treatment, c) EEM-3D after coupled treatment (photolysis-solar Fenton heterogeneous using ZCu-Cu at pH 6.4)

Table 3. Fluorescence spectroscopy of the SHW and treated wastewater

|               |                     | Wastewater slaughterhouse without treatment | Pretreated with photolysis | Treatment Coupled photolysis - solar Fenton heterogeneous ZCu-Cu at pH 6.4 |
|---------------|---------------------|---|----------------------------|--|
| <b>Peak A</b> | $\lambda_{ex}$ , nm | 215.0                                       | 225.0                      |  |
|               | $\lambda_{em}$ , nm | 371.0                                       | 380.0                      |  |
|               | IF, UAF             | 210.9                                       | 135.7                      |  |
| <b>Peak B</b> | $\lambda_{ex}$ , nm | 270.0                                       | 280.0                      |  |
|               | $\lambda_{em}$ , nm | 370.0                                       | 367.5                      |  |
|               | IF, UAF             | 118.2                                       | 43.6                       |  |
| <b>Peak C</b> | $\lambda_{ex}$ , nm | 320.0                                       | 330.0                      | 320.0  |
|               | $\lambda_{em}$ , nm | 403.5                                       | 407.0                      | 403.5  |
|               | IF, UAF             | 20.8  | 27.3                       | 26.9   |
| <b>Peak D</b> | $\lambda_{ex}$ , nm |   |                            | 230.0  |
|               | $\lambda_{em}$ , nm |   |                            | 395.0  |
|               | IF, UAF             |   |                            | 84.0   |

IF = Fluorescence intensity; UAF = arbitrary fluorescence units

## 4 CONCLUSIONS

Photolysis without the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, carried out at pH 6.4, was the most efficient system, removing 81% of COD and 86% of color. This process is also favorable because it is not necessary to modify the pH of the sample, and thus the treatment is both safe and economical.

The solar Fenton process with ZFe-Fe and 0.195 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH 6.4 removed 71.75% of COD and 92.46% of color. However, at pH 2.8, the removal efficiencies with all three modified zeolite catalysts were only 15% for COD and 71.37%-75.58% for color.

The coupled system showed a synergistic effect. First, direct photolysis was carried out using a CPC. Solar Fenton reactions were then carried out under similar conditions of pH (2.8 and 6.4), with 0.195 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the three different catalysts. The pH of 6.4 was favorable, with global removal efficiencies of 84.51%-91.59% of COD and 95.76%-99.98% of color. At pH 2.8, only 78.75%-88.42% of COD and 92.84%-96.14 % of color were removed.

The IR analysis indicated breakdown of the pyrrole group of Hb during the photolysis and solar Fenton treatments. The functional groups derived from this oxidation included amino, vinyl, and vinylidene groups, which are characteristic of Hb fragmentation and decarboxylation of organic compounds in the sample.

Fluorescence spectroscopy showed that the IF attributed to the proteins of Hb decreased when the photolysis and coupled treatments were applied. However, the fluorescence attributed to humic substances remained even after the treatments.

## Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the support of UAEM, project No. 4779/2019CIB.

## 5 REFERENCES

- [1] P. M. B. Bugallo, L. C. Andrade, M. A. De la Torre, R. T. López, Analysis of the slaughterhouses in Galicia (NW Spain), *Sci. Total Environ.* 481 (2014) 656–661. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.079>
- [2] M. Barrera, M. Mehrvar, K. A. Gilbride, L. H. McCarthy, A. E. Laursen, V. Bostan, R. Pushchak, Photolytic treatment of organic constituents and bacterial pathogens in secondary effluent of synthetic slaughterhouse wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1335–1350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.018>
- [3] R. Davarnejad, S. Nasiri, Slaughterhouse wastewater treatment using an advanced oxidation process: Optimization study, *Environ. Pollut.* 223 (2017) 1–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.008>
- [4] X. Zhang, X. Lina, Y. He, Y. Chen, J. Zhou, X. Luo, Adsorption of phosphorus from slaughterhouse wastewater by carboxymethyl konjac glucomannan loaded with lanthanum, *Int. J. Biol. Macromol.* 119 (2018) 105–115. <http://doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.07.140>
- [5] P. Del Hoyo, F. Moure, M. Rendueles, M. Díaz, Demineralization of animal blood plasma by ion exchange and ultrafiltration, *Meat Sci.* 76 (3) (2007) 402–410. <http://doi:10.1016/j.meatsci.2006.06.014>
- [6] C. F. Bustillo-Lecompte, M. Mehrvar, Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances, *J. Environ. Manage.* 161 (2015) 287–302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.008>
- [7] M. Bayat, M. Sohrabi, S. J. Royaei, Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/c clinoptilolite, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (3) (2012) 957–962. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.09.004>
- [8] L. Furatian, M. Mohseni, Temperature dependence of 185 nm photochemical water treatment – The photolysis of water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 356 (2018) 364–369. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jphotochem.2017.12.030>
- [9] C. F. Bustillo-Lecompte, S. Ghafoori, M. Mehrvar, Photochemical degradation of an actual slaughterhouse wastewater by continuous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photoreactor with recycle, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (1) (2016) 719–732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.009>
- [10] R. Gonzalez-Olmos, M. J. Martin, A. Georgi, F. Kopinke, I. Oller, Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH, *Applied Catal. B, Environ.* 125 (2012) 51–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.022>
- [11] S. Garcia-Segura, E. Brillas, L. Cornejo-Ponce, R. Salazar, Effect of the Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> ratio on the removal of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton, *Solar Energy.* 124 (2016) 242–253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.033>
- [12] B. Garza-Campos, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, A. Ghenymy, J. L. Guzmán-Mar, E. J. Ruiz-Ruiz, Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis, *J. Hazard. Mater.* 319 (2016) 34–42. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.050>
- [13] E. Ortega-Gómez, M. M. B. Martín, B. E. García, Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species, *Applied Catal. B, Environ.* 149 (2014) 484–489. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.051>

- [14] P. T. Almazán-Sánchez, P.W. Marin-Noriega, E. González-Mora, I. Linares-Hernández, M. J. Solache-Ríos, I. G. Martínez-Cienfuegos, V. Martínez-Miranda, Treatment of Indigo-Dyed Textile Wastewater Using Solar Photo-Fenton with Iron-Modified Clay and Copper-Modified Carbon, Water, Air, and Soil Pollution. (2017). <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-017-3489-z>
- [15] A. Belalcázar-Saldarriaga, D. Prato-Garcia, R. Vasquez-Medrano, Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters, J. Clean. Prod. 182 (2018) 818–829. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.058>
- [16] N. F.F. Moreira, C. Narciso-da-Rocha, M. I. Polo-López, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Faria, C. M. Manaia, P. Fernández-Ibáñez, O. C. Nunes, A. M.T. Silva, Solar treatment (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-P25 and GO-TiO<sub>2</sub> photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater, Water Res. 135 (2018) 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.064>
- [17] P. T. Almazán-Sánchez, M. J. Solache-Ríos, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, Adsorption-regeneration by heterogeneous Fenton process using modified carbon and clay materials for removal of indigo blue, Environ. Technol. 3330 (2016). <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2015.1133718>
- [18] Y. Wang, F. A. Roddick, L. Fan, Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon, Chemosphere, 185 (2017) 297–308. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.122>
- [19] E. L. Terechova, G. Zhang, J. Chen, N. A. Sosnina, F. Yang, Combined chemical coagulation-flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater, J. Environ. Chem. Eng. 2 (4) (2014) 2111–2119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.011>
- [20] R. E. Weber, A. Fago, K. L. Campbell, Enthalpic partitioning of the reduced temperature sensitivity of O<sub>2</sub> binding in bovine hemoglobin, Comp. Biochem. Physiol. Part A. 176 (2014) 20–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpa.2014.06.012>
- [21] J. R. Helms, J. Mao, K. Schmidt-Rohr, H. Abdulla, K. Mopper, Photochemical flocculation of terrestrial dissolved organic matter and iron, Geochim. Cosmochim. Acta. 121 (2013) 398–413. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.025>
- [22] P. Soriano-Molina, J. L. G. Sánchez, O. M. Alfano, L. O. Conte, S. Malato, J. A. S. Pérez, Mechanistic modeling of solar photo-Fenton process with Fe<sup>3+</sup>-EDDS at neutral pH, Applied Catal. B, Environ. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.005>
- [23] S. Garcia-Segura, M. M. S. G. Eiband, J. Vieira de Melo, C. A. Martínez-Huitle, Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, J. Electroanal. Chem. 801 (2017) 267–299. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- [24] M. Vedrenne, R. Vasquez-Medrano, D. Patro-Garcia, B. A. Frontana-Uribe, M. Hernandez-Esparza, J. M. de Andrés, A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters, J. Hazard. Mater. 243 (2012) 293–301. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.032>
- [25] A. Afzal, T. Oppenländer, J. R. Bolton, M. G. El-Din, Anatoxin-a degradation by Advanced Oxidation Processes: Vacuum-UV at 172 nm, photolysis using medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Water Res. 44 (2010) 278–286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.021>

- [26] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.* (2017) 608-633. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>
- [27] Z. Zhou, M. Zhou, X. Yang, J. Niu, F. Meng, Sunlight irradiation triggers changes in the fouling potentials of natural dissolved organic matter, *Sci. Total Environ.* 627 (2018) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.222>
- [28] K. Zhou, B. Wu, L. Su, X. Gao, X. Chai, X. Dai, Development of nano-CaO<sub>2</sub>-coated clinoptilolite for enhanced phosphorus adsorption and simultaneous removal of COD and nitrogen from sewage, *Chem. Eng. J.* 328 (2017) 35–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.059>
- [29] A. Teutli-Sequeira, V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos, I. Linares-Hernández, Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions, *J. Fluor. Chem.* 148 (2013) 6–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.01.01>
- [30] L. G. Rossainz-Castro, I. De-La-Rosa-Gómez, M. T. Olguín, D. Alcántara-Díaz, Comparison between silver-and copper-modified zeolite-rich tuffs as microbicide agents for *Escherichia coli* and *Candida albicans*, *J. Environ. Manage.* 183 (2016) 763–770. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.034>
- [31] S. Zavareh, Z. Farrokhzad, F. Darvishi, Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 155 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.043>
- [32] Y. Mou, Y. Peng, Y. Zhang, H. Cheng, M. Chen, Cu-Cu bonding enhancement at low temperature by using carboxylic acid surface-modified Cu nanoparticles, *Mater. Lett.* 227 (2018) 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.037>
- [33] I. Rodríguez Iznaga, V. Petranovskii, G. Rodríguez Fuentes, C. Mendoza, A. Benítez Aguilar, Exchange and reduction of Cu<sup>2+</sup> ions in clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2) (2007) 877–886. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.021>
- [34] H. Hu, X. Wang, L. Gong, X. Yu, X. Yang, J. Zhao, Preparation of leaflike copper phosphate films by anodic oxidation and their catalytic oxidation performance, *Catal. Commun.* (2017) 46–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2017.02.013>
- [35] A. M. Maghraby and M. A. Ali, Spectroscopic study of gamma irradiated bovine hemoglobin, *Radiat. Phys. Chem.* 76 (10) (2007) 1600–1605. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.01.008>
- [36] S. Garabagiu, Gold nanorods-hemoglobin bio-conjugate: Spectroscopy studies, *J. Mol. Struct.* 1031 (2013) 216–220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.011>
- [37] W. Chen, P. Westerhoff, J. A. Leenheer, K. Booksh, Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5701–5710.
- [38] E. M. Carstea, J. Bridgeman, A. Baker, D. M. Reynolds, Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review, *Water Res.* 95 (2016) 205–219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.021>

#### 5.4 Discusión de resultados del artículo 2 (en revisión)

Características de los Residuos de Mataderos y Pretratamiento de Fotocoagulación acoplado a un proceso de foto-Fenton solar

El agua residual proveniente de rastros municipales ha ocasionado múltiples problemas al medio ambiente, ser humano y animales, debido a que tiene altas cantidades de grasa, sangre, agentes patógenos y estiércol, lo que genera que el agua tenga una Demanda Química de Oxígeno (DQO) de 500,000 mg O<sub>2</sub> /L, por tales razones es de gran importancia dar un tratamiento adecuado a este tipo de aguas residuales, diversas investigaciones han dado tratamiento a este tipo de agua, sin embargo, cada tratamiento ha tenido diversas desventajas como generar grandes cantidades de lodo, requerir tiempos prolongados de estabilización, ocupar grandes áreas y energía eléctrica lo que hace que estos tratamientos sean costosos, es por tal razón que en esta investigación se hace uso de energía solar (radiación UV) empleado un catalizador heterogéneo con el objetivo de minimizar costos de tratamiento y optimizar la reacción de Fenton en la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) con el objetivo de mineralizar contaminantes persistentes y peligrosos.

La investigación inició con el muestreo compuesto de la mezcla de agua residual y residuos de la matanza de ganado porcino y vacuno de un rastro municipal del Estado de México, el cual descarga el agua residual a fuentes naturales como ríos y lagos sin un tratamiento previo.

La caracterización inicial del agua indicó que tiene alto contenido de sólidos suspendidos totales (SST) 3,327 mg/L, DQO de 20,240 mg/L y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) de 10,017 mg/L lo que genera que el índice de biodegradabilidad sea de 0.49, lo que indica que el agua es altamente biodegradable, sin embargo, como el agua se descarga a cuerpos naturales este tipo de agua ocasiona la desoxigenación de los cuerpos receptores y genera eutrofización. El agua también presentó una concentración inicial de fósforo total de 1,296.5 mg/L, sulfatos de 2,171 mg/L, nitrógeno total de 2,250 mg/L, adicionalmente se detectó la presencia de coliformes total y fecales de  $3.5 \times 10^6$  y  $2.2 \times 10^5$  UFC/100 mL, respectivamente. Los cuales son los principales causantes de diversas enfermedades como *salmonella* y *escherichia coli*.

Se llegó a la conclusión que el principal contaminante es la sangre debido a que no es recolectada adecuadamente lo que genera un alto contenido de color 13,275 U Pt-Co y turbiedad 840 UNT,

además de agregar al agua una alta cantidad de Fe, Cu, Na, K, Ca y Mg (20.6, 0.46, 140.4, 112.7, 34 y 17.9 mg/L, respectivamente).

El tren de tratamiento inicio con un pretratamiento mediante fotólisis a diferentes valores de pH (4.5, 5.0, 6.4, 7.4, 8.5 y 9.0) empleando un colector solar, se colocaron 10 mL de agua residual en tubos de ensayo y se expusieron durante 3 horas a la radiación solar, de esta experimentación se observó que el pretratamiento es más eficiente a pH 6.4, mientras que la eficiencia disminuye al bajar el pH, en la fotólisis a pH 6.4 se encontró la desestabilización, coagulación, floculación y precipitación de la materia orgánica, lo que genera que la DQO inicial descienda hasta obtener una eficiencia del 81.26% de remoción.

Adicional al pretratamiento por fotólisis, se realizaron pruebas a pH 6.4 con adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y en ausencia del oxidante durante 3 horas de exposición a radiación UV, donde se concluyó que la fotólisis en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es más eficiente que en presencia del oxidante. La eficiencia en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es del 63% de remoción de DQO, comparada con el 81.26% de remoción en ausencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la remoción de color es muy similar en presencia y ausencia del oxidante 84.71 y 86.48%, respectivamente.

La fotólisis es un proceso muy complejo en el cual la formación de radicales hidroxilos es el factor indispensable en la eliminación de materia orgánica, la fotólisis en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanzó temperaturas de  $54 \pm 3$  °C, provocando la desestabilización, aglomeración y precipitación de la hemoglobina (Hb), el hierro y otras sustancias orgánicas presentes en los residuos. Otras investigaciones reportan que la sangre se desnaturaliza, precipita y polimeriza el hierro con el cambio de la temperatura y el valor de pH, debido a que el hierro precipita a valores de pH neutro.

La fotólisis generó la disminución de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por lo que se realizó un análisis de especiación empleando el software MEDUSA, el cual indicó que a valores de pH 5.3-6.1 se generan las especies Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>(s)</sub> y NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, los dos primeros forman coágulos que posteriormente precipitan.

La fotólisis a pH 6.4 con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene eficiencias menores debido a que el Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> presentes en la sangre son catalizados por la radiación UV generando agentes oxidantes débiles como •O<sub>2</sub><sup>-</sup>/•HO<sub>2</sub> y R •. Se llevaron a cabo las cinéticas de remoción de DQO, las cuales se ajustan a un modelo de dos etapas, para la cinética de fotólisis en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ( $a^{-1} = 0.0150$ ;  $b^{-1} = 1.0834$ ;

$R^2 = 0.9873$ ), lo cual indica que es más rápida que el tratamiento empleando 0.195 M de  $H_2O_2$  ( $a^{-1} = 0.0381$ ;  $b^{-1} = 0.8658$ ;  $R^2 = 0.9117$ ), para las cinéticas de color en ausencia de  $H_2O_2$  ( $a^{-1} = 0.0104$ ,  $b^{-1} = 1.8587$ ,  $R^2 = 0.9688$ ), mientras que para las cinéticas de color en presencia de  $H_2O_2$  ( $a^{-1} = 0.0019$ ,  $b^{-1} = -0.5999$ ,  $R^2 = 0.9948$ ), el valor negativo de  $b$  indica que en la segunda etapa, la eficiencia de eliminación de color disminuyó con el paso del tiempo.

La radiación UV se midió en un rango de 280-360 nm empleando una estación meteorológica Pro2® (Davis Instruments), alcanzando un promedio de 48.29 W/m<sup>2</sup> y una energía acumulada ( $Q_{uv}$ ) de 127.10 kJ/L  $\approx$  0.035 kWh/L.

El tren de tratamiento continuo con el proceso Fenton heterogéneo solar, para este tratamiento se utilizó zeolita clinoptilolita la cual se tamizó hasta obtener un diámetro de 2.8 mm, se lavó, secó, homoionizó con NaCl 3M y posteriormente se modificó electroquímicamente empleando ánodos y cátodos de Fe, Cu y una combinación de ambos. El procedimiento en la modificación electroquímica fue el siguiente: 20 g de zeolita homoionizada (Z-Na) se colocaron en 400 mL de agua destilada a pH <5 (ajustado con HCl), y se adicionaron 2 g de NaCl como electrolito soporte, enseguida se colocaron los electrodos con un área de 0.002955 m<sup>2</sup> y una separación de 0.0007 m, posteriormente se suministró corriente eléctrica de 2 y 3 A por 2h de modificación, terminado el tiempo de modificación la zeolita se enjuagó con agua destilada y se secó nuevamente en un colector solar.

El tratamiento Fenton heterogéneo solar se llevó a cabo empleando las zeolitas ZFe-Fe, ZCu-Cu y ZFe-Cu, a pH 2.8 y 6.4 adicionado 0.195 M de  $H_2O_2$ . Los mejores resultados se obtuvieron con la zeolita modificada con Fe (ZFe-Fe) a pH 6.4 este tratamiento alcanzó eficiencias del 71.75% y 92.46% de eliminación de DQO y color, respectivamente. El modelo cinético para este tratamiento corresponde a un modelo de dos etapas, para la remoción de DQO ( $R^2 = 0.9107$ ,  $a^{-1} = 0.0462$ ;  $b^{-1} = 0.8628$ ), el tratamiento a pH 2.8 obtuvo menor eficiencia (14.9-15.3% respecto a la remoción de DQO empleando las 3 zeolitas), esto se debió a que a pH 2.8 el mecanismo de reacción es la oxidación a través de radicales  $\bullet OH$ , lo cual indica que el  $H_2O_2$  fue insuficiente para oxidar toda la materia orgánica presente en la muestra.

El tratamiento Fenton heterogéneo solar empleando zeolita modificada con Cu a pH 6.4, remueve un 74.15% de SST, 83.88% de dureza total, 65.91% de sulfatos y un 62.16% de cloruros, sin embargo, el fósforo total y los fosfatos aumentaron considerablemente, debido a que el fósforo se convierte en



$\text{PO}_4^{3-}$  en presencia de  $\text{OH}^-$ , adicionalmente este tratamiento fue eficiente en la remoción de coliformes totales y fecales en un 99%.

El tratamiento acoplado fotólisis-Fenton heterogéneo solar, mostró un efecto sinérgico en el tratamiento de agua residual de rastro municipal, el pretratamiento por fotólisis se llevó a cabo a pH 6.4 sin la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante 3 h de exposición a la radiación UV, mientras que el tratamiento Fenton heterogéneo empleando las tres diferentes zeolitas modificadas, a dos diferentes valores de pH (2.8 y 6.4), y adicionando 0.195 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante 2 h de tratamiento.

El tratamiento más eficiente para el sistema acoplado se obtuvo a pH 6.4 a este valor de pH con remociones de 84.51-91.59% en términos de la remoción de DQO y del 95.76% -99.98% en función de la remoción de color, con la zeolita modificada con Cu (ZCu-Cu).

La caracterización del tratamiento más eficiente mostró que es eficaz en la remoción de SST y turbiedad alcanzando un 98% y 97%, respectivamente, la alcalinidad se removió en un 78%, adicionalmente el nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos se eliminaron en un 91%, 70%, y 68% respectivamente. Los sulfatos y fosfatos se removieron en un 96% y 75%, la eliminación de carbono orgánico total (COT) alcanzó una eficiencia de remoción del 66% mientras que los coliformes totales y fecales se removieron en un 99%. El Fe de la hemoglobina se redujo en un 95% y el contenido de Ca, Mg y K disminuyó en un 42%, 33% y 40%, respectivamente.

El análisis cinético realizado al sistema más eficiente indicó que obedece a un modelo de segundo orden en función a la remoción de DQO ( $R^2 = 0.9928$ ,  $a^{-1} = 0.0138$  y  $b^{-1} = 1.1792$ ), y en términos de la remoción de color ( $R^2 = 0.9604$ ,  $a^{-1} = 0.0045$  y  $b^{-1} = 11.49$ ).

Para dar continuidad con la investigación se caracterizaron las diferentes zeolitas modificadas las cuales se caracterizaron mediante adsorción atómica, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS), la caracterización indicó que las diferentes zeolitas tienen características morfológicas en forma de cristales euhédricos, en forma de ataúd y cristales cúbicos característicos a la zeolita clinoptilolita. La zeolita modificada con Cu presenta superficies rugosas las cuales fueron observadas en otras investigaciones.

Los principales componentes de la Z-Na son Si ( $38.84 \pm 2.45\%$ ), O ( $45.97 \pm 1.67\%$ ) y Al ( $8.04 \pm 0.89\%$ ). Sin embargo, otros elementos como Na, Mg, Cl, K, Ca y Fe y C fueron encontrados en el material zeolítico usado en el tratamiento del agua residual.

El análisis por DRX muestra que la zeolita (Z-Na) se trata de zeolita clinoptilolita ((Na, K, Ca)<sub>6</sub>(Si, Al)<sub>36</sub>O<sub>72</sub>·20H<sub>2</sub>O) (JCPDS 25-1349), con una mezcla de cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y montmorillonita-14A (Na<sub>0.3</sub>(Al, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) (JCPDS 13-0259). La zeolita modificada con Cu presentó dos picos característicos ya indicados en otras investigaciones.

La caracterización de la zeolita modificada con Fe (ZFe-Fe) muestra dos picos observados en  $2\theta = 24.36$  y  $50.77$  los cuales fueron comparados con la tarjeta JCPDS 585 01-0401, que corresponde al Fe intercambiado en el proceso de modificación electroquímica.

En la zeolita modificada electroquímicamente con Fe-Cu (ZFe-Cu) se observaron dos picos uno a  $2\theta = 36.67$  el cual indica que hay presencia de Cu y el otro a  $2\theta = 66.25$  que indica la presencia de Fe (JCPDS 01-0240).

La caracterización de la zeolita modificada con Cu la cual fue usada en el tratamiento Fenton heterogéneo solar (ZCu-CuS) mostro en su composición la presencia de óxidos de hidrato de fosfato de sodio y amonio (JCPDS 01-0127), picos adicionales indican la presencia de compuestos de fosfato de cobre (JCPDS 01-0897).

La composición de la zeolita usada ZFe-FeS muestra picos característicos a amonio (JCPDS 01-0127) y de sulfato de hierro hidratado (JCPDS 01-0201), mientras que la zeolita usada ZFe-CuS presentó picos a  $2\theta = 28.05$ , correspondientes al hidróxido de fosfato de hierro y manganeso (JCPDS 606 02-0611).

El análisis general llevado a cabo mediante espectroscopia infrarroja indica que el agua residual cruda tiene composición compleja debido a que contiene diferentes componentes, el principal es la sangre debido a que se observan tres picos a  $3481$ ,  $1606-1315$  y  $759-702$   $\text{cm}^{-1}$  los cuales corresponden a los enlaces N-H, C=C y C-H del grupo pirrol, adicionalmente se observan bandas alrededor de  $1108-1015$   $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces S=O y P=O de los sulfatos y fosfatos presentes en el agua.

La caracterización del agua tratada mediante fotólisis muestra que la molécula de la hemoglobina fue desnaturalizada, debido a que los enlaces correspondientes al grupo pirrólico desaparecieron y en su lugar se observaron bandas características a aminas primarias en 3470-3280, 2869-2814, 1704-1645  $\text{cm}^{-1}$ , señales correspondientes a  $-\text{CH}=\text{CH}-$  y  $=\text{CH}_2$  fueron observadas en 1988-1909 y 977-955  $\text{cm}^{-1}$  las cuales indican la fragmentación de las macromoléculas. Las bandas características a los grupos sulfatos ( $\text{S}=\text{O}$ ) y fosfatos ( $\text{P}=\text{O}$ ) disminuyeron de intensidad, los cuales se observaron a 1108-1015  $\text{cm}^{-1}$  y 1130  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

La caracterización del agua que fue tratada a pH 2.8 utilizando zeolita ZFe-Fe, mostró un pico característico a 850-650  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a enlaces C-Cl de compuestos halogenados altamente estables, los cuales son subproductos de reacción, lo cual indica que esta sería una desventaja de llevar a cabo de esta forma el tratamiento.

Con el análisis realizado por espectroscopia de fluorescencia, se concluyó que las muestras presentaron 4 picos característicos (A, B, C y D), los picos A y B son atribuibles al aminoácido triptófano el cual corresponde perfectamente con el tipo de agua que se trató, el pico A disminuyó de 210.9 a 135.7 unidades de fluorescencia arbitrarias (UFA), mientras que el pico B decreció de 118.2 a 43.6 UFA después del tratamiento por fotólisis. En el tratamiento acoplado se observa la desaparición de los picos A y B por lo que se llegó a la conclusión que el tratamiento es eficaz en la eliminación del aminoácido triptófano presente en la hemoglobina.

El pico C experimentó un incremento de 20.78 a 27.3 y 26.9 UFA en la fotólisis y en tratamiento acoplado respectivamente, mientras que el pico D apareció en la muestra de agua tratada lo que indica que hay presencia de ácidos húmicos los cuales no fueron eliminados.

En esta investigación se llegó a la conclusión de que el tratamiento vía fotólisis es un proceso sustentable, seguro y económico con el cual rastro municipales que no cuentan con los recursos suficiente podrán dar tratamiento eficiente a su agua residual y a sus residuos, debido a que emplearán energías alternativas y métodos novedosos. El acoplamiento del sistema fotólisis-Fenton heterogéneo solar elimina eficazmente la presencia de coliformes totales y fecales, sólidos suspendidos totales, color, turbiedad, sulfatos, fosfatos y DQO, por lo que este acoplamiento tubo efectos sinérgicos en el tratamiento de agua de rastro municipal, cabe mencionar que el tratamiento además de ser eficiente es seguro y económico; seguro debido a que no es necesario modificar el valor de pH para llevar a

cabo la fotólisis y económico debido a que se hace uso de zeolita natural (clinoptilolita) la cual es disponible y fácil de modificar, además de que se puede reutilizar y regenerar de forma eficiente.

### CONCLUSIONES

El agua residual proveniente de rastros municipales genera múltiples alteraciones al medio ambiente y genera diversas enfermedades al ser humano por tales motivos fue de gran interés estudiar alternativas de solución a estos problemas, implementando dos tratamientos los cuales han demostrados ser sustentables, eficientes, económicos y seguros.

El tratamiento por precipitación llevó a cabo la síntesis de acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ) a partir de cascarón de huevo de gallina, este tratamiento implemento la reutilización de residuos, generando un precipitante sustentable, fácil de sintetizar y eficiente en la remoción de sulfatos, fosfatos y carbonatos, debido a que el calcio en forma de acetato está más disponible y consecuencia reacciona rápidamente para formar yeso, hidroxiapatita y carbonato de calcio, respectivamente.

De las cinco formas de sintetizar el acetato de calcio, el  $\text{CaAc1}$  y  $\text{CaAc2}$ , alcanzaron las mayores eficiencias de remoción 35.37% y 44.1% de DQO, respectivamente; el  $\text{CaAc1}$  a pH 12 remueve el 64.7% y 40.5% de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , mientras que a pH 4 se alcanzaron eficiencias de remoción de  $\text{SO}_4^{2-}$  del 53.62% y 62.86% utilizando HAc y HCl, respectivamente.

El tratamiento por fotólisis a pH 6.4 genera la desestabilización de la hemoglobina presente en la muestra llevando a cabo la precipitación, coagulación y sedimentación de materia orgánica. A este valor de pH se ve favorecida por la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  proveniente de la alta carga de hemoglobina presente en la muestra. El tratamiento de fotólisis es más eficiente en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo que lo convierte en un sistema económico, seguro, sustentable y eficiente.

El sistema independiente Fenton heterogéneo solar se realizó con tres zeolitas modificadas, presentan mayor remoción a pH 6.4, la zeolita ZFe-Fe logró una eficiencia del 71.75% de DQO y 92.46% de color, indicando que existe una sinergia en el tratamiento por precipitación-coagulación y oxidación de la materia orgánica, que se consideró como peroxicoagulación.

El sistema con la fotólisis sin adición de  $H_2O_2$  acoplado al Fenton heterogéneo solar a pH 6.4, se realizó con las tres diferentes zeolitas. El tratamiento más eficaz se obtuvo con zeolita ZCu-Cu, las eficiencias globales de remoción fueron entre 84.51 - 91.59% de DQO y 95.76% - 99.98% de color.

El análisis por IR mostró que en los diferentes tratamientos ocurre el rompimiento de enlaces característicos del grupo pirrol presentes en la hemoglobina, debido a que se observan grupos funcionales derivados de la oxidación como el grupo amino, vinilo y vilideno, los cuales son característicos de la fragmentación de hemoglobina y la descarboxilación de compuestos orgánicos presentes en la muestra.

Finalmente, el análisis realizado por espectroscopia de fluorescencia muestra que la intensidad de fluorescencia es atribuida a las proteínas de la hemoglobina, la cual disminuye cuando se aplican los tratamientos por fotólisis y el sistema acoplado. Sin embargo, la fluorescencia atribuida a las sustancias húmicas permanece después del tratamiento.

Los tratamientos estudiados representan alternativas novedosas del agua residual y residuos de rastro municipal, el uso de residuos (cascarón de huevo de gallina) y de energías renovables hace que los sistemas sean sustentables, proponiendo nuevas alternativas en el uso de residuos como reactivos dándoles un valor agregado. La radiación UV y zeolita clinoptilolita hacen que el tratamiento sea novedoso, eficiente y seguro.

ANEXOS

Anexo 1. Límites máximos permisibles de contaminantes del agua residual

| PARÁMETROS                            |                           |      |         |         |         |      |  |       |
|---------------------------------------|---------------------------|------|---------|---------|---------|------|--|-------|
| (mg/L, excepto cuando se especifique) | NOM-001                   |      | NOM-002 |         | NOM-003 |      | NOM-004  |       |
|                                       | Uso en riego agrícola (A) |      |         |         |         |      | Excelente  | Bueno |
|                                       | mg/kg en base seca        |      |         |         |         |      |  |       |
|                                       | P.M                       | P.D  | P. M    | P. D    | P. M    | P. D |  |       |
| Temperatura °C (1)                    | N.A                       | N.A  | < 40 °C | < 40 °C | N.A     | N.A  | N.A  | N.A   |
| Grasas y aceites (2)                  | 15                        | 25   | 50      | 75      | 15      | 15   | N.A  | N.A   |
| Materia flotante (3)                  | Ausente                   |      |         |         |         |      |  |       |
| Sólidos Sedimentables                 | 1                         | 2    | 5       | 7.5     | N.A     | N.A  | N.A  | N.A   |
| Sólidos suspendidos totales           | 150                       | 200  | 150     | 200     | 20      | 30   | N.A  | N.A   |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno         | 150                       | 200  | 150     | 200     | 20      | 30   | N.A  | N.A   |
| pH                                    | 5                         | 10   | 5.5     | 10      | N.A     | N.A  | N.A  | N.A   |
| Coliformes fecales (NMP)/100 mL       | 1000                      | 2000 | N.A     | N.A     | 240     | 1000 | Menor de 1 000 (A),<br>Menor de 1 000 (B)<br>y<br>Menor de 2 000 000 (C) |       |
| Huevos de helminton                   | 1                         | 5    | N.A     | N. A    | ≥ 1     | ≥ 5  | Menor de 1 (A),<br>Menor de 10 (B) y<br>Menor de 35 (C)                  |       |
| Arsénico                              | 0.2                       | 0.4  | 0.5     | 0.75    | 0.2     | 0.4  | 41   |       |
| Cadmio                                | 0.2                       | 0.4  | 0.5     | 0.75    | 0.2     | 0.4  | 39   |       |
| Cianuro                               | 1.0                       | 3.0  | 1       | 1.5     | 2.0     | 3.0  | N.A  |       |
| Cobre                                 | 4.0                       | 6.0  | 10      | 15      | 4.0     | 6.0  | 1500   |       |
| Cromo                                 | 1                         | 1.5  | 0.5     | 0.75    | 1       | 1.5  | 1200   |       |
| Mercurio                              | 0.01                      | 0.02 | 0.01    | 0.015   | 0.01    | 0.02 | 17   |       |
| Níquel                                | 2                         | 4    | 4       | 6       | 2       | 4    | 420  |       |
| Plomo                                 | 0.5                       | 1    | 1       | 1.5     | 0.5     | 1    | 300  |       |
| Zinc                                  | 10                        | 20   | 6       | 9       | 10      | 20   | 2800   |       |

(1) Instantáneo  
 (2) Muestra simple promedio ponderado  
 (3) Ausente según el método de prueba definido en la NMX-AA-006  
 P.D.= Promedio diario; P.M.= Promedio mensual  
 (A), (B) y (C): Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos  
 NMP = Número más probable  
 N.A = No es aplicable

**Anexo 2. Ecuaciones para determinar los iones  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $OH^-$**

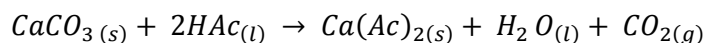
| <b>Autor</b>   | <b>Formula</b>  |
|----------------|---|
| <b>Deutsch</b> | $[OH^-] = \frac{5 \times 10^{-10}}{[H^+]}$  |
| <b>Deutsch</b> | $[CO_3^{2-}] = \frac{5.61 \times 10^{-6}}{[H^+]} \left( \frac{\frac{Alc}{50,000} + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{1 + \frac{11.22 \times 10^{-4}}{[H^+]}} \right) \frac{mg}{L} CaCO_3$ |
| <b>Deutsch</b> | $[HCO_3^-] = \frac{50,000 \times \frac{Alc}{50,000} + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{1 + \frac{11.22 \times 10^{-11}}{[H^+]}}$   |
| <b>Deutsch</b> | $(CO_2)_{libre} = 9.7 \times 10^{10} [H^+] \left( \frac{\frac{Alc}{50,000} + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{1 + \frac{11.22 \times 10^{-4}}{[H^+]}} \right) \frac{mg}{L} CaCO_3$       |



### Anexo 3. Cálculo de parámetros termodinámicos

|                     | $\Delta H^{\circ}_F$<br>[kJ/mol] | $\Delta S^{\circ}_F$<br>[kJ/mol K] | Estado  |
|---------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------|
| CaCO <sub>3</sub>   | -1206.9                          | 0.0929                             | Sólido  |
| CaO                 | -635.6                           | 0.0398                             | Sólido  |
| H <sub>2</sub> O    | -285.8                           | 0.0699                             | Líquido |
| HAc                 | -484.2                           | 0.1598                             | Líquido |
| Ca(Ac) <sub>2</sub> | -1486.31                         | 0.19804                            | Sólido  |
| CO <sub>2</sub>     | -393.51                          | 0.2136                             | Gaseoso |

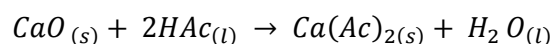
#### Entalpía



$$\Sigma H^{\circ}_F \text{ productos} = (-1486.31 \text{ kJ/mol}) + (-285.8 \text{ kJ/mol}) + (-393.51 \text{ kJ/mol}) = -2165.62 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma H^{\circ}_F \text{ reactivos} = (-1206.9 \text{ kJ/mol}) + (2)(-484.2 \text{ kJ/mol}) = -2175.3 \text{ kJ/mol}$$

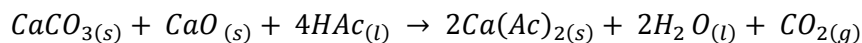
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = (-2165.62 \text{ kJ/mol}) - (-2175.3 \text{ kJ/mol}) = 9.68 \text{ kJ/mol (endotérmica)}$$



$$\Sigma H^{\circ}_F \text{ productos} = (-1486.31 \text{ kJ/mol}) + (-285.84 \text{ kJ/mol}) = -1772.15 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma H^{\circ}_F \text{ reactivos} = (-635.6 \text{ kJ/mol}) + (2)(-484.2 \text{ kJ/mol}) = -1604 \text{ kJ/mol}$$

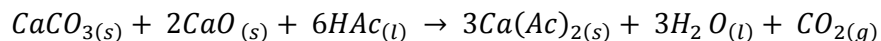
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = (-1772.15 \text{ kJ/mol}) - (-1604 \text{ kJ/mol}) = -168.15 \text{ kJ/mol (exotérmica)}$$



$$\Sigma H^{\circ}_F \text{ productos} = (2)(-1486.31 \text{ kJ/mol}) + (2)(-285.84 \text{ kJ/mol}) + (-393.51 \text{ kJ/mol}) = -3937.72 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma H^{\circ}_F \text{ reactivos} = (-1206.9 \text{ kJ/mol}) + (-635.6 \text{ kJ/mol}) + (4)(-484.2 \text{ kJ/mol}) = -3779.3 \text{ kJ/mol}$$

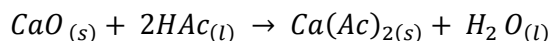
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = (-3937.72 \text{ kJ/mol}) - (-3779.3 \text{ kJ/mol}) = -158.42 \text{ kJ/mol (exotérmica)}$$



$$\Sigma H^\circ_F \text{ productos} = (3)(-1486.31 \text{ kJ/mol}) + (3)(-285.84 \text{ kJ/mol}) + (-393.51 \text{ kJ/mol}) = -5712.87 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma H^\circ_F \text{ reactivos} = (-1206.9 \text{ kJ/mol}) + (2)(-635.6 \text{ kJ/mol}) + (6)(-484.2 \text{ kJ/mol}) = -5383.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = (-5712.87 \text{ kJ/mol}) - (-5383.3 \text{ kJ/mol}) = -329.57 \text{ kJ/mol (exotérmica)}$$



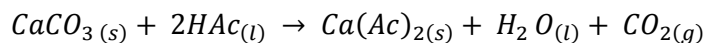
(CaO proveniente de la calcinación del cascarón de huevo)

$$\Sigma H^\circ_F \text{ productos} = (-1486.31 \text{ kJ/mol}) + (-285.84 \text{ kJ/mol}) = -1772.15 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma H^\circ_F \text{ reactivos} = (-635.6 \text{ kJ/mol}) + (2)(-484.2 \text{ kJ/mol}) = -1604 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = (-1772.15 \text{ kJ/mol}) - (-1604 \text{ kJ/mol}) = -168.15 \text{ kJ/mol (exotérmica)}$$

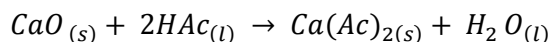
## Entropía



$$\Sigma S^\circ_F \text{ productos} = (0.19804 \text{ kJ/molK}) + (0.0699 \text{ kJ/molK}) + (0.2136 \text{ kJ/molK}) = 0.48154 \text{ kJ/molK}$$

$$\Sigma S^\circ_F \text{ reactivos} = (0.0929 \text{ kJ/molK}) + (2)(0.1598 \text{ kJ/molK}) = 0.4125 \text{ kJ/molK}$$

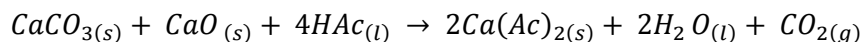
$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = (0.48154 \text{ kJ/molK}) - (0.4125 \text{ kJ/molK}) = 0.06904 \text{ kJ/molK}$$



$$\Sigma S^\circ_F \text{ productos} = (0.19804 \text{ kJ/molK}) + (0.0699 \text{ kJ/molK}) = 0.26794 \text{ kJ/molK}$$

$$\Sigma S^\circ_F \text{ reactivos} = (0.0398 \text{ kJ/molK}) + (2)(0.1598 \text{ kJ/molK}) = 0.3594 \text{ kJ/molK}$$

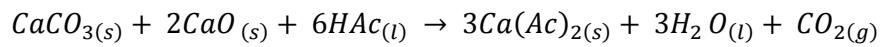
$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = (0.26794 \text{ kJ/molK}) - (0.3594 \text{ kJ/molK}) = -0.09146 \text{ kJ/molK}$$



$$\Sigma S^\circ_F \text{ productos} = (2)(0.19804 \text{ kJ/molK}) + (2)(0.0699 \text{ kJ/molK}) + (0.2136 \text{ kJ/molK}) = 0.74948 \text{ kJ/molK}$$

$$\Sigma S^\circ_F \text{ reactivos} = (0.0929 \text{ kJ/molK}) + (0.0398 \text{ kJ/molK}) + (4)(0.1598 \text{ kJ/molK}) = 0.7719 \text{ kJ/molK}$$

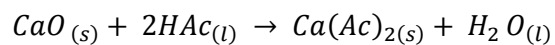
$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = (0.74948 \text{ kJ/molK}) - (0.7719 \text{ kJ/molK}) = -0.02242 \text{ kJ/molK}$$



$$\Sigma S^\circ_{\text{F productos}} = (3)(0.19804 \text{ kJ/molK}) + (3)(0.0699 \text{ kJ/molK}) + (0.2136 \text{ kJ/molK}) = 1.01742 \text{ kJ/molK}$$

$$\Sigma S^\circ_{\text{F reactivos}} = (0.0929 \text{ kJ/molK}) + (2)(0.0398\text{kJ/molK}) + (6)(0.1598 \text{ kJ/molK}) = 1.1313 \text{ kJ/molK}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = (1.01742 \text{ kJ/molK}) - (1.1313 \text{ kJ/molK}) = -0.11388 \text{ kJ/molK}$$



(CaO proveniente de la calcinación del cascarón de huevo)

$$\Sigma S^\circ_{\text{F productos}} = (0.19804 \text{ kJ/molK}) + (0.0699 \text{ kJ/molK}) = 0.26794 \text{ kJ/molK}$$

$$\Sigma S^\circ_{\text{F reactivos}} = (0.0398 \text{ kJ/molK}) + (2)(0.1598 \text{ kJ/molK}) = 0.3594 \text{ kJ/molK}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = (0.26794 \text{ kJ/molK}) - (0.3594 \text{ kJ/molK}) = -0.09146 \text{ kJ/molK}$$

#### Anexo 4. Volumen estequiométrico de ácido acético en la síntesis de acetato de calcio

En función a la ecuación 20, Si 1g de cascarón de huevo contiene aproximadamente el 95% de  $\text{CaCO}_3$ , por lo tanto, 1g de cascarón = 0.95 g de  $\text{CaCO}_3$ , El PM del  $\text{CaCO}_3 = 100.08 \text{ g/mol}$ , al hacer uso de HAc grado reactivo al 99%, se procede a calcular el número de moles de HAc susceptible a reaccionar con todo el Ca presente en 0.95 g de  $\text{CaCO}_3$  como lo indica la ecuación 25.

$$0.95\text{g } \text{CaCO}_3 * \frac{1 \text{ mol de } \text{CaCO}_3}{100.08 \text{ g de } \text{CaCO}_3} * \frac{2 \text{ moles de HAc}}{1 \text{ mol de } \text{CaCO}_3} = 0.0189 \text{ moles de HAc}$$

Una vez obtenidos los moles de HAc que se requieren y conociendo la densidad del HAc, se calcula el volumen a partir de las ecuaciones 26 y 27, como lo muestran los siguientes cálculos.

$$m = 0.0189 \text{ mol de HAc} * \frac{60.02\text{g}}{\text{mol}} \text{ de HAc} = 1.139 \text{ g de HAc}$$
$$1.139\text{g de HAc} * \frac{100}{99} = 1.150 \text{ g de HAcv} = \frac{1.150\text{g de HAc}}{1.049 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{HAc}} = 1.097\text{cm}^3 = 1.097\text{mL HAc}$$

De acuerdo a los cálculos anteriores, por cada gramo que se adicione de cascarón, se debe dosificar 1.097 mL de HAc. En función a la ecuación 21, se calculó el volumen de HAc necesario para reaccionar con 1g de CaO si el óxido de calcio comercial contiene el 90% de CaO, por lo tanto, 1g de óxido de calcio comercial = 0.90 g de CaO.

Si el PM del CaO = 56.077 g/mol, se procedió a calcular el número de moles de HAc que intervienen en la reacción

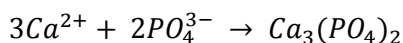
$$0.90\text{g } \text{CaO} * \frac{1 \text{ mol de } \text{CaO}}{56.077 \text{ g de } \text{CaO}} * \frac{2 \text{ moles de HAc}}{1 \text{ mol de } \text{CaO}} = 0.0321 \text{ moles de HAc}$$

Una vez obtenidos los moles de HAc, se calcularon los gramos y el volumen del ácido a utilizar.

$$m = 0.0321 \text{ mol de HAc} * \frac{60.02\text{g}}{\text{mol}} \text{ de HAc} = 1.9266\text{g de HAc}$$
$$1.9266 \text{ g de HAc} * \frac{100}{99} = 1.9460 \text{ g de HAc}$$
$$v = \frac{1.9460\text{g de HAc}}{1.049 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{HAc}} = 1.855\text{cm}^3 = 1.855\text{mL HAc}$$

En consecuencia, se requiere de 1.855 mL de HAc para reaccionar con el Ca presente en 1 g de CaO comercial (cal viva).

### Anexo 5. Determinación de la cantidad de acetato de calcio utilizado en la precipitación



$$856 \frac{mg}{L} PO_4^{3-} * \frac{1m mol PO_4^{3-}}{94.9714 mg PO_4^{3-}} * \frac{3 m mol de Ca^{2+}}{2 m mol PO_4^{3-}} * \frac{40 mg de Ca}{1 m mol de Ca} = 540.79 mg de \frac{Ca}{L}$$

$$465.75 \frac{mg}{L} SO_4^{2-} * \frac{1m mol SO_4^{2-}}{96.0616 mg SO_4^{2-}} * \frac{1m mol de Ca^{2+}}{1 m mol PO_4^{3-}} * \frac{40 mg de Ca}{1 mmol de Ca} = 193.93 mg de \frac{Ca}{L}$$

$$2067 \frac{mg}{L} HCO_3^- * \frac{1m mol HCO_3^-}{61.0177 mg HCO_3^-} * \frac{1 m mol de Ca^{2+}}{2 m mol HCO_3^-} * \frac{40 mg de Ca}{1 m mol de Ca} \\ = 677.50 mg de \frac{Ca}{L}$$

$$540.79 + 193.93 + 677.50 = 1412.22 mg Ca^{2+} /L$$

$$1412.22 mg \frac{Ca^{2+}}{L} * \frac{1 mmol de Ca}{40 mg de Ca} * \frac{1 mmol de Ca(Ac)_2}{1 mmol de Ca} * \frac{158 mg de Ca(Ac)_2}{1 mmol de Ca(Ac)_2} = 5578.27 mg de \frac{Ca(Ac)_2}{L} = \\ 5.578g de \frac{Ca(Ac)_2}{L}$$

$$\frac{5.578 g de Ca(Ac)_2}{1 l de agua residual} * \frac{1 mol de Ca(Ac)_2}{158 g de Ca(Ac)_2} * \frac{1 mol de Ca}{1 mol de Ca(Ac)_2} * \frac{40 g de Ca}{1 mol de Ca} \\ = 1.4121 g de Ca = 1412.15 mg de Ca$$

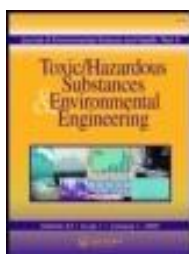
$$\frac{5.578 g de Ca(Ac)_2}{1 l de agua residual} * \frac{1 mol de Ca(Ac)_2}{158 g de Ca(Ac)_2} * \frac{2 mol de (Ac)}{1 mol de Ca(Ac)_2} * \frac{59 g de (Ac)}{2 mol de (Ac)} \\ = 2082.92 mg de (Ac)$$

## CONSTANCIAS DE CURSOS Y CONGRESOS (PRODUCTIVIDAD)

|   |   |
|---|---|
| <p><b>Artículos de esta investigación</b></p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell. Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. Editorial Taylor &amp; Francis. Autores: Laura Garduño-Pineda, Ivonne Linares-Hernández, Marcos J. Solache-Ríos, Alejandra Teutli-Sequeira y Verónica Martínez-Miranda DOI: 10.1080/10934529.2018.1548190</li> <li>• Characteristics of slaughterhouse wastes and photocoagulation pretreatment coupled to a solar photo-Fenton process (Enviado).</li> </ul>  |
| <p><b>Congresos</b></p>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica-SIBAE, llevado a cabo del 03 al 08 de junio de 2018 en la ciudad de Cusco-Perú, modalidad (poster)</li> </ul>   |
| <p><b>Cursos</b></p>                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2° taller de análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetría de barrido Diferencial (DSC): fundamentos, aplicación y análisis de resultados. Instalaciones del CCIQS UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México del 19 al 21 de Junio de 2017, duración 12 h. Impartido por: M. en C. Alejandra Núñez Pineda.</li> <li>• 10° taller de introducción a las técnicas analíticas y herramientas computacionales aplicadas a la química. CCIQS, Toluca, estado de México realizado del 26 de junio al 5 julio de 2017, con duración de 57h.</li> <li>• 2° taller teórico- práctico de "Espectroscopia de infrarrojo", fundamentos e interpretación. Instalaciones del CCIQS UAEM-UNAM, Toluca, estado de México, impartido los días 18, 19, 25, 26 y 27 de septiembre de 2017, con duración de 15h. Impartido por: M. en C. Lizbeth Triana Cruz.</li> <li>• Reglas para la redacción y presentación de artículos científicos. Centro Interamericano de Recursos del Agua, impartido del 03 al 31 de octubre del 2017, con duración de 25 h.</li> <li>• Curso básico de ArcGis. Centro Interamericano de Recursos del Agua, impartido el 19 de febrero, 5 y 19 de marzo y finalmente 9 y 23 de abril de 2018, con una duración de 30h.</li> <li>• Ponente en el coloquio de investigación en ingeniería y el 10° curso-taller, Temas actuales en ciencia del agua, con la temática, aplicaciones de la ingeniería a problemas actuales, con el trabajo <b>Procesos de oxidación avanzada como alternativa en el tratamiento de residuos de rastro municipal</b>. Ciudad de Toluca, estado de México, llevado a cabo del 24 al 26 de octubre de 2018.</li> <li>• Análisis de datos por Statgraphics Centurion. Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua, los días 21, 22, 23, 24 y 25 de enero de 2019, con duración de 25 h.</li> </ul> |

|   |   |
|---|---|
| <b>Tesis de Licenciatura co-dirigidas</b> | Universidad Tecnológica del Valle de Toluca, unidad académica de Capulhuac Estado de México, Técnico superior universitario en química área biotecnología, del alumno: Jose Luis Espinoza Moran.<br>Tratamiento de Agua Residual de Rastro Municipal por Fenton Heterogéneo Solar. (en proceso) |
|---|---|

## 8.1 Documentos probatorios



### Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering

ISSN: 1093-4529 (Print) 1532-4117 (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/lesa20>

## Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell

Laura Garduño-Pineda, Ivonne Linares-Hernández, Marcos J. Solache-Ríos, Alejandra Teutli-Sequeira & Verónica Martínez-Miranda

**To cite this article:** Laura Garduño-Pineda, Ivonne Linares-Hernández, Marcos J. Solache- Ríos, Alejandra Teutli-Sequeira & Verónica Martínez-Miranda (2019): Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell, Journal of Environmental Science and Health, Part A, DOI: [10.1080/10934529.2018.1548190](https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1548190)

**To link to this article:** <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1548190>



Published online: 10 Feb 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 10



View Crossmark data [↗](#)

**Carta de envío**

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Ref: JPHOTOCHEM\_2019\_640

Title: Characteristics of Slaughterhouse Wastes and Photocoagulation Pretreatment Coupled to a Solar Photo-Fenton Process.

Journal: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Dear Dr. Linares,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at: [http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL\\_ACR=JPHOTOCHEM](http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=JPHOTOCHEM) and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry



**XXIII**  
Congreso  
de la Sociedad  
Iberoamericana de Electroquímica  
**SIBAE 2018**

3 AL 8 DE JUNIO  
2018  
CUSCO, PERÚ

WWW.SIBAE2018PERU.COM




**CERTIFICADO**

Otorgado a:  
**Laura Garduño Pineda**

Por haber participado en el  
**XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica - SIBAE**  
realizado del 3 al 8 de junio de 2018, en la ciudad de Cusco-Perú

Lima 20 de junio de 2018



Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez  
Presidente de la Comisión Organizadora SIBAE 2018  
Sociedad Peruana de Electroquímica



El Centro Conjunto de Investigación en Química  
Sustentable CCIQS UAEM-UNAM



Otorga la presente

# CONSTANCIA

a  
**Laura Garduño Pineda**

Por asistir al

**"2° Taller de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido  
Diferencial (DSC): fundamentos, aplicaciones y análisis de resultados"**

Realizado del 19 al 21 de Junio de 2017, con duración de 12 horas  
en las instalaciones del CCIQS UAEM-UNAM

Toluca, Estado de México a 21 de Junio de 2017

**Dr. Raúl A. Morales Luckie**  
Coordinador  
CCIQS UAEM-UNAM



**M. en C. Alejandra Núñez Pineda**  
Instructora del taller  
y académica del CCIQS UAEM-UNAM

U.A.E.M.  
FACULTAD DE QUÍMICA  
CENTRO CONJUNTO DE  
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA  
SUSTENTABLE

**El Centro Conjunto de  
Investigación en Química  
Sustentable CCIQS UAEM-UNAM**

Otorga la presente

# CONSTANCIA

A:


**Laura Garduño Pineda**

Por su asistencia al:

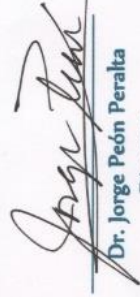
**“10° Taller de Introducción a las Técnicas Analíticas y Herramientas  
Computacionales Aplicadas a la Química”**

Realizado en el CCIQS, del 26 de junio al 5 de julio de 2017, con 57 horas de duración del taller

Toluca, Estado de México a 5 de julio de 2017

  
**Dr. Erick Cuevas Yáñez**  
Encargado de Despacho  
Facultad de Química, UAEM

  
**Dr. Raúl A. Morales Luckie**  
Coordinador  
CCIQS UAEM-UNAM

  
**Dr. Jorge Peón Peralta**  
Director  
Instituto de Química, UNAM





El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable  
UAEM-UNAM



Otorga la presente

# Constancia

*a: Laura Garduño Pineda*

Por su asistencia y participación en el 2° taller Teórico-Práctico: "*Espectroscopia de Infrarrojo: Fundamentos e Interpretación*", llevado a cabo los días 18, 19, 25, 26 y 27 de Septiembre de 2017 en las instalaciones del CCIQS UAEM-UNAM, con una duración de 15 horas, en Toluca, Estado de México.

Dr. Erick Cuevas Yáñez  
Director de la Facultad de Química-UAEM

Dr. Jorge Peón Peralta  
Director del Instituto de Química-UNAM

Dr. Raúl Alberto Morales Luckte  
Coordinador del CCIQS UAEM-UNAM

M. en C. Lizbeth Triana Cruz  
Instructora del taller, CCIQS UAEM-UNAM



Universidad Autónoma del Estado de México

La Secretaría de Docencia  
a través de la  
Dirección de Desarrollo del Personal Académico

otorga la presenta

# Constancia

**A: LAURA GARDUÑO PINEDA**

Por su participación en el curso **"REGLAS PARA LA REDACCIÓN Y PRESENTACIÓN DE ARTÍCULOS CIENTÍFICOS"** llevado a cabo en CENTRO INTERAMERICANO DE RECURSOS DEL AGUA, del 03 al 31 de octubre de 2017, con una duración de 25 horas.

Toluca, México, 31 de octubre de 2017

**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

*"2017, Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"*

**M. G. R. H. LETICIA IBARRA JARDÓN**  
Directora de Desarrollo del Personal Académico





La Universidad Autónoma del Estado de México



Laura Garduño Pineda, Verónica Martínez Miranda, Ivonne Linares Hernández y Marcos José Solache Ríos

por su participación como ponente con el trabajo:

**Procesos de oxidación avanzada como alternativa en el tratamiento de residuos de rastro municipal**

en el Primera Edición del Coloquio de investigación en Ingeniería y el 10° Curso-Taller "Temas actuales en ciencia del agua", con la temática "Aplicaciones de la Ingeniería a problemas actuales"

Realizado del 24 al 26 de octubre de 2018, en la ciudad de Toluca, Estado de México, México.

Dra. María Dolores Durán García  
Directora de la Facultad de Ingeniería



Dr. en I. Daury García Pulido  
Coordinador del Centro Interamericano de Recursos del Agua

"2018, Año del 190 Aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"





Universidad Autónoma  
del Estado de México

El Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua

Otorga la presente

# CONSTANCIA

A:

*Laura Garduño Pineda*

Por su participación como:

**Asistente**

En el curso: "Análisis de datos por Statgraphics Centurion", que se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua, durante los días 21, 22, 23, 24 y 25 de enero de 2019, con una duración de 25 horas.

Toluca, Estado de México.

Patria, Ciencia y Trabajo  
"2019, Año del 75 Aniversario de la Autonomía ICLA UAEM"



INSTITUTO INTERAMERICANO  
DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS  
DEL AGUA  
IITCA

DR. DAURY GARCÍA PULIDO

ENCARGADO DEL DESPACHO DE LA DIRECCIÓN



AUTONOMÍA  
UAEM  
75°  
ANIVERSARIO

## BIBLIOGRAFÍA

- Afzal, A., Oppenländer, T., Bolton, J. R., y El-din, M. G. (2010). Anatoxin-a degradation by Advanced Oxidation Processes : Vacuum-UV at 172 nm , photolysis using medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 44, 278–286.
- Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., y Ortuño, J. F. (2003). Microscopic observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation-flocculation using ferric sulphate as coagulant and different coagulant aids. *Water Research*. 37(9), 2233–2241.
- Ahmadian, M., Yousefi, N., Van Ginkel, S. W., Zare, M. R., Rahimi, S., y Fatehizadeh, A. (2012). Kinetic study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes. *Water Science and Technology*. 66(4), 754–760.
- Alcalá-Delgado, A. G., Lugo-Lugo, V., Linares-Hernández, I., Martínez-Miranda, V., Fuentes-Rivas, R. M., y Ureña-Nuñez, F. (2018). Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems. *Journal of Water Process Engineering*. 22, 1–12.
- Almazán-Sánchez, P. T., Solache-Ríos, M. J., Linares-Hernández, I., y Martínez-Miranda, V. (2016). Adsorption-regeneration by heterogeneous Fenton process using modified carbon and clay materials for removal of indigo blue. *Environmental Technology*. 37(14), 1843–1856.
- Almazán-Sánchez, P. T., Linares-Hernández, I., Solache-Río, M. J., y Martínez-Miranda, V. (2016). Textile wastewater treatment using iron-modified clay and copper-modified carbon in batch and column systems. *Water, Air, and Soil Pollution*. 227(4).
- Al-Mutairi, N. Z. (2006). Coagulant toxicity and effectiveness in a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 65(1), 74–83.
- Arslan, A., y Veli, S. (2012). Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 43(3), 393–398.
- Asselin, M., Drogui, P., Benmoussa, H., y Blais, J. F. (2008). Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*. 72(11), 1727–1733.
- Barat, R., Montoya, T., Borrás, L., Ferrer, J., y Seco, A. (2008). Interactions between calcium precipitation and the polyphosphate- accumulating bacteria metabolism. *Water Research*. 42(13), 3415–3424.
- Borowski, S., y Kubacki, P. (2015). Co-digestion of pig slaughterhouse waste with sewage sludge. *Waste Management*. 40, 119–126.



- Blazy, V., de Guardia, A., Benoist, J. C., Daumoin, M., Lemasle, M., Wolbert, D., y Barrington, S. (2014). Odorous gaseous emissions as influence by process condition for the forced aeration composting of pig slaughterhouse sludge. *Waste Management*. 34(7), 1125–1138.
- Blazy, V., de Guardia, A., Benoist, J. C., Daumoin, M., Guiziu, F., Lemasle, M., Wolbert, D., y Barrington, S. (2015). Correlation of chemical composition and odor concentration for emissions from pig slaughterhouse sludge composting and storage. *Chemical Engineering Journal*. 276, 398–409.
- Boxman, I. L. A., Jansen, C. C. C., Hägele, G., Zwartkruis-Nahuis, A., Cremer, J., Vennema, H., y Tijjsma, A. S. L. (2017). Porcine blood used as ingredient in meat productions may serve as a vehicle for hepatitis E virus transmission. *International Journal of Food Microbiology*. 257, 225–231.
- Brillas, E., Banos, M. A., Camps, S., Arias, C., Cabot, P.-L., Garrido, J. A., y Rodriguez, R. M. (2004). Catalytic effect of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. *New Journal of Chemistry*. 28, 314–322.
- Bustillo-Lecompte, C. F., y Mehrvar, M. (2016). Treatment of an actual slaughterhouse wastewater by integration of biological and advanced oxidation processes: Modeling, optimization, and cost-effectiveness analysis. *Journal of Environmental Management*. 182, 651–666.
- Bustillo-Lecompte, C. F., y Mehrvar, M. (2015). Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*. 161, 287–302.
- Bugallo, P. M. B., Andrade, L. C., De la Torre, M. A., y López, R. T. (2014). Analysis of the slaughterhouses in Galicia (NW Spain). *Science of the Total Environment*. 481(1), 656–661.
- Carvalho, P. N., Pirra, A., Basto, M. C. P., y Almeida, C. M. R. (2013). Activated sludge systems removal efficiency of veterinary pharmaceuticals from slaughterhouse wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 20(12), 8790–8800.
- Chang, R.; Goldsby, K. Chemistry. Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad y apéndice 3, 12 edición.; Mexico: McGraw Hill, 2016, pp. 735-740.
- Corbellini, L. G., Júnior, A. B., de Freitas Costa, E., Duarte, A. S. R., Albuquerque, E. R., Kich, J. D., Cardoso, M., y Nauta, M. (2016). Effect of slaughterhouse and day of sample on the probability of a pig carcass being Salmonella-positive according to the Enterobacteriaceae count in the largest Brazilian pork production region. *International Journal of Food Microbiology*. 228, 58–66.
- Davies, L. A., Dargue, A., Dean, J. R., y Deary, M. E. (2015). Use of 24 kHz ultrasound to improve

- sulfate precipitation from wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*. 23, 424–431.
- Davarnejad, R., y Nasiri, S. (2017). Slaughterhouse wastewater treatment using an advanced oxidation process: Optimization study. *Environmental Pollution*. 223, 1–10.
- Da Costa Ores, J., Sala, L., Cerveira, G. P., y Kalil, S. J. (2012). Purification of carbonic anhydrase from bovine erythrocytes and its application in the enzymic capture of carbon dioxide. *Chemosphere*. 88(2), 255–259.
- De Sena, R. F., Moreira, R. F. P. M., y José, H. J. (2008). Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation. *Bioresource Technology*. 99(17), 8221–8225.
- De Sena, R. F., Tambosi, J. L., Genena, A. K., Moreira, R. de F. P. M., Schröder, H. F., y José, H. J. (2009). Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. *Chemical Engineering Journal*. 152(1), 151–157.
- Esteves, B. M., Rodrigues, C. S. D., Boaventura, R. A. R., Maldonado-Hódar, F. J., y Madeira, L. M. (2016). Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor. *Journal of Environmental Management*. 166, 193–203.
- Garrido-Ramírez, E. G., Marco, J. F., Escalona, N., y Ureta-Zañartu, M. S. (2016). Preparation and characterization of bimetallic Fe-Cu allophane nanoclays and their activity in the phenol oxidation by heterogeneous electro-Fenton reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*. 225, 303–311.
- Gao, M., Zhang, D., Li, W., Chang, J., Lin, Q., Xu, D., y Ma, H. (2016). Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 1–7.
- Gonzalez-olmos, R., Martin, M. J., Georgi, A., Kopinke, F., y Oller, I. (2012). Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. “*Applied Catalysis B, Environmental*,” 125, 51–58.
- Guru, P. S., y Dash, S. (2014). Sorption on eggshell waste - A review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. 209, 49–67.
- Guo, S., Yuan, N., Zhang, G., y Yu, J. C. (2016). Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*. 238, 62–68.

- Hernández, D., Riaño, B., Coca, M., Solana, M., Bertucco, A., y García-González, M. C. (2016). Microalgae cultivation in high rate algal ponds using slaughterhouse wastewater for biofuel applications. *Chemical Engineering Journal*. 285, 449–458.
- Jensen, P. D., Sullivan, T., Carney, C., y Batstone, D. J. (2014). Analysis of the potential to recover energy and nutrient resources from cattle slaughterhouses in Australia by employing anaerobic digestion. *Applied Energy*. 136, 23–31.
- Kavitha, V., Geetha, V., y Jacqueline, P. J. (2019). Production of Biodiesel from Dairy Waste Scum using Eggshell Waste. *Process Safety and Environmental Protection*.
- Khalili, M., Sami, M., Aflatoonian, M. R., y Shahabi-Nejad, N. (2012). Seroprevalence of brucellosis in slaughterhouse workers in Kerman city, Iran. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*. 2(6), 448–450.
- Karoshi, G., Kolar, P., Shah, S. B., Gilleskie, G., y Das, L. (2015). Calcined eggshell as an inexpensive catalyst for partial oxidation of methane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 57, 123–128.
- Kundu, P., Debsarkar, A., y Mukherjee, S. (2013). Treatment of slaughter house wastewater in a sequencing batch reactor: Performance evaluation and biodegradation kinetics. *BioMed Research International*.
- Kundu, P., Debsarkar, A., y Mukherjee, S. (2016). Anoxic-oxic treatment of abattoir wastewater for simultaneous removal of carbon, nitrogen and phosphorous in a sequential batch reactor (SBR). *Materials Today: Proceedings*, 3(10), 3296–3309.
- Liu, Y., Zhang, G., Fang, S., Chong, S., y Zhu, J. (2016). Degradation of aniline by heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst. *Journal of Environmental Management*. 182, 367–373.
- Mañas, A., Pocquet, M., Biscans, B., y Sperandio, M. (2012). Parameters influencing calcium phosphate precipitation in granular sludge sequencing batch reactor. *Chemical Engineering Science*. 77, 165–175.
- Metcalf & Eddy, Wastewater engineering. Treatment and reuse, fourth ed., McGraw Hill, New York, 2003.
- Melo, R., Cabo-Verde, S., Branco, J., y Botelho, M. L. (2008). Gamma radiation induced effects on slaughterhouse wastewater treatment. *Radiation Physics and Chemistry*. 77(1), 98–100.
- Montes-Luna A de J., Fuentes-López N. C., Perera-Mercado Y. A., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez S. P., y García-Zamora, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con  $\text{Ca}^{2+}$  por distintos métodos físico-químicos para su

- posible aplicación en procesos de separación de gases. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. 28(1), 5–11.
- Munir, M. T., Li, B., Boiarkina, I., Baroutian, S., Yu, W., y Young, B. R. (2017). Phosphate recovery from hydrothermally treated sewage sludge using struvite precipitation. *Bioresource Technology*. 239, 171–179.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., y Hatamifard, A. (2016). Waste chicken eggshell as a natural valuable resource and environmentally benign support for biosynthesis of catalytically active Cu/eggshell, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/eggshell and Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/eggshell nanocomposites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 191, 209–227.
- NMX-AA-003-1980. Muestreo.
- NMX-AA-008-SCFI-2000. Determinación del pH.
- NMX-AA-028-SCFI-2001. Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO<sub>5</sub>) y residuales tratadas.
- NMX-AA-030-SCFI-2001. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-036-SCFI-2001. Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-045-SCFI-2001 . Determinación de color platino cobalto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-072-SCFI-2001. Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-073-SCFI-2001. Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-074-1981. Determinación del ion sulfato.
- NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales como ríos, embalses naturales o artificiales y aguas costeras.
- NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal.
- NOM-003-SEMARNAT-1997. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público.
- NOM-004-SEMARNAT-2002 está enfocada a la protección ambiental de lodos y biosólidos específicamente indicando los límites máximos permisibles de contaminantes para su

- aprovechamiento y disposición final.
- NOM-194-SSA1-2004. Productos y servicios. Especificaciones sanitarias en los establecimientos dedicados al sacrificio y faenado de animales para abasto, almacenamiento, transporte y expendio. Especificaciones sanitarias de productos.
- Ortner, M., Leitzinger, K., Skupien, S., Bochmann, G., y Fuchs, W. (2014). Efficient anaerobic mono-digestion of N-rich slaughterhouse waste: Influence of ammonia, temperature and trace elements. *Bioresource Technology*. 174, 222–232.
- Ortner, M., Rameder, M., Rachbauer, L., Bochmann, G., y Fuchs, W. (2015). Bioavailability of essential trace elements and their impact on anaerobic digestion of slaughterhouse waste. *Biochemical Engineering Journal*. 99, 107–113.
- Páramo-Vargas, J., Granados, S. G., Maldonado-Rubio, M. I., y Peralta-Hernández, J. M. (2016). Up to 95 % reduction of chemical oxygen demand of slaughterhouse effluents using Fenton and photo-Fenton oxidation. *Environmental Chemistry Letters*. 14(1), 149–154.
- Paramo-Vargas, J., Camargo, A. M. E., Gutierrez-Granados, S., Godinez, L. A., y Peralta-Hernandez, J. M. (2015). Applying electro-Fenton process as an alternative to a slaughterhouse effluent treatment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 754, 80–86.
- Pandit, P. R., y Fulekar, M. H. (2019). Biodiesel production from microalgal biomass using CaO catalyst synthesized from natural waste material. *Renewable Energy*.
- Pettinato, M., Chakraborty, S., Arafat, H. A., y Calabro', V. (2015). Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 121, 57–62.
- Piazza, G. J., McAloon, A. J., y Garcia, R. A. (2011). A renewable flocculant from a poultry slaughterhouse waste and preliminary estimate of production costs. *Resources, Conservation and Recycling*. 55(9–10), 842–848.
- Rodríguez-Abalde, Á., Flotats, X., y Fernández, B. (2017). Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine. *Waste Management*. 61, 521–528.
- Rodier J., 1998. Análisis de las Aguas. Ediciones Omega. Barcelona, España
- Sanciolo, P., Ostarcevic, E., Atherton, P., Leslie, G., Fane, T., Cohen, Y., Payne, M., y Gray, S. Enhancement of reverse osmosis water recovery using interstage calcium precipitation. *Desalination*. 295 (2012) 43-52.
- Shao, B., Chen, D., Zhang, J., Wu, Y., y Sun, C. (2009). Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater. *Journal of Chromatography A*. 1216(47), 8312–8318.

- Singh, L., Rekha, P., y Chand, S. (2016). Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology*. 170, 321–336
- Signorini-Porchietto, Marcelo., Civit-Gual, Sandra., Bonilla-Padilla, Mauricio., Cervantes-Ramírez, María Elena., Calderón-Vázquez, Miguel., Pérez-Montecillo, Alberto., Espejel-Maya, María del Pilar y Almanza-Rodríguez, Carlos. (2006). Evaluación de riesgos de los rastros y mataderos municipales México.
- Tan, Y. H., Abdullah, M. O., y Nolasco-Hipolito, C. (2015). The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 47, 589–603.
- Teutli-Sequeira, A., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., y Linares-Hernández, I. (2013). Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions. *Journal of Fluorine Chemistry*. 148, 6–13.
- Terechova, E. L., Zhang, G., Chen, J., Sosnina, N. A., y Yang, F. (2014). Combined chemical coagulation-flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(4), 2111–2119.
- Tezcan Ün, Ü., Koparal, A. S., y Bakir Ögütveren, Ü. (2009). Hybrid processes for the treatment of cattle-slaughterhouse wastewater using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 580–586.
- Vogt, E. T. C., Whiting, G. T., Dutta Chowdhury, A., y Weckhuysen, B. M. (2015). Chapter Two - Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion. *Advances in Catalysis*. 58, 143-314.
- Ware y Power. (2016). Biogas from cattle slaughterhouse waste: Energy recovery towards an energy self-sufficient industry in Ireland. *Renewable Energy*. 97, 541-549.
- Wu, J., Ye, J., Peng, H., Wu, M., Shi, W., Liang, Y., y Liu, W. (2018). Solar photolysis of soluble microbial products as precursors of disinfection by-products in surface water. *Chemosphere* 201, 66-76.
- Zhan, Y., Zhang, H., Lin, J., Zhang, Z., y Gao, J. (2017). Role of zeolite's exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite. *Journal of Molecular Liquids*. 243, 624–637.
- Zhou, K., Wu, B., Su, L., Gao, X., Chai, X., y Dai, X. (2017). Development of nano-CaO<sub>2</sub>-coated clinoptilolite for enhanced phosphorus adsorption and simultaneous removal of COD and nitrogen from sewage. *Chemical Engineering Journal*. 328, 35–4.

Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., y He, H. (2019). Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Estadística de sacrificio de ganado en rastros municipales por entidad federativa 2009-2014.

<http://www.sagarpa.gob.mx/saladeprensa/2012/Paginas/2015B128.aspx>, consultado el 6 de septiembre de 2016.