



S.E.P.

S.E.S.T.N.M

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DEGRADACIÓN DE FENOL A ESCALA PILOTO POR EL
PROCESO FOTO-FENTON EMPLEANDO UN IRRADIADOR UV”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

EDGAR RODRÍGUEZ SUÁREZ

No. Control:1728M0164

Director de tesis

Dr. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS

Co-director de tesis

Dr. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DEL 2019.

OFICIO AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 14 / agosto / 2019

SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA

SA-3000-384/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. EDGAR RODRÍGUEZ SUÁREZ
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE EL PROCESO FOTO FENTON A ESCALA PILOTO IMPLEMENTANDO UN IRRADIADOR UV" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión digital del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

ING. NORMA ANGELICA IBARRA LUNA
SUBDIRECTORA ACADÉMICA

NA/L/ILOR/magj



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



OFICIO DE DIVISIÓN ACADÉMICA CON FIRMAS DE ASESORES



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Méx., 06/agosto/2019

SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA

SA-3000-314/2019

ING. NORMA ANCÉLICA IBARRA LUNA
SUBDIRECTORA ACADÉMICA
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE EL PROCESO FOTO FENTON A ESCALA PILOTO IMPLEMENTANDO UN IRRADIADOR UV", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. EDGAR RODRÍGUEZ SUÁREZ con número de control 1728M0164 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
DIRECTOR DE TESIS

DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ
CO DIRECTOR DE TESIS



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA
REVISORA

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS
REVISORA

NAI/GR/magj



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Instituto Tecnológico de Toluca por haber brindado las instalaciones, equipo, reactivos y oportunidad de ejecutar el protocolo.

Agradezco al Dr. Julio César González Juárez por haber brindado la oportunidad de colaborar junto con él y brindarme de sus conocimientos durante todo el proyecto, también al Dr. José Luis García Rivas por formar parte de la investigación y aportación de conocimientos durante los semestres que fue participé al proyecto.

Agradezco de los sinodales pertenecientes los cuales aportaron de manera fehaciente y oportuna su apoyo y experiencia para poder concluir este proyecto de investigación.

Agradezco a mis familiares y amigo con los que me apoye y brindaron de sus conocimientos y experiencia para poder seguir a delante.

RESUMEN

La degradación del fenol a través del proceso foto-Fenton, se realizó a escala piloto acoplado a un irradiador UV. Las condiciones de tratamiento (concentraciones de fenol, Fe^{2+} , H_2O_2 y el tiempo de reacción) fueron estudiadas. Al respecto se establecieron 2 condiciones para cada variable de concentración (20 y 80 mg/L de fenol, 8 y 12 mg/L de Fe^{2+} y 80 y 120 mg/L de H_2O_2) y 4 para la del tiempo (30, 60, 90 y 120 min), utilizando como factor de respuesta el porcentaje de mineralización. El seguimiento de la degradación se llevó a cabo mediante la medición potencial oxido-reducción (ORP), oxígeno disuelto (OD) y carbono orgánico total (COT). Los resultados indicaron que dichos parámetros son representativos del comportamiento de mineralización. Posterior al estudio se determinó que a una concentración de 20 mg/L de fenol, se obtuvo un porcentaje de remoción de hasta el 100% de COT y se calculó una demanda química de oxígeno (DQO) teórica final de 0.1 y 7.5 mg/L. Para el caso de la concentración de 80 mg/L fenol, se obtuvo un porcentaje de remoción de hasta 74% de COT y se calculó una DQO teórica final de 19.9 y 26.4 mg/L. Los parámetros de ORP y OD demostraron ser indicativos de control de mineralización a lo largo del proceso y a su vez se demostró que el proceso foto-Fenton puede ser una alternativa viable para la eliminación de fenol en aguas residuales.

ABSTACT

The degradation of phenol through the photo-Fenton process, was carried out on a scale in a pilot plant coupled to a UV irradiator. The treatment conditions (study of phenol, Fe^{2+} , H_2O_2 and the reaction time) were studied. In this regard, 2 conditions were established for each concentration variable (20 and 80 mg / L of phenol, 8 and 12 mg / L of Fe^{2+} and 80 and 120 mg / L of H_2O_2) and 4 for the hour (30, 60, 90 and 120 min), using as a response factor the % mineralization. The degradation was monitored through an oxygen reduction potential (ORP), dissolved oxygen (DO) and total organic carbon (TOC). The results indicate that these parameters are representative of the mineralization behavior. Subsequently, a concentration of 20 mg / L of phenol was determined, a removal percentage of up to 100% of TOC was obtained and a final theoretical COD of 0.1 and 7.5 mg / L was calculated. For the case of the concentration of 80 mg / L of phenol, a removal percentage of up to 74% of TOC was obtained and a final theoretical COD of 19.9 and 26.4 mg / L was calculated. The parameters of ORP and OD proved to be indicative of control of mineralization throughout the process and in turn it was demonstrated that the photo Fenton process can be a viable alternative for the elimination of phenol in wastewater.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS.....	4
1.1. Antecedentes	¡Error! Marcador no definido.
1.2. Contaminación del agua.....	6
1.3. Agua residual industrial.....	7
1.4. Fenol.....	9
1.4.1. Ecotoxicidad del fenol	10
1.4.2. Contaminación por fenol en cuerpos de agua	11
1.5. Tratamientos de aguas residuales industriales	13
1.6. Procesos de oxidación avanzada (AOPs).....	18
1.6.1. Proceso Fenton.....	23
1.6.2. Proceso foto-Fenton	24
1.7. Parámetros	31
1.7.1. ORP.....	31
1.7.2. Oxígeno disuelto.....	32
1.7.3. Demanda Química de Oxígeno	32
1.7.4. Carbono Orgánico Total.....	33
2. METODOLOGÍA	35
2.1. Equipos y Reactivos	36
2.2. Condiciones experimentales de laboratorio.....	37
2.3. Carbono orgánico total.....	37
2.4. Determinación de DQO teórica	37
2.5. Pruebas preliminares escala piloto.....	38
2.6. Determinación de peróxido residual.....	38
2.7. Procedimiento experimental escala piloto.....	38
2.8. Oxígeno disuelto y ORP.....	39
2.9. Diseño experimental del proceso foto Fenton a escala piloto.....	39
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4. CONCLUSIONES.....	59
5. RECOMENDACIONES	60
6. REFERENCIAS.....	67

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Esquema de los procesos y tecnologías de los tratamientos de agua residuales	16
Figura 2.- Visión amplia y clasificación de diferentes AOP	21
Figura 3.- Ciclo redox de hierro y generación de radicales OH en el proceso de degradación oxidativa foto-Fenton	27
Figura 4.- Posible ruta de degradación del fenol	28
Figura 5.- Se muestra el desarrollo experimental para la optimización del proceso foto Fenton empleado para la degradación del fenol a escala piloto	36
Figura 6.- Resultados del ORP y OD en pruebas de laboratorio en la degradación de fenol por el proceso foto Fenton	43
Figura 7.- Concentración de azul de metileno en las distintas relaciones de hierro y peróxido de hidrógeno (1:8, 1:10 y 1:12) en condiciones de: 40 mg/L de azul de metileno y pH de 3.00	44
Figura 8.- Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto	45
Figura 9.- Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto	46
Figura 10.- Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto	47
Figura 11.- Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto	48
Figura 12.- Relación entre el peróxido residual y el oxígeno disuelto durante la reacción foto Fenton en pruebas preliminares con azul de metileno (20 mg/L), hierro (10 mg/L) y peróxido de hidrógeno (100 mg/L).	49
Figura 13.- Comportamiento del carbón orgánico total bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción	50
Figura 14.- Comportamiento del carbón orgánico total bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción.	48
Figura 15.- Comportamiento del oxígeno disuelto bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción	52
Figura 16.- Comportamiento del oxígeno disuelto bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción	54

Figura 17.- Comportamiento del potencial óxido-reducción bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción. _____	55
Figura 18.- Comportamiento del potencial de óxido-reducción bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción _____	56
Figura 19.- Relación entre el COT y el OD obtenido en condiciones de 120 mg/L de H ₂ O ₂ y 12 mg/L de Fe ²⁺ con la mejor cantidad de COT degradada de 20 mg/L de fenol _____	53
Figura 20.- Relación entre el COT y el ORP obtenido en condiciones de 120 mg/L de H ₂ O ₂ y 12 mg/L de Fe ²⁺ con la mejor cantidad de COT degradada de 80 mg/L de fenol _____	54
Figura 21.- Relación entre el COT y el OD obtenido en condiciones de 120 mg/L de H ₂ O ₂ y 8 mg/L de Fe ²⁺ con la mejor cantidad de COT degradada de 80 mg/L de fenol. _____	55
Figura 22.- Relación entre el COT y el ORP obtenido en condiciones de 120 mg/L de H ₂ O ₂ y 8 mg/L de Fe ²⁺ con la mejor cantidad de COT degradada de 80 mg/L de fenol. _____	56
Figura 23.- Porcentaje de mineralización bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción _____	60
Figura 24.- Porcentaje de mineralización bajo distintas interacciones de las concentraciones de H ₂ O ₂ (80 y 120 mg/L) y Fe ²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción _____	61
Figura 25.- Ajuste de COT a DQO mediante el factor de correlación de la norma alemana AbwV y la mediante la ecuación de regresión propuesta por Dubber, en condiciones de concentración de hierro (12 mg/L) y de H ₂ O ₂ (120 mg/L) y una concentración de 20 mg/L de fenol _____	62
Figura 26.- Ajuste de COT a DQO mediante el factor de correlación de la norma alemana AbwV y la mediante la ecuación de regresión propuesta por Dubber, en condiciones de concentración de hierro (12 mg/L) y de H ₂ O ₂ (120 mg/L) y una concentración de 80 mg/L de fenol _____	63

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Referencia de aguas residuales industriales _____	08
Tabla 2.- Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales _____	14
Tabla 3.- Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal _____	15
Tabla 4.- Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público _____	16
Tabla 5.- Comparación de distintos tipos de AOP's _____	20
Tabla 6.- Condiciones de distintos AOP's para la degradación del fenol _____	22
Tabla 7.- Subproductos de degradación del fenol por oxidación, método de determinación y toxicología _____	29
Tabla 8.- Procesos foto Fenton aplicados en distintos procesos y a distintos contaminantes _____	29
Tabla 9.- Reactivos utilizados en el proceso foto Fenton y pruebas realizadas _____	37
Tabla 10.- Equipos utilizados en el proceso foto Fenton y las pruebas realizadas _____	37
Tabla 11.- Distintas relaciones del hierro y peróxido de hidrógeno _____	38
Tabla 12.- Diseño de experimento _____	42
Tabla 13.- Límites permisibles de DQO y COT vertidos en cuerpos de agua. P.M: Promedio Mensual, P. D.: Promedio Diario _____	63
Tabla 14.- Factores empleados en el análisis ANOVA y sus niveles _____	64
Tabla 15.- Proceso foto Fenton a escala piloto: Tabla de análisis de varianza _____	65

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los regalos naturales para la humanidad y tal vez una de las sustancias más importantes en nuestros recursos naturales de la vida, junto al aire. Desafortunadamente, existe una creciente preocupación por la escasez de agua que se reconoce ampliamente en el mundo como una alarma crítica, donde el deterioro de la calidad y la creciente demanda de fuentes de agua limpia han creado un desafío significativo en todo el mundo (Moslehyani *et al.*, 2018). Aunado a esto, el crecimiento económico mundial está aumentando exponencialmente, al mismo tiempo, la rápida urbanización e industrialización libera enormes volúmenes de aguas residuales que imponen diversos efectos adversos sobre la salud humana y clasifican la calidad del medio ambiente en general.

Se ha revelado que la generación de aguas residuales con moléculas complejas y recalcitrantes está aumentando día a día. La presencia de estos compuestos orgánicos en el agua representa una grave amenaza para la salud pública, ya que la mayoría de ellos son tóxicos, alteran el sistema endocrino, son mutagénicos o potencialmente cancerígenos para humanos y animales. Existe una demanda apremiante de nuevas tecnologías para la mineralización completa de las aguas residuales (Ameta *et al.*, 2018). Las aguas residuales procedentes de industrias farmacéuticas, de productos de higiene personal y procesos textiles contienen altos niveles de compuestos fenólicos entre muchos otros materiales orgánicos refractarios y sólidos, que no pueden ser tratados o removidos mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales como la floculación, la sedimentación o tratamientos biológicos, por lo tanto, es necesario recurrir a alguna de las nuevas tecnologías.

El proceso Fenton, el más popular de los procesos de oxidación avanzada (AOP), ha sido considerado como uno de los procesos más eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos (como medicamentos, compuestos fenólicos, colorantes entre otros) de las aguas residuales producidas por los procesos industriales antes mencionados (Ruey *et al.*, 2014). Se sabe que los AOP son conocidos por promover

la degradación de compuestos orgánicos a través de la generación de especies radicales y no radicales en las etapas primarias de estos procesos (como radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), especies de oxoferrilo ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$), especies de oxígeno reactivas (ROS), radical hidroxiperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), radical superóxido ($\text{O}_2^-\cdot$), radical carbono ($\text{R}\cdot$), radical peroxil ($\text{RO}_2\cdot$) y compuestos inestables en soluciones acuosas como Tetróxidos (ROOOOR) (Vorontsov, 2018).

Otras ventajas son el uso de concentraciones bajas a moderadas de sustancias químicas (como Ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiamina-N, N'-disuccínico, oxalato, citrato)(Clarizia *et al.*, 2017), que en situaciones favorables pueden mineralizar completamente los constituyentes orgánicos de los efluentes acuosos; otra ventaja es el uso de reactores simples y la posibilidad de reutilización de hierro (Trovó *et al.*, 2013).

El objetivo de este trabajo fue evaluar cuatro variables (concentraciones de Fenol, Fe^{2+} , H_2O_2 y tiempo) y optimizar la foto-degradación del fenol. Además de lo anterior, evaluar también, en condiciones experimentales, el ORP, el OD y la eliminación Carbón Orgánico Total (COT), seguido en experimentos llevados a cabo utilizando una planta piloto acoplada a un irradiador de radiación UV.

1. FUNDAMENTOS

1.1. Antecedentes

El proceso Fenton desde su concepción en 1894 ha evolucionado de un proceso de tratamiento a uno catalizador por radiación solar proveniente de una viable de purificación de agua, a través del descubrimiento de que todavía puede trabajar a pH casi neutro con la ayuda de ferrioxalato (Giannakis *et al.*, 2018).

El proceso foto-Fenton se lleva a cabo utilizando sales inorgánicas de hierro (II) disueltas en agua que se convierten en complejos acuosos designados como $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ tras la disolución; peróxido de hidrógeno disuelto (H_2O_2), compuesto orgánico que se degrada o algún grupo funcional unido a una cadena carbonada (R); y la irradiación de luz ultravioleta (Vorontsov, 2018).

Desde 1980, el potencial de oxidación-reducción (ORP) se ha empleado como un indicador importante en algunos tratamientos avanzados de aguas residuales como parámetro de control de dosis del reactivo Fenton, esto es, que se han establecido algunas relaciones cuantitativas entre el ORP, los parámetros de operación y la eficacia del tratamiento para optimizar la dosificación de los reactivos Fenton, guiar la operación de la planta de aguas residuales y ahorrar el costo de operación y el consumo de energía (Wang *et al.*, 2018).

1.2. Contaminación del agua

La Región Hidrológico-Administrativa VIII Lerma-Santiago-Pacífico está ubicada en la zona centro-occidente del país; comprende una extensión territorial de 191,500 km², en la que se localizan los estados de Aguascalientes, Colima, Guanajuato, Jalisco, Estado de México, Michoacán, Nayarit, Querétaro y Zacatecas. En el año 2012 contaba con una población de 23'272,457 habitantes (CONAGUA, 2017)(CONAGUA, 2008)(CONAGUA, 2008). El río Lerma se ha contaminado por las descargas de aguas residuales industriales, desde donde converge el río y sigue su curso con distintos grados de contaminación, a lo largo de la cuenca Lerma-Chapala-Pacífico (Sánchez, 2016). De acuerdo a un estudio realizado en 2016 por

investigadores del Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el río Lerma (más de 700 km de longitud) es el más contaminado de la cuenca. Sin embargo, desde el 2015 ya había sido declarado a nivel nacional como río “muerto” (Arriaga, 2016), debido a que recibe de manera constante desechos y sustancias tóxicas. A pesar de esto, sus aguas abastecen miles de hectáreas de cultivo y dota de energía eléctrica a la Ciudad de México.

La cuenca alta del río Lerma (que se ubica en el estado de México) es un caso emblemático de la contaminación de los ríos en nuestro país: cuenta con más de 500 mil habitantes en el área de influencia demográfica y más de 500 industrias de diversos giros (químico, metalmecánico, curtiduría, textil, farmacéutico, plásticos, alimenticio, automotriz) establecidas en el corredor Toluca-Lerma formando la segunda zona industrial más importante del país. Todas estas industrias producen aguas residuales que contienen diversas sustancias químicas con propiedades nocivas para la salud y el ambiente (Guevara *et al.*, 2014).

El gobierno de México ha tomado medidas para combatir los efectos de la contaminación. Por ejemplo, en el Estado de México, se construyeron plantas de tratamiento de aguas residuales encargadas de tratar las aguas municipales e industriales siguiendo las normas establecidas por SEMARNAT. No obstante, dichas plantas sólo representan una falsa solución, ya que existen algunos compuestos que son persistentes y bioacumulativos, es decir, no pueden ser eliminados del ambiente ni de los organismos vivos, por lo que formarán parte de los cuerpos de agua, como los metales pesados, los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, que al estar en contacto directo con las poblaciones cercanas ponen en riesgo la salud de miles de familias mexicanas (Luna Calvillo *et al.*, 2017). Además, los compuestos químicos con los que es tratada el agua pueden reaccionar generando otros aún más tóxicos por ejemplo, en el proceso de cloración del agua se produce una serie de reacciones químicas entre el cloro utilizado en la desinfección y la materia orgánica presente en el agua que incluyen compuestos

llamados trihalometanos, ácidos Halo acéticos y cloro fenoles (Montero Campos *et al.*, 2014), por mencionar algunos.

De los contaminantes tóxicos que se pueden encontrar en el río Lerma, se encuentran metales pesados como plomo cadmio y mercurio (uno de los neurotóxicos del desarrollo más potentes); solventes como benceno o cloroformo; compuestos como el cloruro de vinilo y bloqueadores hormonales como el DEHP (Bis-2-(Etilhexil) ftalato) (Castaneira *et al.*, 2013), la mayor parte de ellos se generan en procesos de producción de plaguicidas, productos farmacéuticos y farmoquímicos, gasificación del carbón, industria alimenticia, textiles, por mencionar algunos. Por falta de conciencia de una protección ambiental, grandes cantidades de contaminantes tóxicos se vierten en los ríos, lagos y océanos de todo el mundo, el río Lerma es un ejemplo de ello. Estos contaminantes no sólo afectan al ambiente causando grandes daños a la vida acuática, las plantas y animales terrestres, también provoca efectos tóxicos sobre la salud humana. Por lo tanto, la elaboración propuestas que reduzcan de manera eficaz los contaminantes en aguas residuales se ha convertido en uno de los objetos de investigación, involucrando investigadores de todo el mundo (Chen *et al.*, 2015).

La contaminación del agua se define como la presencia de un agente externo en un cuerpo de agua, que afecta sus propiedades fisicoquímicas y biológicas, alterando el equilibrio del sistema al que pertenezca.

La contaminación del agua es uno de los desafíos ambientales globales del siglo XXI, debido a las descargas crecientes de sustancias tóxicas de actividades antropogénicas. Una gran cantidad de nuevos compuestos químicos y sus subproductos se detectan a menudo en cuerpos de agua en todo el mundo (Harikishore Reddy, 2017).

Las investigaciones sobre la recuperación de la calidad del agua se centran comúnmente en contaminantes biológicos, metales pesados y compuestos

recalcitrantes. Respecto a estos últimos, estudios recientes revelan la presencia de una gran cantidad de contaminantes emergentes que afectan significativamente la calidad del agua (Rodríguez *et al.*, 2017).

Los contaminantes emergentes (CE) son sustancias químicas de origen sintético o provenientes de una fuente natural y para la cual aún no se han establecido riesgos ambientales o de salud pública y debido a su toxicidad se ha detectado un aumento en el ambiente (Naidua *et al.*, 2016). La palabra "Emergente" se refiere a nuevos contaminantes identificados en los medios y organismos acuáticos o a nuevas características e impactos de compuestos que ya están presentes en el medio ambiente. Existen más de 1000 sustancias, reunidas en 16 clases (toxinas algales, antiespumantes y agentes complejantes, antioxidantes, detergentes, productos de desinfección, plastificantes, retardantes de llama, fragancias, aditivos de gasolina, nanopartículas, sustancias perfluoroalquiladas, productos para el cuidado personal, productos farmacéuticos, pesticidas, anticorrosivos), de acuerdo a sus efectos ambientales y de salud, así como a sus fuentes. Si bien los CE son relativamente nuevos y no están muy bien regulados, este no es el caso de los contaminantes prioritarios (CP), como el cloroformo, fenoles, tetracloruros, etc., que son en su mayoría parte de los CE, pero están regulados a nivel internacional y nacional debido a su alto riesgo para la biota acuática y la salud humana. Un grupo más pequeño de CE incluye los llamados contaminantes orgánicos persistentes (COP), como el DDT, aldrina, heptacloro, etc., que se definen como sustancias químicas que persisten en el medio ambiente, se acumulan biológicamente a través de la cadena alimentaria y representan un riesgo de causar efectos adversos para la salud humana y el medio ambiente (Teodosiu *et al.*, 2018).

1.3. Agua residual industrial

Las aguas residuales industriales se originan a partir de las aguas provenientes de las industrias en las que no son tratadas de manera adecuada y son vertidas a los cuerpos de agua. Debido a esto, los principales contaminantes del agua se deben

a aceites, detergentes, antibióticos, ácidos y grasas, y otros productos y subproductos de origen mineral, químico, vegetal o animal, así como contaminantes emergentes, COP's y CP's, su composición es muy variable, dependiendo de la actividad industrial, en la tabla 1 se muestran los distintos tipos de contaminantes presentes en aguas residuales provenientes de diferentes efluentes industriales.

Tabla 1. Referencia de aguas residuales industriales

Autores	Proyecto	Aguas residuales	Contaminantes
(Long et al., 2018)	Control de la contaminación y análisis de costos del tratamiento de aguas residuales en los parques industriales de las cuencas de agua Taihu y Haihe, China.	Dos parques industriales.	Cr, Hg, As, Cd, fenol, ftalato de dimetilo, cianuro, formaldehído, aceites, hidrazina, surfactante aniónico, anilina y estireno
(Frasconi et al., 2018)	Valorización de las aguas residuales del molino de olivo por adsorción de compuestos fenólicos: desarrollo y aplicación de un procedimiento para la selección de adsorbente.	Parque Industrial Almazara.	Compuestos fenólicos, proteínas y azúcares reducidos
(Hosseini Hashemi, Eslami, & Karimzadeh, 2018)	Eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales industriales por zeolita sintética tratada con CTAB Y.	Industria Petroquímica.	Tolueno, estireno, indeno, hexadecano, octadecano y ftalato de dioctilo
(Gade et al., 2018)	Foto degradación de colorantes orgánicos y aguas residuales industriales en presencia de materiales de Perovskita de tipo capa bajo irradiación de luz visible.	Industria textil, farmacéutica, de cuero, cosmética y de alimentos.	Colorantes, solventes y materia orgánica no identificada
(X. Li et al., 2018)	Eliminación eficiente de contaminantes orgánicos de la planta de aguas residuales de pintura industrial que emplea Fenton con la integración de la acidificación de oxic/hidrólisis/oxic.	Industrial de pinturas	2,4,7,9-Tetramethyl-5-Decyn-4,7-Diol, 2,4-Dihydroxy-5-methylpyrimidine, 2,4-Di-t-butylphenol, 1-(4,5-Diethyl-2-methyl-1-cyclopenten-1-yl) ethenone

Continuación tabla 1. Referencia de aguas residuales industriales

Autores	Proyecto	Aguas residuales	Contaminantes
(Camacho-Muñoz, Martín, Santos, Aparicio, & Alonso, 2014)	Evolución de la concentración de compuestos farmacéuticamente activos en aguas residuales urbanas e industriales crudas.	Parque industrial	Acetaminofén, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ciprofloxacino, norfloxacino, ofloxacino, sulfametoxazona, trimetoprim, carbamezapina, cafeína, 17 α -etinil estradiol, 17 β -estradiol, estriol, estrona, ácido clorhídrico y benzafibrato
(Rott <i>et al.</i>, 2018)	Eliminación de fosfonatos de aguas residuales sintéticas e industriales con partículas adsorbentes magnéticas reutilizables.	Industrial	2-fosfonobutano-1,2,4-Carboxílico, 1-hidroxietilideno, ácido nitrilotrimetilfosfórico, etilendiaminatetra (ácido metilfosfónico) y penta (ácido metilfosfónico)

Dentro de las industrias ubicadas en el estado de México, varias tienen un gran problema referente a la cantidad de aguas residuales con altos contenidos de contaminantes, principalmente en industria alimenticia, textil, química, petroquímica, automotriz, papelera, bebidas, hierro y acero, farmacéutica y farmoquímica, donde se detecta una contaminación debido a grandes cantidades de DQO y una alta toxicidad (CONAGUA, 2015). Dado que no hay control suficiente por parte de las autoridades para vigilar y obligar al cumplimiento de la norma, las industrias siguen descargando sus contaminantes al río Lerma, como fármacos, saborizantes, entre muchos otros también se encuentran los compuestos fenólicos (Guevara *et al.*, 2014).

1.4. Fenol

El fenol está dentro del listado de sustancias prioritarias de la comisión europea (European Commission, 2011) y de la asociación de protección ambiental EPA (por su siglas en inglés) (Environmental Protection Association, 2004). De igual forma, el fenol se considera un compuesto orgánico volátil que puede causar efectos negativos en la salud humana y crear un peligro para el medio ambiente (Yusoff *et al.*, 2019). El fenol generalmente se obtiene a partir del petróleo o alquitrán y se usa ampliamente en industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas, su presencia como contaminante en el aire y en el agua también está relacionado con estos procesos industriales (Wei *et al.*, 2016). Los fenoles, también se define como

hidroxiderivados del benceno y sus núcleos condensados pueden estar presentes en las aguas residuales, en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. La prevención de daños a los ecosistemas, así como de evitar los riesgos a la salud humana se basan, en parte, en conocer con certeza la concentración de fenol y sus derivados para una correcta adecuación del tratamiento (Secretaría de Economía, 2001). Por lo general, se nombran derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol. Sin embargo, en ocasiones esta nomenclatura se reduce a los hidroxí compuestos y los metilfenoles reciben el nombre especial de cresoles. Esta definición incluye los fenoles dihidrícos, los ácidos hidrobenczoicos, nitrofenoles, nonilfenoles, clorofenoles, aminofenoles, metoxifenoles, fenoxifenoles, alquilfenoles, derivados de núcleos aromáticos condensados (naftoles) y algunos productos resultantes de la degradación de los plaguicidas. Las propiedades de cada uno de estos compuestos químicos dependen de la naturaleza de los grupos sustituidos en el anillo bencénico (Forum, 1998).

Dado que el fenol es una materia prima importante y esencial casi 700 millones de toneladas de fenol se producen anualmente, por lo que la descarga excesiva de aguas residuales cargadas de fenol en un ecosistema acuoso provoca una serie de graves repercusiones ambientales, incluso a baja concentración. El aumento de la presencia de fenoles en el ambiente (principalmente el medio acuático) como consecuencia a los derrames accidentales y debido a que el tratamiento convencional de aguas residuales industriales no es adecuado para su remoción o degradación, crea problemas de salud debido a su toxicidad y actuando corrosivamente en contacto con la piel y membranas de la mucosa (Wei *et al.*, 2016). Por lo tanto, se requiere un tratamiento eficiente para la descarga segura de estas aguas residuales para mantener el ecosistema (Ren *et al.*, 2017).

1.4.1. Ecotoxicidad del fenol

El fenol se reconoce como tóxico para el desarrollo y crecimiento de seres vivos (ATSDR, 1999) y también se han observado mutaciones, daño de cromosomas y efectos sobre el ADN en células de mamíferos in-vitro (OIT, 2001).

Una forma para determinar empíricamente la capacidad de una sustancia para acumularse en los organismo es mediante la determinación del factor de bioconcentración (FBC) experimental, que se basa principalmente en obtener el cociente entre la concentración del producto en el organismo y la concentración del producto en el medio, cuando el FBC es de orden de uno, o menos, se evidencia que la sustancia en cuestión no experimenta bioconcentración, los FBC menores a 10 se consideran de bajo FBC, los de 10-100 son de carácter intermedio y superiores a 100 se clasifican como alto potencial de clasificación (Camean *et al.*, 1995), para el caso del fenol se determinó los FBC experimentales de 0,28 a 39 indicando que el fenol y los isómeros del cresol no se bioconcentran en organismos acuáticos (ATSDR, 2008); sin embargo, a partir de esta revisión, se demostró una alta toxicidad para los sistemas acuáticos. Por lo tanto, es más probable que la toxicidad del fenol y los cresoles en los organismos acuáticos sea un efecto directo en lugar de su transferencia a través de la cadena alimentaria (Duan *et al.*, 2018).

Shahryari *et al.*, (2018) en un estudio realizado con *Acinetobacter sp.* asumieron que el fenol en concentraciones de más de 1 g/L posee un efecto inhibitorio sobre el crecimiento y la supervivencia de las células como resultado de la pérdida de la integridad de la membrana celular, lo que potencialmente puede prevenir la adaptación celular al estrés con fenol, a su vez, demostraron que a concentración de fenol de 1-2 g/L causaron un aumento gradual de la mortalidad celular, especialmente después de una exposición prolongada al fenol, de igual forma, en concentraciones mayores a 2 g/L elimina un porcentaje significativo de células viables en un corto tiempo.

1.4.2. Contaminación por fenol en cuerpos de agua

Las emisiones de fenol a los cuerpos de agua superficial pueden ocurrir a través de las aguas residuales provenientes de síntesis químicas y procesos de fabricación (resinas, plásticos, fibras, adhesivos, caucho, etc.), de fábricas de pasta e instalaciones de tratamiento de madera y durante el uso y descarga de fenol que contienen productos comerciales (artículos de cuidado personal y desinfectantes) y que son vertidos ríos o lagos (Arenal and Sample, 2015).

Conagua (2013) publicó una declaración donde los efluentes industriales que dan a los ríos Atoyac y Xochiaco Hueyapan y sus afluentes presentan una gran cantidad de sustancias químicas, entre ellas, compuestos fenólicos. El estado de México es un caso emblemático de la contaminación de los ríos en nuestro país, cuenta con más de 500 mil habitantes en el área de influencia demográfica y más de 500 industrias de diversos giros (químico, metal-mecánico, curtiduría, textil, farmacéutico, plásticos, alimenticio, automotriz) establecidas en el corredor Toluca-Lerma formando la segunda zona industrial más importante del país (IMTA, 2009), todas estas industrias producen aguas residuales que contienen diversas sustancias químicas, algunas con propiedades nocivas para la salud y el ambiente; entre los compuestos que se pueden encontrar en los ríos hay metales pesados altamente tóxicos como mercurio, plomo y cadmio, éstos son regulados por la NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT and CONAGUA, 1997) y otros químicos dañinos como el tolueno, el benceno y compuestos fenólicos que no se incluyen en ninguna regulación nacional sobre las descargas al agua (CONAGUA, 2013).

Para evitar este tipo de exposición del fenol a los cuerpos de agua se han desarrollado e implementado de nuevos métodos físicos, químicos y biológicos, así como las combinaciones de ellos para el tratamiento de aguas residuales fenólicas (C. Chen *et al.*, 2018). El tipo y grado de tratamiento requerido para agua residual con fenol depende en primera instancia de los límites de vertido en el efluente. (Ramalho, 2003).

1.5. Tratamientos de aguas residuales industriales

En México, las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales (abastecimiento público urbano y rural) y no municipales (otros usos como industria autoabastecida). Según cifras oficiales, se trata el 52.7% de las aguas municipales que se generan, y el 32% de las aguas no municipales. Actualmente en México existen dos tipos de sistemas de tratamiento de aguas residuales sustentadas en procesos biológicos: aerobios y anaerobios (FCEA, 2018). Esto deja como área de oportunidad a la implementación de otros procesos, ya que muchas aguas residuales industriales contienen una mezcla de compuestos que son recalcitrantes y otros que pueden ser tóxicos; tales aguas residuales tienen el potencial de persistir en los efluentes después de un tratamiento biológico (Raper *et al.*, 2018). Las plantas de tratamiento industrial del país procesaron 60 532 L/s, removiendo 1.3 millones de toneladas de DBO₅, un volumen que corresponde tan sólo al 19% de la carga orgánica de las aguas industriales generadas. Las aguas residuales industriales son tratadas en tres niveles: primario, secundario y terciario, de los cuales el más utilizado es el secundario (SEMARNAT, 2014).

El tratamiento de agua puede definirse como el conjunto de procesos que tiene como objetivo alcanzar una calidad que cumpla las normas especificadas por la legislación (Howe *et al.*, 2017). Existen varias normas que rigen las descargas de aguas residuales en México, entre ellas se encuentran la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (tabla 2 a y b), la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (tabla 3), la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público (tabla 4) (SEMARNAT & CONAGUA, 1997).

Tablas 2. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS																					
PARÁMETROS	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO				
	Uso en riego agrícola (A)		Uso Público Urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)		
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	
Temperatura °C (1)	N.A.	N.A.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A.	N.A.	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	
Materia Flotante (3)	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	
Sólidos Sedimentables (ml/l)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A.	N.A.	1	2	
Sólidos Suspendedos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A.	N.A.	75	125	
Demanda Bioquímica de Oxígeno ₅	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	150	200	75	150	75	150	N.A.	N.A.	75	150	
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	

(1) Instantáneo

(2) Muestra Simple Promedio Ponderado

a) (3) Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006.

P.D.= Promedio Diario; P.M.= Promedio Mensual; N.A.= No es aplicable (A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuro	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidos de manera total.

P.D.= Promedio Diario, P.M.= Promedio Mensual; N.A.= No es aplicable

b) (A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Tabla 3. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal

LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES			
PARAMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	PROMEDIO MENSUAL	PROMEDIO DIARIO	INSTANTÁNEO
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Tabla 4. Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público

LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES					
TIPO DE REUSO	PROMEDIO MENSUAL				
	Coliformes fecales NMP/100 ml	Huevos de helminto (h/l)	Grasas y aceites mg/l	DBO ₅ mg/l	SST mg/l
SERVICIOS AL PUBLICO CON CONTACTO DIRECTO	240	≥ 1	15	20	20
SERVICIOS AL PUBLICO CON CONTACTO INDIRECTO U OCASIONAL	1,000	≤ 5	15	30	30

Los procesos de tratamiento generalmente se clasifican en (i) químicos, (ii) físicos y (iii) biológicos. De forma similar, en una planta de tratamiento de aguas residuales industriales, las tecnologías de tratamiento se pueden clasificar según su posición en la planta: (i) pretratamientos; (ii) tratamientos primarios; (ii) tratamiento biológico secundario y terciario; (v) tratamientos de refinamiento; y (v) desinfección. A continuación, en la figura 1 se proporciona la presentación de las tecnologías más comúnmente adoptadas de acuerdo con sus tecnologías y procesos.

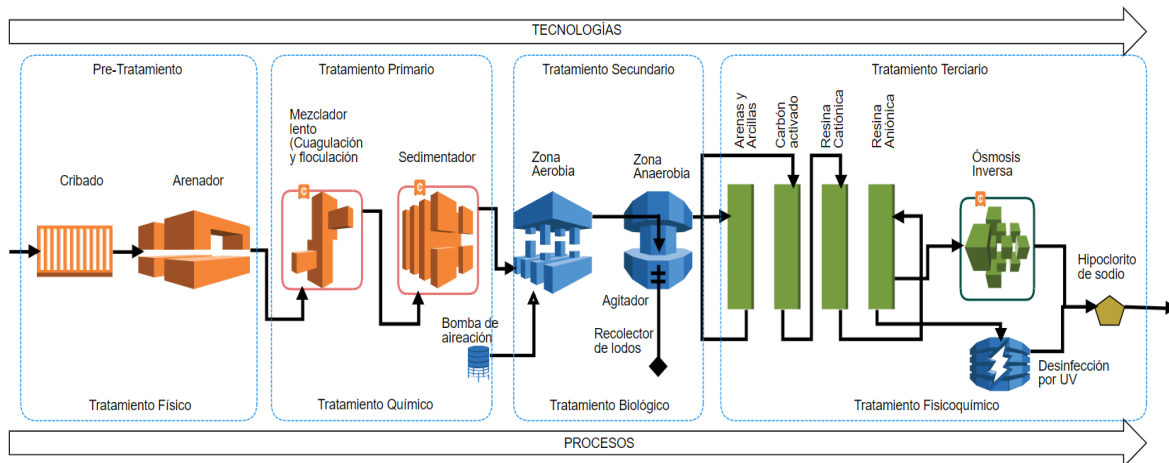


Figura 1. Esquema de los procesos y tecnologías de los tratamientos de agua residuales

Tratamientos preliminares: todos los sólidos y partículas grandes generados durante el proceso de producción industrial se separan de las aguas residuales. Son removidos los grandes sólidos residuales con un diámetro mayor de 0.5 mm a través de retención en mallas para evitar incrustaciones o atascos en los equipos (Ramalho, 2003).

Tratamientos primarios: es la reducción del contenido de grasa, sólidos suspendidos totales (SST) y la demanda biológica de oxígeno (DBO) después del tratamiento preliminar. Los métodos de tratamiento primario fisicoquímicos generalmente incluyen sedimentación, coagulación, floculación y flotación por aire disuelto, algunos sistemas como es el caso de la flotación y la sedimentación, pueden ser utilizados dentro del proceso de tratamiento secundarios y no forzosamente como un método primario aislado (Oropeza Burelo *et al.*, 2004).

Tratamientos secundarios: El objetivo principal es la reducción de la concentración de demanda biológica de oxígeno (DBO) mediante la eliminación de compuestos orgánicos solubles que permanecen después del tratamiento primario. El tratamiento biológico se utiliza para eliminar biológicamente el contenido orgánico y los patógenos mediante la acción de microorganismos. También puede incluir diferentes combinaciones de diversos procesos microbianos / biológicos tales como

lagunas anaeróbicas, aeróbicas y facultativas, lodos activados y filtros percoladores, entre otros (De Gisi & Notarnicola, 2017).

El tratamiento terciario o avanzado: tiene el objetivo de remover contaminantes específicos, usualmente tóxicos o compuestos no biodegradables o aún la remoción complementaria de contaminantes no suficientemente removidos en el tratamiento secundario (Díaz & Valdez, 2013). Se han aplicado recientemente como la ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Los procesos de adsorción usan varios adsorbentes como carbón activado, sílice, tierra de batán, ceniza de carbón y otros materiales de bajo costo. Es necesario la implementación de nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas residuales industriales, por lo tanto, las plantas de tratamiento han incrementado su nivel de complejidad, en consecuencia, los conocimientos y la experiencia necesarias para diseñar procesos de tratamientos de agua son muy amplios. Al enfocarse en la sustentabilidad y ciertas consideraciones de ahorro energético, se ayuda para que la industria del tratamiento de aguas desarrolle métodos más eficaces para la conservación de los recursos hídricos, uno de los métodos más recientes para la transformación química es la reacción oxidación-reducción (redox), que se basa en la transferencia de electrones entre un reactante y otro, para el caso de los contaminantes son especies reducidas, por lo tanto, el método incluye un agente oxidante y se le conoce como procesos de oxidación, los cuales, se dividen en convencional o avanzada (Howe *et al.*, 2017).

1.6. Procesos de oxidación avanzada (AOP's)

Los procesos de oxidación avanzada son una modificación de la oxidación simple, que involucra la generación *in situ* de especies de oxígeno altamente reactivas con baja selectividad como radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$), H_2O_2 , O_3 y radicales anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), proporcionando vías de mineralización completa a CO_2 , H_2O e iones inorgánicos o ácidos (Kanakaraju *et al.*, 2018). El radical hidroxilo es una especie transitoria y altamente reactiva que no es selectiva, por lo que prácticamente puede oxidar cualquier especie. La naturaleza reactiva de este

radical da como resultado una cinética muy rápida, de tal modo, que a dosis adecuadas, puede oxidar por completo la materia orgánica generando dióxido de carbono y agua (Howe *et al.*, 2017).

El interés en los procesos avanzados de oxidación (AOP's) ha aumentado en los últimos años en relación por su capacidad en la eliminación de contaminantes en particular de carácter orgánico, en comparación con los procesos convencionales de tratamiento de agua (Rodríguez *et al.*, 2017). Los AOP's han demostrado un gran potencial para el tratamiento de contaminantes en agua potable, residual y en lodos. En los últimos años, los AOP's han recuperado protagonismo en el tratamiento del agua debido a la creciente preocupación por el impacto de los contaminantes presentes en las aguas tratadas, además de las mejoras en los desarrollos tecnológicos de los fabricantes de equipos (Forero *et al.*, 2005). Sin embargo, varios investigadores informan constantemente de nuevos estudios de numerosos AOP emergentes para el tratamiento del agua (es decir, AOP electroquímicos, plasma, haz de electrones, ultrasonidos o AOP basados en microondas) (Stefan, 2018). La gran cantidad de estudios diferentes y un número creciente de tecnologías propuestas y combinaciones de procesos plantean un desafío enorme para una evaluación crítica de los AOP con respecto a sus costos operativos (consumo de energía, insumos químicos), sostenibilidad (es decir, uso de recursos, huella de carbono), y la viabilidad general (por ejemplo, la huella física y la formación de subproductos de oxidación) para permitir la comparación de su eficiencia con otros AOP y procesos de tratamiento alternativos (Miklos *et al.*, 2018). Existen algunos estudios que comparan directamente diferentes AOP y están disponibles en la tabla 5 se muestran alguno de ellos y en su mayoría se limitan a unos pocos procesos establecidos.

Tabla 5. Comparación de distintos tipos de AOP's

Autores	Título del trabajo	Contaminante tratado	AOP implementados	Principales resultados
(Martins & Quinta-Ferreira, 2011)	Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies.	Ácidos fenólicos (siringico, vanílico, 3,4,5-trimetoxibenzoico, protocatechuico y 4-hidroxibenzoico) 100 mg/L c/u	Ozonización simple y con implementación de catalizadores vs el proceso Fenton homogéneo y heterogéneo.	En los sistemas basados en ozono utilizando catalizadores sólidos, se logró una gran mejora tanto en la eliminación de carga orgánica. El proceso Fenton heterogéneo, inhibió la eliminación de DQO y redujo la tasa de degradación inicial de TOC, además de usar una menor cantidad de peróxido de hidrógeno. En lo que respecta a la reducción de la DQO, los mejores resultados se lograron mediante el proceso homogéneo de Fenton y la ozonización catalítica sobre N-150.
(Mansouri, Tizaoui, Geissen, & Bousselmi, 2019)	A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water.	Ftalato de dietilo (10-200 mg/L)	Fotocatálisis UV, proceso Fenton y ozonización con Al ₂ O ₃ .	O ₃ / Al ₂ O ₃ apareció como el proceso más eficiente y barato para la eliminación de DEP. El proceso Fenton se observó con mejora significativa cuando se combinó con ozono.
(Tekin, Ersöz, & Atalay, 2018)	Degradation of Benzoic Acid by Advanced Oxidation Processes in the Presence of Fe or Fe-TiO ₂ Loaded Activated Carbon Derived from Walnut Shells: A Comparative Study	Ácido benzoico (50 mg/L)	Fotocatálisis (Fe/Carbón activado y FeTiO ₃ /CA), proceso foto-Fenton-like.	El catalizador N-FTAC fue más exitoso en las conclusiones de los AOP. La oxidación foto-Fenton fue más exitosa que la oxidación foto catalítica con el efecto sinérgico del H ₂ O ₂ y la luz UV.
(Sarkar, Ali, Rehmann, Nakhla, & Ray, 2014)	Degradation of Estrone in Water and Wastewater by Various AOP's	Estrona (3 µg/L- 50 mg/L)	UV, UV/H ₂ O ₂ , O ₃ , UV/O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ y O ₃ /UV/H ₂ O ₂	La ozonización fue el proceso más eficaz para la eliminación de Estrona. Sin embargo, la tasa de degradación de TOC se mantuvo baja para todos los AOP probados, incluida la ozonización.

Continuación tabla 5. Comparación de distintos tipos de AOP's

Autores	Título del trabajo	Contaminante tratado	AOP implementados	Principales resultados
(Giannakis et al., 2016)	Micropollutant degradation, bacterial inactivation and regrowth risk in wastewater effluents: Influence of the secondary (pre)treatment on the efficiency of Advanced Oxidation Processes	Agua residual (Carbamazepina, Diclofenaco, Atenolol, Metoprolol, Venlafaxina, Claritromicina, Benzotriazol, Mecoprop) COT=109.1 ± 25.6 Y DQO = 200 ± 19	UV, UV/H ₂ O ₂ , luz solar, Fenton, y foto Fenton	Entre los dos grupos de AOP, el orden de eficiencia para los procesos basados en UV fue UV<UV/H ₂ O ₂ para ambos objetivos, mientras que para los relacionados con Fenton fue solar<Fenton <foto Fenton para micro contaminantes y Fenton<solar<foto Fenton para los microorganismos.
(Ince, 2018)	Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination	Colorantes ozoicos (ácido naranja 7 y 8, ácido negro 1 y 5, y amarillo directo 9), 57 µM, disruptores endocrinos (bifenol y nonilfenol) 100 µM y farmacéuticos (paracetamol, diclofenaco e ibuprofeno) 35 µM.	Ultrasonido, O ₃ , US/O ₃ , US/UV, O ₃ /US y US/O ₃ /UV, para el caso de los farmacéuticos se les agrega un nanocompuesto de Fe ²⁺ , Cu ²⁺ o TiO ₂ .	Para el caso de los colorante ozoicos y los disruptores endocrinos resulta ser una solución viable US/O ₃ , y para los farmacéuticos el US/O ₃ /UV. El nanocompuesto más efectivo fue TiO ₂ , por su buena estabilidad que permitió la recuperación y reutilización del catalizador agotado sin una pérdida significativa en la actividad catalítica.

En la figura 2 se presenta una descripción general de los diferentes AOP basados en ozono, basados en UV, electroquímicos (eAOP), catalíticos (cAOP) y físicos (pAOP). Sin embargo, cabe señalar que este esquema de clasificación no debe considerarse estricto, ya que varios procesos implican diferentes tecnologías y, por lo tanto, podrían asignarse a varias categorías (Miklos *et al.*, 2018).

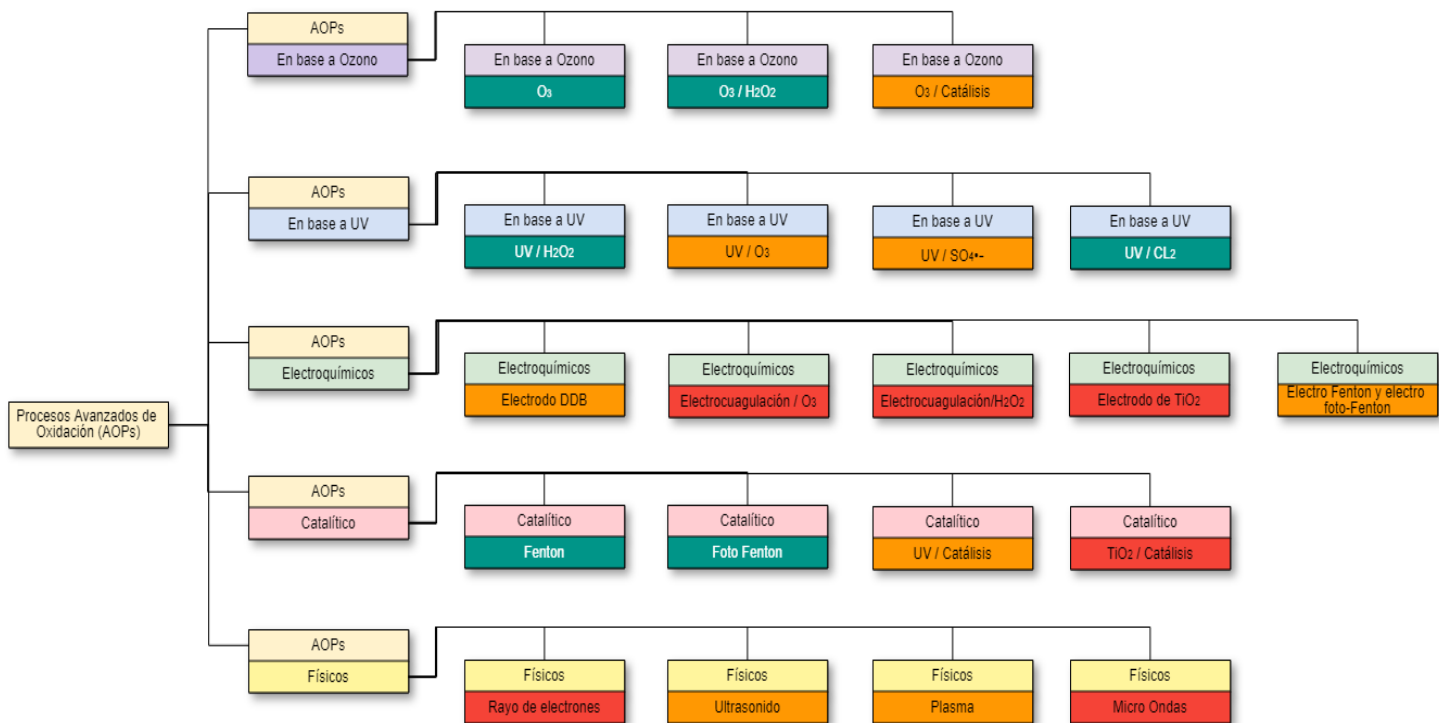


Figura 2.-Visión amplia y clasificación de diferentes AOP. Los procesos individuales se marcan como establecidos a escala completa (verde), se investigan a escala de laboratorio y piloto (naranja) y se prueban a escala de laboratorio (rojo) (Miklos *et al.*, 2018).

La carga de contaminación, las limitaciones del proceso y las condiciones de operación son los factores clave a considerar durante la selección del proceso de oxidación más apropiado para la degradación de un compuesto en particular. Además de la alta eficiencia de degradación, los procesos de oxidación directa exigen condiciones de operación específicas para degradar los compuestos objetivo, lo que aumentará el costo de operación del proceso, en la tabla 6 se presentan distintos AOP's implementados en la degradación del fenol y los factores a considerar para cada uno en la eliminación de este compuesto.

Tabla 6.- Condiciones de distintos AOP's para la degradación del fenol.

Autor	Título del trabajo	Concentración fenol	Condiciones del AOP	Principales resultados
(Sable, Shah, Chiang, & Lo, 2018)	Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO ₂ by Advanced Oxidation Processes (AOPs)	100 mg/L	Fenton-like y ozonización catalítica, con hierro impregnado de ZrO ₂ y sulfunato-ZrO ₂	Entre todos los catalizadores probados en este estudio, se encontró que el 4% de Fe / sulfato de ZrO ₂ es un catalizador eficaz y estable para lograr una degradación completa del fenol y altas eficiencias de mineralización
(Khatri, Singh, & Garg, 2018)	Performance of Electro-Fenton Process for Phenol Removal Using Iron Electrodes and Activated Carbon	250 mg/L	Electro-Fenton con electrodos de hierro y carbón activado	Las extracciones máximas de DQO y COT de las aguas residuales fenólicas (pH = 5.2) fueron 83.7% y 52.2%, respectivamente, después de 30 minutos de reacción con una concentración de H ₂ O ₂ de 37.2 mM (estequiométrica). La adición de 1 g/L de CA en las aguas residuales de fenol antes de iniciar el experimento EF mejoró significativamente la eliminación de TOC. La mayor eliminación se debió al efecto combinado de absorción y oxidación durante el proceso de EF asistido por CA.
(Saputra, Duan, Armedi Pinem, Bahri, & Wang, 2017)	Shape-controlled Co ₃ O ₄ catalysts for advanced oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions	25, 50, 75 y 100 mg/L	Catalización a base de Co ₃ O ₄ con distintas formas	Estos catalizadores mostraron diferentes actividades en la activación heterogénea de oxone® para la oxidación del fenol en agua. La actividad catalítica siguió la tendencia del cubo de Co ₃ O ₄ > Co ₃ O ₄ -esfera > cubo truncado de Co ₃ O ₄
(Gümüş & Akbal, 2016)	Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol	250 mg/L	Fenton y Electro-Fenton. Concentraciones de H ₂ O ₂ entre 250 - 1000 mg/L y de Fe ²⁺ entre 15 - 60 mg/L, pH 3.0	La eficiencia de degradación del fenol fue de 93.3% y la eliminación de DQO del 87.5% a pH 3.0, concentración inicial de fenol de 250 mg/L, concentración de H ₂ O ₂ de 500 mg/L y conductividad de 1000 S/cm, tiempo de electrólisis de 5 min en el proceso de electro-Fenton.

Continuación tabla 6.- Condiciones de distintos AOP's para la degradación del fenol.

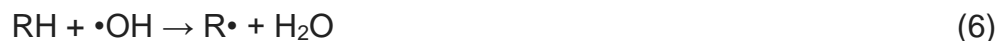
Autor	Título del trabajo	Concentración fenol	Condiciones del AOP	Principales resultados
(Suzuki, Araki, & Yamamoto, 2015)	Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O ₃ , UV, and TiO ₂ for the degradation of phenol in water	50, 100 y 200 mg/dm ³	Combinación entre O ₃ , UV y TiO ₂	El proceso O ₃ – UV – TiO ₂ mostró la mayor actividad de descomposición, la tasa de descomposición del fenol alcanzó el 100% en 120 minutos, pero la eficiencia de eliminación de DQO alcanzó el 100% en 240 minutos, debido a los productos intermedios generados en los minutos 30 y 180.

Se necesita el desarrollo de nuevos procesos de oxidación combinados con catalizadores que permitan la destrucción completa de los compuestos fenólicos en el punto de generación. Los AOP, como la ozonización y el proceso similar a Fenton, se han aplicado ampliamente en muchas industrias para el tratamiento de aguas residuales.

Se han identificado y empleado varios AOP para el tratamiento de aguas residuales, pero los procesos de Fenton y foto-Fenton han demostrado ser el método más potente, eficaz, energéticamente eficiente, rentable y menos tedioso para el tratamiento de compuestos recalcitrantes, cuando se usan exclusivamente o acoplado. con métodos convencionales y biológicos. Estos procesos no requieren equipos sofisticados o reactivos costosos y son ecológicamente viables debido a su enfoque relativamente más simple, el uso de productos químicos menos peligrosos y de naturaleza cíclica, por lo que se necesita una menor concentración de estos productos químicos (Ameta *et al.*, 2018).

1.6.1. Proceso Fenton

La reacción de Fenton fue reportada por primera vez por Fenton en (1894) y se describe como el potencial oxidativo de H₂O₂, cuando se usa hierro (Fe) como catalizador en condiciones ácidas. Las reacciones involucradas en los procesos de Fenton son (Ameta *et al.*, 2018):



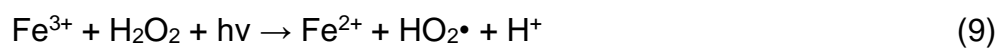
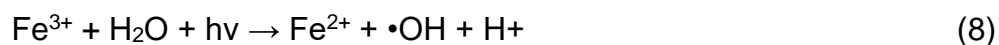
Gümüş & Akbal (2016), investigaron el efecto del peróxido de hidrógeno y las concentraciones de Fe^{2+} en la degradación y mineralización de la eliminación de fenol mediante el proceso Fenton. Los resultados indicaron que el proceso convencional de Fenton solo produce un 59% de mineralización. Por otro lado, Carbajo *et al.*, (2018) estudiaron la oxidación de Fenton realizada sobre fenol y sus intermedios oxidados como hidroquinona, catecol y ácidos de cadena corta; la dosis de H_2O_2 fue la variable de mayor influencia. Este hallazgo resalta la importancia de evaluar no solo los intermedios de fase líquida debido a su comportamiento recalcitrante y / o tóxico, sino también a la fase gaseosa debido a las emisiones de CO .

Sohrabi *et al.*, (2017) estudiaron y optimizaron el efecto de los parámetros de operación que afectan la eficiencia de eliminación, tales como las concentraciones de H_2O_2 , Fe^{2+} y colorante, así como el pH, utilizando la factorial fraccional de Taguchi durante la eliminación de carmoisina en 50 mL de soluciones. Las condiciones óptimas se lograron como 0.015 mmol Fe^{2+} , 0.15 mmol H_2O_2 , 20 mg/L concentración inicial de colorante y pH = 3.5, para el proceso Fenton y 0.0125 mmol Fe^{2+} , 0.3 mmol H_2O_2 , 20 mg/L concentración colorante inicial y pH = 3.5 para el proceso de foto Fenton. Además, se obtuvieron rendimientos de eliminación del 92.7% para Fenton y del 95.1% para los procesos de foto Fenton en condiciones óptimas. Por otro lado, Martínez-Costa *et al.*, (2018), demostraron que los porcentajes de eliminación de antibióticos en los sistemas foto-Fenton fueron mucho mayores que en los procesos convencionales de Fenton, además, las tasas de

degradación de los antibióticos fueron más rápidas al aplicar radiación UV que la radiación solar.

1.6.2. Proceso foto Fenton

La combinación de peróxido de hidrógeno y radiación UV con un ion Fe^{2+} o Fe^{3+} produce más radicales hidroxilos y, a su vez, aumenta la tasa de degradación de contaminantes orgánicos. Tal proceso se conoce como el proceso foto-Fenton. La reacción de Fenton acumula iones Fe^{3+} en el sistema y la reacción no continúa, una vez que se consumen todos los iones Fe^{2+} . La regeneración fotoquímica de iones ferrosos por foto-reducción a iones férricos se produce en la reacción de foto-Fenton (reacción 8 y 9). Los iones ferrosos recién generados reaccionan de nuevo con H_2O_2 generando radicales hidroxilos e ion férrico, y de esta manera, el ciclo continúa:



El proceso foto-Fenton ofrece un mejor rendimiento a pH 3.0, cuando los complejos hidroxil Fe^{3+} son más solubles y el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ es más fotoactivo. El proceso de foto-Fenton fue informado como más eficiente que el tratamiento de Fenton. En algunos casos, el uso de la luz solar en lugar de la radiación UV también redujo los costos; sin embargo, esto ofrece una menor tasa de degradación de contaminantes. Se informó que las condiciones ácidas (alrededor de pH 3) fueron favorables, y esto puede deberse principalmente a la conversión de especies de carbonato y bicarbonato en ácido carbónico, que tiene una baja reactividad con radicales hidroxilos (Ameta *et al.*, 2018).

El mecanismo de las reacciones del proceso foto-Fenton implica varios grupos de pasos relacionados con su papel en estas reacciones en cadena de radicales libres: (I) producción de especies muy activas que contienen oxígeno que inician la oxidación; (II) transformación de especies muy activas que contienen oxígeno en

otras especies de oxígeno reactivas; (III) reacciones de especies de oxígeno con compuestos orgánicos y sus posteriores transformaciones; (IV) terminación de productos intermedios reactivos (Vorontsov, 2018).

Amin *et al.*, (2017) dedujo que un máximo de radicales hidroxilos producidos tenía un valor de pH cercano a 3, porque la concentración de $\text{FeOH}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$ o (Fe^{2+}) como semiconductor con un coeficiente de absorción de luz más alto que otras especies alcanzó el máximo, lo cual es crucial para la reacción de foto-Fenton, por lo tanto, se implementó un pH de 3.0 para este trabajo.

La concentración de hierro es una variable importante que puede incrementar la velocidad de degradación en el proceso. Se han usado cantidades relativamente altas de hierro (56 mg/L) para estudiar la mineralización de varios compuestos orgánicos. Debido a la posibilidad de emplear el proceso foto Fenton como un pretratamiento del tratamiento biológico tradicional, algunas de estas contribuciones fueron desarrolladas para identificar la mayor cantidad de hierro compatible con el proceso biológico posterior, sin disminuir el rendimiento del sistema foto-Fenton. Asimismo, esta baja cantidad de hierro es útil para evitar el paso de separación, posterior de los precipitados de hierro al final de la oxidación (Farias, Alfano, & D., 2009).

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por la aplicación de radiación UV debido a varios factores:

- La fotólisis de hidrox-complejos de Fe^{3+} , que suelen ser una fuente adicional de $\text{HO}\cdot$ (reacción 8 y 9) (Santos Juanes *et al.*, 2011).
- El Fe^{2+} foto generado de esta manera produce $\text{HO}\cdot$ adicionales a través de la reacción (1) y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm (UV) hasta el visible.

- Las concentraciones de Fe^{2+} a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usa radiación de $\lambda < 360 \text{ nm}$, se puede aprovechar la producción de $\text{HO}\cdot$ por fotólisis del H_2O_2 (reacción (10)) (Freire *et al.*, 2014).



Baba *et al.*, (2015) demostró la eficiencia del proceso de degradación oxidativa foto-Fenton está controlado por el ciclo redox de hierro que consiste en tres reacciones, es decir, la reacción de Fenton, la reacción de foto-Fenton y la reacción Fenton-like (Figura 3), los ácidos carboxílicos se forman durante la degradación de contaminantes orgánicos en las reacciones de foto-Fenton y a su vez, forman complejos con hierro. Se observó que el ácido oxálico mejora la velocidad del ciclo redox de hierro y la reacción de foto-Fenton, mientras que el ácido fórmico y el ácido maleico mostraron efectos insignificantes y más bien adversos sobre la velocidad de degradación, sin embargo, se descubrió que los efectos de los ácidos carboxílicos en la reacción similar a Fenton eran insignificantes. Estos resultados en la reacción de foto-Fenton se han atribuido a los cambios en la absorbancia de la luz UV con complejos de ácido carboxílico Fe^{3+} formados.

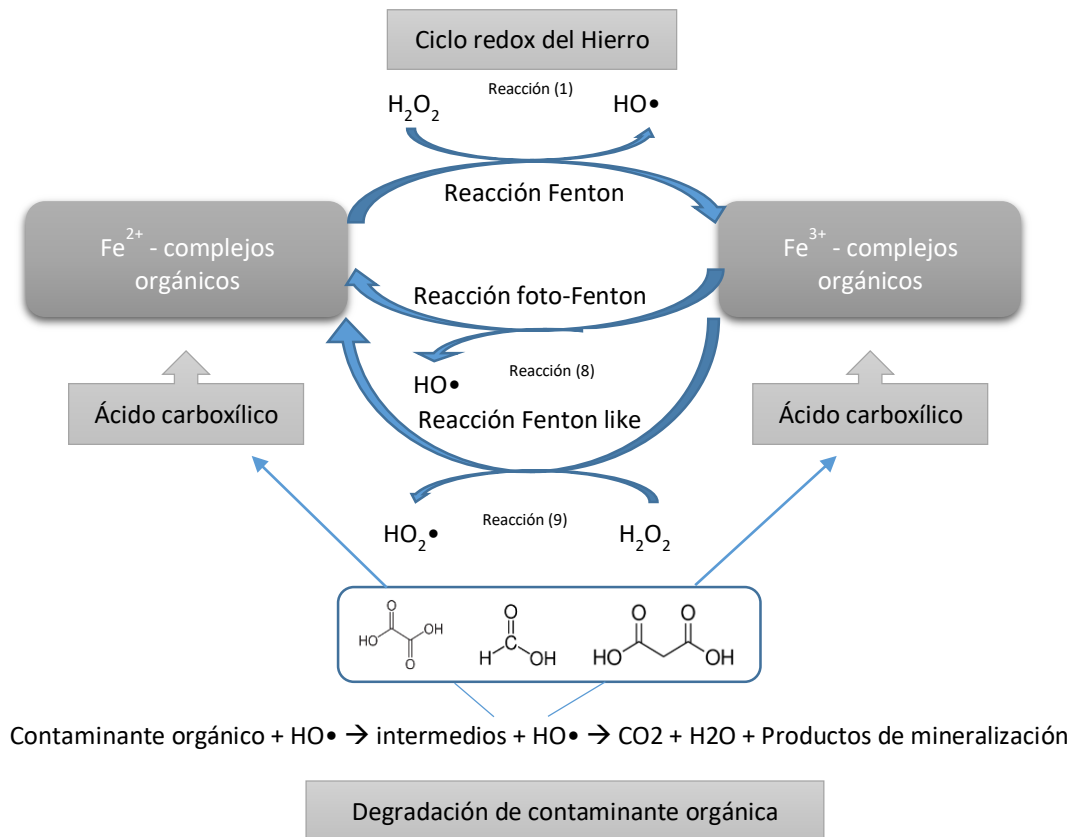


Figura 3. Ciclo redox de hierro y generación de radicales OH en el proceso de degradación oxidativa foto-Fenton (Baba *et al.*, 2015).

Da Silva *et al.*, (2015) observaron el efecto inhibitorio de las mezclas de iones inorgánicos, como cloruro, nitrato, sulfato, carbonato y monofosfato en la mineralización de fenol foto-Fenton mediante dos diseños experimentales, es decir, diseño experimental fraccional y diseño giratorio compuesto central. Sin embargo, Rubio *et al.*, (2014) demostraron que al momento en que el fenol es oxidado en la reacción foto-Fenton puede llegar a formar hidroquinona, p-benzoquinona, catecol u o-benzoquinona, sin embargo, cualquiera que sea el subproducto de degradación al final se obtiene, como productos de oxidación el CO_2 y H_2O como se observa en la figura 4.

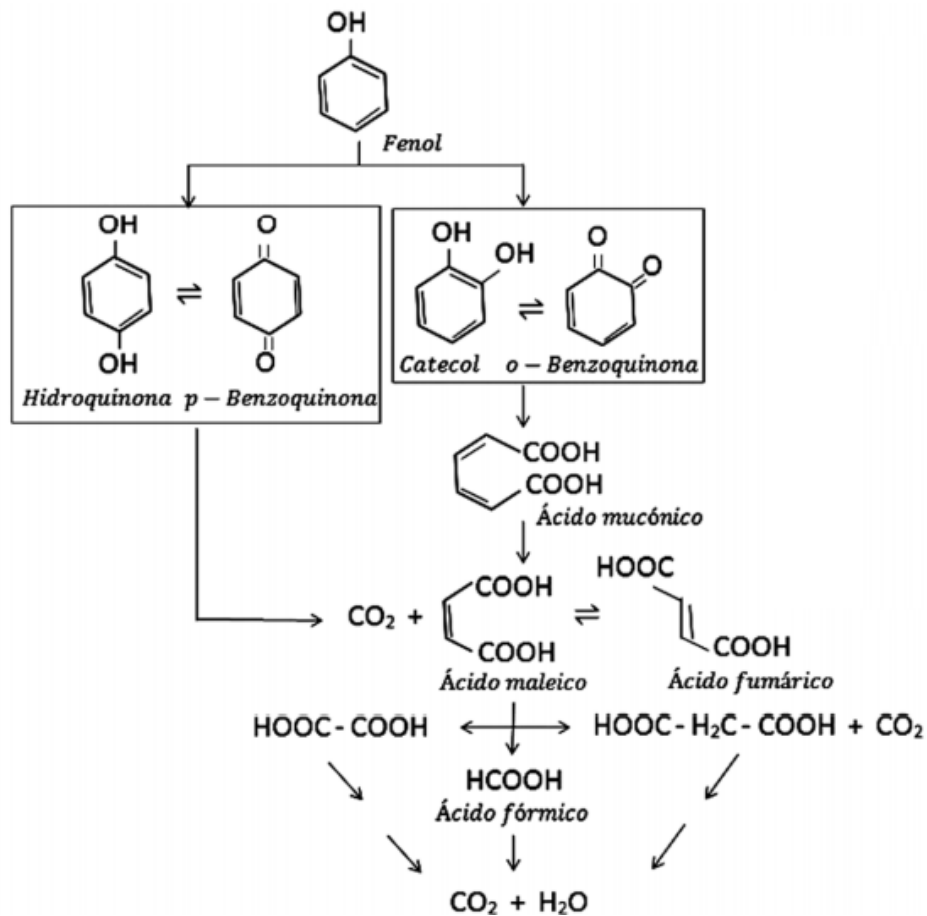


Figura 4. Posible ruta de degradación del fenol (Rubio *et al.*, 2014)

De los subproductos de degradación del fenol por oxidación, se pueden presentar algunos que pudieran ser de mayor impacto ambiental. En la tabla 7 se distinguen los distintos subproductos de degradación del fenol, su método de determinación y los efectos toxicológicos de cada uno.

Tabla 7. Subproductos de degradación del fenol por oxidación, método de determinación y toxicología, (Santos et al., 2004). EC₅₀ =Concentración efectiva que causa una disminución del 50 % en la respuesta.

Subproductos de degradación	Efectos toxicológicos EC ₅₀ (mg/mL)
Fenol	16.7 ± 4.2
Hidroquinona	0.041
p-Benzoquinona	0.1
Catecol	8.32 ± 2.7
o-Benzoquinona	0.1
Ácido mucónico	250 ± 50
Ácido maleico	247 ± 50
Ácido fumárico	170 ± 43
Ácido fórmico	162 ± 43

Existe en la literatura información sobre el proceso foto Fenton en su mayoría empleado en pruebas de laboratorio y con muy poca información a escala piloto, en la tabla 8 se muestran algunos ejemplos, donde se resaltan los resultados obtenidos.

Tabla 8.- Procesos foto Fenton aplicados en distintos procesos y a distintos contaminantes

Autores	Título del trabajo	Condiciones	Algunos Resultados
(Hernández-Rodríguez et al., 2014)	Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant	Escala piloto 5 L, agua simulada de desagüe (3 diferentes colorantes), COT entre 1150 - 973 mg/L, concentraciones de hierro y H ₂ O ₂ entre 120-180 mg/L y 4500-6050 mg/L, respectivamente, luz solar como fuente de UV, pH de 3.0	Demostraron una eficiencia del 100% en la desintoxicación de los efluentes estudiados. El TOC se redujo en aproximadamente 75–79%

Continuación tabla 8.- Procesos foto Fenton aplicados en distintos procesos y a distintos contaminantes

Autores	Título del trabajo	Condiciones	Algunos Resultados
(Audino, Conte, Schenone, Pérez-Moya, & Alfano, 2017)	A Kinetic Study for the Fenton and Photo-Fenton Paracetamol Degradation in a Pilot Plant Reactor	Escala piloto 15 L, paracetamol 40 mg/L, concentraciones de 5, 7.5 y 10 mg/L de hierro y 94.5, 189 y 378 mg/L de H ₂ O ₂ , lámpara UVA-UVB	Demostraron que utilizando la concentración inicial más baja para H ₂ O ₂ (94.5 mg L ⁻¹) y Fe ²⁺ (5 mg/L), se requiere un tiempo de reacción de 900 s para alcanzar la degradación total de PCT. A la inversa, al utilizar la misma concentración inicial de H ₂ O ₂ , pero aumentar la concentración inicial de Fe ²⁺ a 10 mg/L, el tiempo necesario para la degradación total de PCT se puede reducir a la mitad.
(Ye, Sirés, Zhang, & Huang, 2019)	Mineralization of pentachlorophenol by ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton process at mild pH	Pruebas en laboratorio 1 L, pentaclorofenol 50 mg/L, 5 mg/L de hierro, 2 mM de H ₂ O ₂ , 1.2 Mm de ácido oxálico, pH 5.0, fuente solar y UV	El complejo de ferrioxalato garantiza la solubilidad del hierro a un pH suave; (ii) los complejos de Fe (III) con oxalato son altamente fotoactivos, lo que permite la regeneración continua de Fe (II); y (iii) se generan cantidades adicionales de H ₂ O ₂ y especies radicales con la participación de O ₂ .
(Qian et al., 2018)	FeOOH quantum dots coupled g-C ₃ N ₄ for visible light driving photo-Fenton degradation of organic pollutants	Pruebas laboratorio 20 mL, solución de fenol 50 mg/L, foto Fenton heterogeneo 80 mg de FeOOH-QDs/g-C ₃ N ₄ , 30 µL de H ₂ O ₂ al 30%, lámpara UV y pH 5.0	Las eficiencias de mineralización en 2-h alcanzaron 61%, 74% y 24% para 0.4 FeOOH/g-C ₃ N ₄ , 1.0 FeOOH/g-C ₃ N ₄ y 2.3 FeOOH/g-C ₃ N ₄ , respectivamente.
(Ruíz-Delgado, Roccamante, Oller, Agüera, & Malato, 2018)	Natural chelating agents from olive mill wastewater to enable photo-Fenton-like reactions at natural pH	Escala piloto 39 L, 6.3 g/L de fenoles a 1:100 y 1:1500 en soluciones de 200 µg/L de terbutina, clorfenvinfos, pentaclorofenol y diclofenaco, concentraciones de 0.1 mM de hierro y 50 mg/L de H ₂ O ₂ , distintos valores de pH	Los resultados indicaron que el hierro estaba formando un complejo estable con componentes de OMW a lo largo de diferentes valores de pH. Se logró una degradación de más de 90% de los cuatro micro contaminantes con foto-Fenton solar a pH neutral sumando OMW 1: 1200 para mantener el hierro en solución, permitiendo operar un proceso de foto-Fenton sin acidificar las aguas residuales.

Park *et al.*, (2018) variaron concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂ utilizadas en el proceso foto Fenton sobre la degradación de materia orgánica de una muestra de agua del río Nak-Dong Daegu (Corea del Sur). La mayor eficiencia de eliminación (> 80%)

de materia orgánica se logró después de 15 min a una concentración de reactivo de Fenton baja y óptima ($\text{Fe}^{2+} = 0.5\text{mg/L}$ y $\text{H}_2\text{O}_2 = 1\text{mg/L}$) en el agua de río. Sin embargo, dado que el proceso foto Fenton es mucho más complejo y dinámico que el proceso Fenton convencional, la supervisión y el control en línea son muy críticos para la operación óptima del proceso. Desafortunadamente, las técnicas requeridas para lograr la monitorización y control rara vez se discuten en la literatura. El monitoreo de ORP y DO proporciona parámetros económicos, flexibles y efectivos para el control exitoso de varios procesos de tratamiento de aguas residuales biológicas y químicas. El ORP y OD también han sido monitoreados para la identificación y control del proceso en la serie de procesos de Fenton (Ruey Fang *et al.*, 2014).

1.7. PARÁMETROS

1.7.1. Potencial Óxido-Reducción

Es una forma de medir la energía química de redox mediante un electrodo convirtiéndola en energía eléctrica. El potencial redox es positivo cuando se produce una oxidación y negativo cuando se produce una reducción. Al decir que algo se oxida, se entiende que es la liberación de electrones en una reacción, por lo tanto, un ORP positivo es dada por la medición de la cantidad de electrones liberados de cada reacción dentro de una solución, por el otro lado, una reducción es la que obtiene electrones del medio, siendo un ORP negativo. Cuando todos los materiales oxidantes y reactivos hayan reaccionado se alcanza el equilibrio y suele haber un sobrante, que es lo que crea el ORP de la solución (Ruey Fang *et al.*, 2013). El monitoreo de ORP proporciona parámetros económicamente flexible y efectivos para el control exitoso de los procesos de oxidación avanzada en los tratamientos de aguas residuales (Ruey Fang *et al.*, 2014).

He *et al.*, (2009), encontraron que el potencial redox (ORP) es un indicador efectivo para monitorear el proceso de oxidación de Fenton. El H_2O_2 está casi agotado en el punto donde el ORP alcanza el valor máximo, y el punto más bajo de ORP está

acompañado con la finalización de la oxidación de Fenton. El aumento de la degradabilidad continuó durante aproximadamente 60 minutos incluso después del agotamiento del H_2O_2 , lo que sugiere la existencia de algunas especies oxidantes desconocidas.

Se han establecido algunas relaciones cuantitativas entre la ORP, los parámetros de operación y la eficiencia del tratamiento para optimizar la dosificación de agentes químicos, guiar la operación de la planta de aguas residuales y ahorrar el costo de operación y el consumo de energía (Wang et al., 2018).

1.7.2. Oxígeno disuelto

Como la reacción del peróxido de hidrógeno con radicales hidroxilo finalmente produce oxígeno, y este reactivo también se descompone en agua y oxígeno, se ha sugerido monitorizar el oxígeno disuelto (OD) como una herramienta fácil y medible para estudiar el progreso del proceso de foto-Fenton y la eficiencia del consumo de H_2O_2 (Miralles Cuevas *et al.*, 2014). El OD es la medida de la cantidad de oxígeno que se encuentra disuelto en una solución acuosa. Para la reacción foto Fenton el efecto de bajas concentraciones de hierro y peróxido de oxígeno se observa con la evolución de la concentración de oxígeno disuelto. El tiempo de reacción en el que el oxígeno disuelto comienza a aumentar está estrechamente relacionado con la concentración de hierro (Santos Juanes *et al.*, 2011). El monitoreo del OD es importante porque tiene un gran potencial para servir como parámetro de control para el proceso foto Fenton (Ruey Fang *et al.*, 2014).

Santos Juanes *et al.*, (2011), demostraron que el tiempo de reacción en el cual el oxígeno disuelto comienza a aumentar, está estrechamente relacionado con la concentración de hierro. Por otro lado, la alta generación de oxígeno es un indicador del consumo ineficiente de H_2O_2 y, por lo tanto, de unas condiciones de funcionamiento inadecuadas desde el punto de vista económico. De igual forma,

concluyeron que las tasas de generación de oxígeno fueron un buen indicador del agotamiento del peróxido de hidrógeno.

Por otro lado, los procesos de monitoreo de ORP y OD en la familia Fenton pueden indicar el agotamiento y la acumulación de peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, en la oxidación de foto Fenton debería tener un alto potencial para ser un parámetro de control (Teodosiu *et al.*, 2018).

1.7.3. Demanda Química de Oxígeno

Una manera de determinar la cantidad de compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales es mediante el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua, (Secretaría de Economía, 2011). La DQO es un parámetro químico, que representa una medida de toda la materia orgánica e inorgánica presente en disolución y/o suspendida que puede ser químicamente oxidada, por la acción de agentes oxidantes, bajo condiciones ácidas y se mide como miligramos de “oxígeno” equivalentes a la fracción orgánica disuelta y/o suspendida por litro de disolución (agua residual). En esta determinación la materia orgánica es oxidada a dióxido de carbono y agua (Ramírez Burgos *et al*, 2008).

De acuerdo con el sistema ICA (Índice de Calidad del Agua), propuesto por la SEMARNAT, la DQO debe ser menor o igual a 10 mg/L para aguas no contaminadas, de 10 a 20 mg/L para aguas con bajo contenido de materia orgánica, de 20 a 40 para aguas con indicio de contaminación, (Semarnat & Comisión Nacional del Agua, 2007). Sin embargo, el uso del análisis de DQO es la producción de desechos peligrosos que incluyen mercurio, cromo hexavalente, ácido sulfúrico, plata y otros materiales peligrosos, según el método utilizado; la necesidad de eliminar flujos de desechos dentro de laboratorios analíticos junto con el costo de la eliminación ha resultado en un mayor interés en el uso de alternativas a la prueba de DQO que no usan ni generan productos químicos potencialmente dañinos (Dubber & Gray, 2010).

1.7.4. Carbono Orgánico Total

El carbono orgánico total (COT) es una medida de la cantidad total de carbono en compuestos orgánicos en un sistema acuoso. Se ha convertido en un parámetro importante utilizado para monitorear los niveles generales de compuestos orgánicos presentes. Esto ha ocurrido a pesar de la falta de cualquier correlación cuantitativa directa entre el carbono orgánico total y la concentración total de compuestos orgánicos presentes y refleja la importancia de tener un indicador general fácil de medir del nivel aproximado de contaminación orgánica (Whitehead, 2018).

El análisis del COT es una alternativa potencial a las pruebas de DQO y tiene la ventaja de ser más rápido y potencialmente más preciso. La fuerte relación lineal entre COT y DQO respalda el uso potencial de COT como medida alternativa a DQO en los análisis de aguas residuales para monitorear el desempeño del proceso (Dubber & Gray, 2010). El COT puede usarse como una medida de la eficacia de los tratamientos de aguas residuales y como un indicador de contaminación. A diferencia de los métodos como la DBO y la DQO, el COT incluye todos los compuestos orgánicos (Assmann & Scott, 2017).

El COT es una expresión más conveniente y directa del contenido orgánico total que la DQO, pero no proporciona el mismo tipo de información. En el análisis de COT, la muestra se oxida en una cámara de combustión y el contenido de dióxido de carbono se detecta mediante un detector (Magdum, Minde, & Kalyanraman, 2013). Si el COT se utiliza como parámetro analítico para calcular la DQO, se requiere un factor de conversión. Como la DQO corresponde a la cantidad de oxígeno requerida, el consumo de O_2 corresponde al valor de DQO; C representa el valor de COT. Dado que las concentraciones de DQO o COT deben expresarse en términos de concentración de masa, las masas molares de los dos reactivos se utilizan para la conversión. La relación entre la concentración de carbono y la concentración de oxígeno corresponde a la correlación COT/DQO (BMU & Safety Germany, 2004 - AbwV).

Hadzic (2011), realizó 15 análisis en 4 industrias de tratamiento de agua diferentes para ver si se podría usar el mismo factor de conversión COT en DQO en todas las muestras analizadas en el laboratorio, independientemente de la planta de tratamiento de la que proceden, se calculó un valor promedio para las muestras de agua salientes y obtuvo un factor de 3.2, independientemente que cada una de las aguas residuales era proveniente de distintos procesos industriales. Dubber y Gray (2010), estudiaron los datos del afluente y el efluente de 11 plantas tratadoras y se compararon utilizando el coeficiente de correlación de Pearson para identificar la relación entre DBO_5 , DQO y COT. Demostraron que existe relaciones lineales significativas entre BOD_5 , DQO y COT para las aguas residuales. Para los efluentes finales tratados se observó una fuerte correlación entre la DQO y el COT, pero no entre la DBO_5 y el COT.

2. METODOLOGÍA

La metodología constó en realizar 60 L de una solución de fenol a una concentración conocida en un tanque de 100 L acoplado a un sistema de bombeo que lleva la solución a través de un irradiador UV. Se le agregó los reactivos Fenton (H_2O_2 y Fe^{2+}) para obtener las distintas concentraciones deseadas durante un tiempo de reacción determinado. A continuación, en la figura 5 se presenta el diagrama de flujo del desarrollo e implementación de las pruebas.

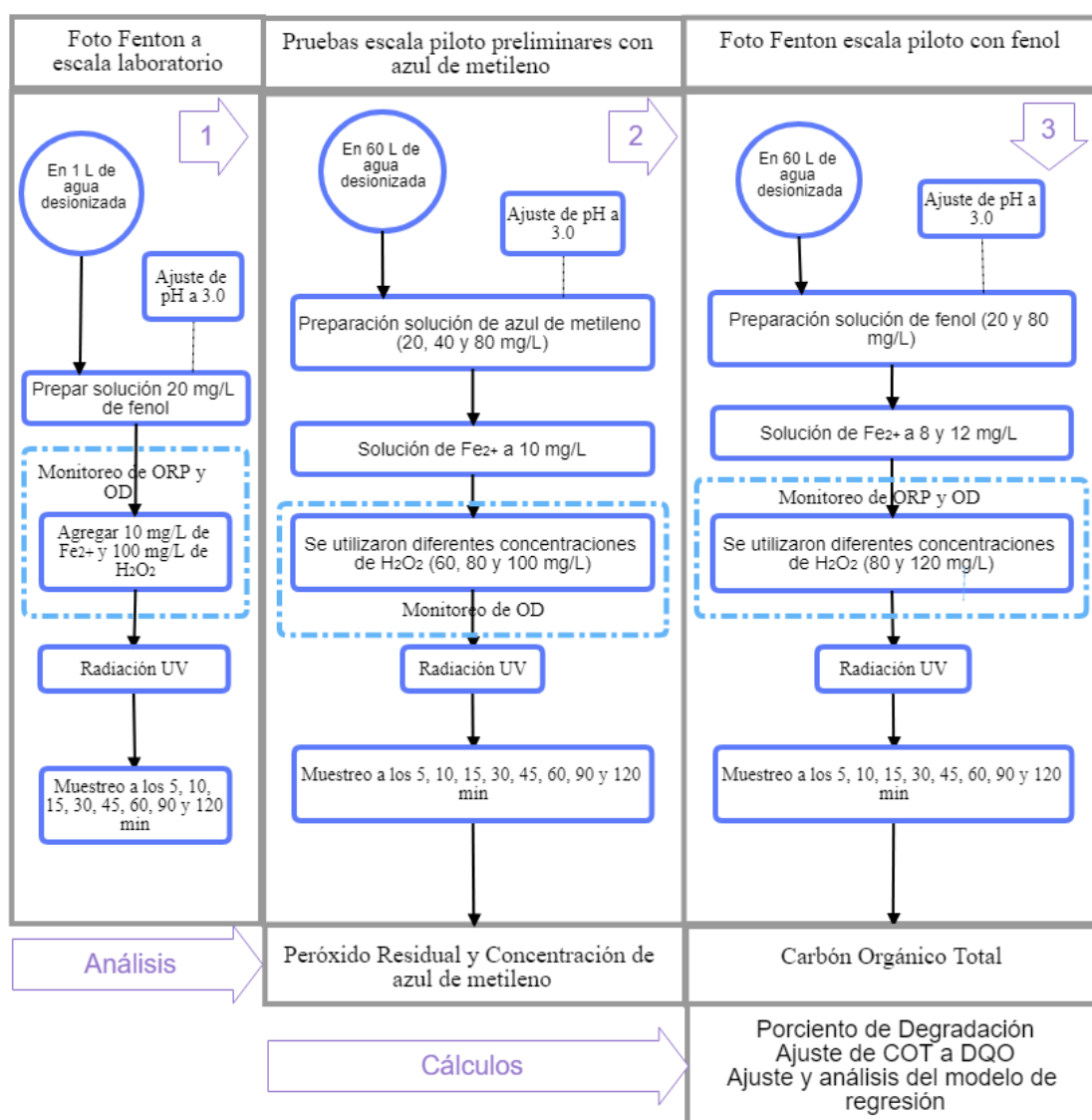


Figura 5.- Se muestra el desarrollo experimental para la optimización del proceso foto Fenton empleado para la degradación del fenol a escala piloto.

2.1. Equipos y Reactivos

Los reactivos y equipos utilizados para el desarrollo de este proyecto fueron los descritos en la tabla 9-10. Los experimentos se realizaron bajo condiciones ambientales $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Tabla 9. Reactivos utilizados en el proceso foto Fenton y pruebas realizadas.

Nombre reactivo	Fórmula química	Pureza	Marca
Sulfato de hierro II	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma-Aldrich
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	99 %	Sigma-Aldrich
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	30 %	Fermont
Hidróxido de sodio	NaOH	97 %	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	97.9 %	J. T. Baker
Dicromato de potasio	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	99.5 %	J. T. Baker
Sulfato mercúrico	HgSO_4	99.8 %	Fermont
Sulfato de plata	Ag_2SO_4	99.5 %	J.T. Baker
Metavanadato de Amonio	NH_4VO_3	99.8 %	Fermont
Azul de metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	97 %	Sigma-Aldrich

Tabla 10. Equipos utilizados en el proceso foto Fenton y las pruebas realizadas.

Nombre del Equipo	Características	Marca
Balanza	Analítica	Bel Engineering
Potenciómetro	Electrónico	Denver Instrument
Digestor	DRB 200	Hach
Reactor UV	Lámpara $\text{UV}_{254\text{nm}}$ con potencia de 29 Watts	Aquafine
Colorímetro	DR-890	Hach
Espectrofotómetro UV	10 V	Thermo Spectronic
Electrodo para OD y ORP	Unidades en mg/L y mV	HACH

2.2. Foto Fenton a escala laboratorio

Los experimentos a escala laboratorio se llevaron a cabo en un recipiente de 1 000 mL, al cual se le acoplo una lámpara de radiación UV en la parte superior y mientras la solución de fenol a 20 mg/L se mantuvo en agitación. El pH de la solución se ajustó a 3.0 durante todas las pruebas. Para el caso de las variables se manejaron 10 mg/L de Fe^{2+} y 100 mg/L de H_2O_2 . El proceso foto Fenton duro 120 min, tomando muestreos a los 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 y 120 min para el monitoreo de ORP y OD mediante los electrodos HACH.

2.3. Pruebas escala piloto preliminares con azul de metileno

Para la realización de las pruebas preliminares se prepararon 60 L de una solución de azul de metileno de 40 mg/L con agua de la planta piloto tratadora de aguas ubicada en el Laboratorio de investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) del Instituto Tecnológico de Toluca (ITT). Para la radiación UV se utilizó el equipo marca Aquafine. Para determinar la concentración de azul de metilo se preparó una curva de calibración en el espectrofotómetro UV, las mediciones se realizaron una longitud de onda de 660 nm. Para poder determinar la mejor relación entre Fe^{2+} y H_2O_2 se realizaron las siguientes pruebas en el laboratorio, en la tabla 11 se observa el diseño de experimento para las distintas concentraciones de Hierro y peróxido de hidrógeno para cada una de ellas. En cada una de las pruebas realizadas se monitoreo el ORP y OD.

Tabla 11. Distintas relaciones del hierro y peróxido de hidrógeno

$[\text{Fe}^{2+}]$ mg/L			$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mg/L		
10			100		
Concentración baja H_2O_2	Concentración media H_2O_2	Concentración alta H_2O_2	Concentración baja Fe^{2+}	Concentración media Fe^{2+}	Concentración alta Fe^{2+}
80	100	120	8	10	12

2.4. Foto Fenton escala piloto con fenol

Se prepararon 60 L de agua destilada, con 2 distintas concentraciones de fenol (20 y 80 mg/L). Para los reactivos hierro y peróxido de hidrógeno del proceso foto Fenton se emplearon 2 concentraciones: 8 y 12 mg/L; y 80 y 120 mg/L,

respectivamente. En todos los experimentos se ajustó el pH de 3.0 con ácido sulfúrico 1 N y se empleó un irradiador de UV.

2.5. Carbón orgánico total

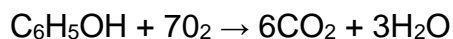
A partir de las muestras de la solución tratada a los 0, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 min, se realiza el proceso para la determinación del COT en cada etapa del proceso utilizando el kit HACH, en el cual la muestra se acidifica ligeramente para eliminar el carbono inorgánico. El kit cuenta con 2 viales sobrepuestos, en el vial externo, el carbono orgánico en la muestra se digiere con persulfato y ácido para formar dióxido de carbono. Durante la digestión, el dióxido de carbono se difunde en un reactivo indicador de pH en la ampolla interna. La adsorción del dióxido de carbono en el indicador forma ácido carbónico. El ácido carbónico cambia el pH de la solución indicadora que, a su vez, cambia el color. La cantidad de cambio de color está relacionada con la cantidad original de carbono presente en la muestra (HACH, 2014)

2.6. Determinación de la DQO teórica

La DQO teórica se determinó con base en la norma alemana Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (BMU & Safety Germany, 2004 – AbwV). En esta normativa se indica si el COT se usa como un parámetro analítico para calcular la DQO, se requiere un factor de conversión. El AbwV especifica el factor 4. Un factor teórico se deriva de las relaciones de reacción entre Carbono y Oxígeno.

Como la DQO corresponde a la cantidad de oxígeno requerida, el consumo de Oxígeno corresponde al valor de DQO:C representa el valor de la COT.

Dado que las concentraciones de DQO o COT deben expresarse en términos de masa, las masas molares de los dos reactantes se utilizan aquí para la conversión. En este caso, la oxidación del fenol se produce de la siguiente manera:



6 carbonos reaccionan con 7 moléculas de oxígeno molecular. Este es el cálculo:

$$\text{Para C: } 1\,000 \text{ mg/L} / 72\,000 \text{ mg/mol} = 13.889 \text{ mmol/L}$$

$$\text{Para O}_2: 1\,000 \text{ mg/L} / 224\,000 \text{ mg/mol} = 4.46 \text{ mmol/L}$$

$$13.889 \text{ mmol/L} / 4.46 \text{ g/mol} = 3.11$$

La conversión de COT a DQO será en base a la ecuación:

$$\text{DQO} = \text{COT} * 3.11$$

Por otro lado, Dubber y Gray (2010), determinaron una ecuación con base en la regresión lineal de los datos obtenidos de COT y DQO de 11 plantas tratadoras de agua, con los cuales, podían determinar una DQO teórica con la ecuación:

Ecuación de regresión:

$$\text{DQO} = 2.99 * \text{COT} + 7.22$$

Para obtener mejor comparación de resultados, se utilizaron las 2 ecuaciones con la obtenida en el actual trabajo.

2.7. Determinación de peróxido de hidrógeno residual

Durante la realización del experimento, se determinó la concentración residual de H_2O_2 en función del peroxovanadio, formado por la reacción de H_2O_2 y NH_4VO_3 a una longitud de onda máxima de 450 nm de luz UV-Vis (Nogueira *et al.*, 2005). Se preparó una curva de calibración en el espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 450 nm.

2.8. Oxígeno disuelto y ORP

Durante todas las pruebas, se determinó el oxígeno disuelto mediante un electrodo de oxígeno disuelto luminiscente (HACH-LDO101) y el potencial de

óxido-reducción utilizando un electrodo de potencial de óxido-reducción (ORP/Redox MTC101) combinado con implementados al equipo HQ 440d para el monitoreo de las variaciones en OD y ORP durante las degradaciones.

2.9. Diseño experimental del proceso de degradación por foto Fenton a escala piloto en fenol

Con base en la literatura (véase tabla 8), se observó que la mejor relación de las concentraciones iniciales de iones ferrosos (Fe^{2+}) y H_2O_2 en el proceso foto Fenton es 1:10 (10 y 100 mg/L, respectivamente), por lo tanto, se decidió realizar el estudio a concentraciones bajas y altas, bajo esta misma condición de relación y la interacción de estas. Los efectos de estos parámetros en la eliminación del contaminante objetivo y la concentración de este se evaluaron utilizando un diseño experimental multivariado como se muestra en la tabla 12, con el cual se esperaba obtener resultados representativos que demuestren las condiciones óptimas. Se implementó una relación máxima de 1.2:12 de hierro y peróxido de hidrógeno (12 y 120 mg/L, respectivamente) debido a que el proceso de oxidación lleva a un aumento en la concentración de radicales hidroxilos hasta una cierta concentración cuando la proporción de peróxido de hidrógeno aumenta, comienza a reaccionar con los radicales hidroxilo, actuando como un eliminador de radicales libres (Aljuboury *et al.*, 2017) y se implementó una relación mínima de 0.8:8 de hierro y peróxido de hidrógeno (8 y 80 mg/L, respectivamente) debido a que se debe tomar en cuenta el uso mínimo de reactivo en la reacción, para que vislumbrar el costo beneficio.

Tabla 12. Diseño de experimento

Condición	Parámetro			
	H_2O_2	Fe^{2+}	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]$	Tiempo (min)
1	80	8	20	30, 60, 90, 120
2	80	12	20	30, 60, 90, 121
3	120	8	20	30, 60, 90, 122
4	120	12	20	30, 60, 90, 123
5	80	8	80	30, 60, 90, 124
6	80	12	80	30, 60, 90, 125
7	120	8	80	30, 60, 90, 126
8	120	12	80	30, 60, 90, 127

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ORP y OD en pruebas de laboratorio

En la figura 6 se muestra el comportamiento del ORP y OD en la reacción foto Fenton a escala laboratorio. Se puede observar que el comportamiento es inverso, al momento en el que el valor de ORP sube, denotando la liberación de electrones y, por lo tanto, la presencia de reacciones de oxidación; el comportamiento del OD disminuye, indicando la existencia de reacciones de oxidación en el medio.

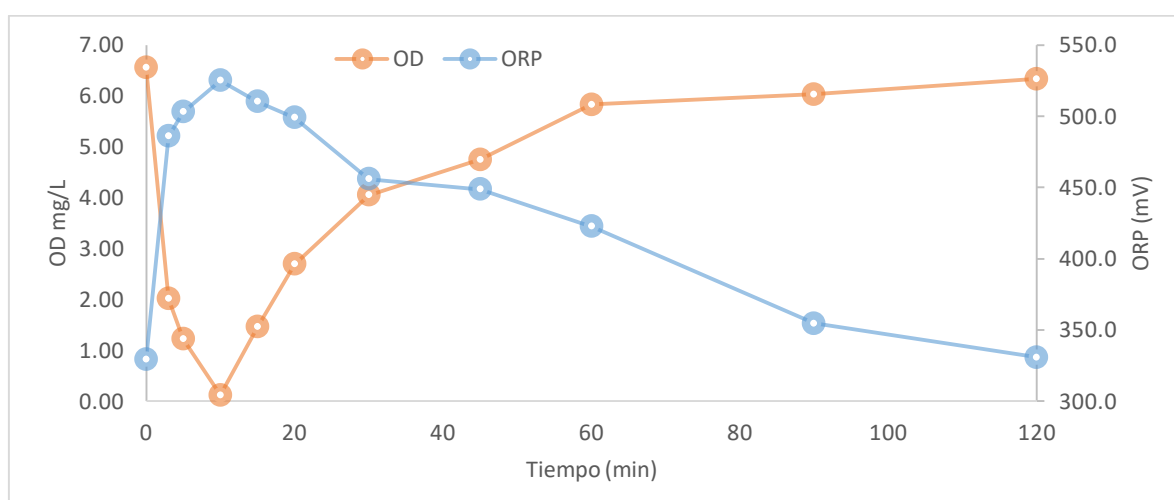


Figura 6. Resultados del ORP y OD en pruebas de laboratorio en la degradación de fenol por el proceso foto Fenton.

De igual manera, se observa que el ORP alcanza el valor máximo al mismo tiempo que el OD alcanza el punto más bajo, esto quiere decir que, a partir del minuto 10 la reacción llega al punto máximo de oxidación debido a la generación de oxidante fuerte de radicales hidroxilos (Ruey Fang *et al.*, 2013), y a partir de ahí, el ORP disminuye y el OD aumenta lo que indica que debería agregarse más H_2O_2 para que la reacción siga generando especies oxidantes (Teodosiu *et al.*, 2018).

Esta prueba indica que la relación 1:10 de hierro y peróxido de hidrógeno genera radicales hidroxilos de manera adecuada.

3.2. Pruebas escala piloto preliminares con azul de metileno

Con base en las pruebas realizadas en el laboratorio para la degradación de fenol mediante el proceso foto Fenton, se determinó que la mejor relación entre Fe^{2+} y el H_2O_2 es de 1:8 y 1:10. Para poder determinar la mejor relación a escala piloto se realizaron pruebas con el azul de metileno. En la figura 7 se observa la disminución de la concentración de azul de metileno durante los 120 min de la reacción foto Fenton a las distintas relaciones de Fe^{2+} y el H_2O_2 1:8, 1:10 y 1:12 (10:80, 10:100 y 10:120 mg/L, respectivamente), siendo notoria la degradación del colorante en estudio a mayor cantidad de peróxido de hidrógeno; esto indica una correcta relación entre Fe^{2+} y el H_2O_2 (1:10) para la formación de radicales libres. Con lo anterior, se puede apreciar que la degradación del colorante corresponde a la mineralización de la materia orgánica disponible en la solución.

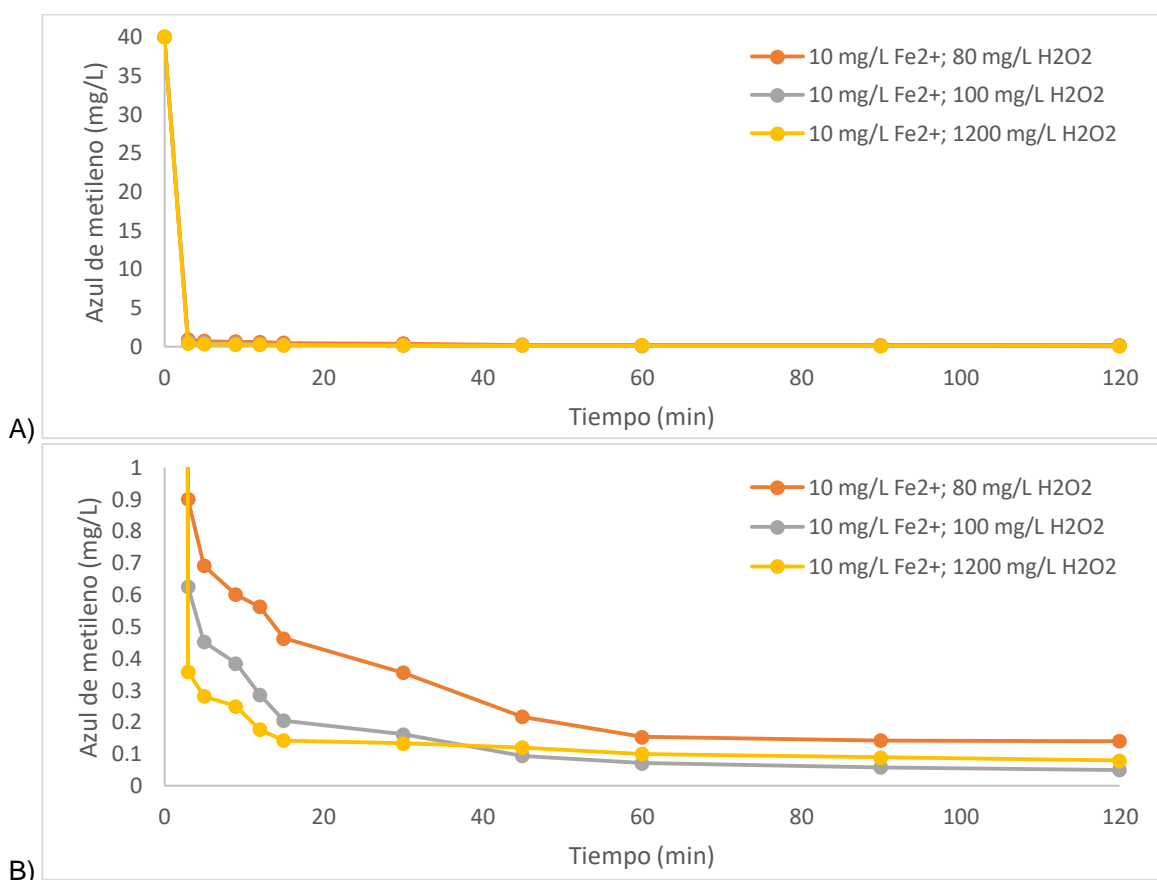


Figura 7. Concentración de azul de metileno en las distintas relaciones de hierro y peróxido de hidrógeno (1:8, 1:10 y 1:12) en condiciones de: 40 mg/L de azul de metileno y pH de 3.00. En la Figura A se encuentra a escala normal, en la figura B se le coloca un acercamiento para poder observar la diferencia entre ellas.

3.3. ORP y OD en pruebas a escala piloto preliminares con azul de metileno

A continuación, se observan los resultados obtenidos del ORP y OD en las pruebas preliminares a escala piloto con azul de metileno con distintas relaciones de hierro y peróxido de hidrógeno.

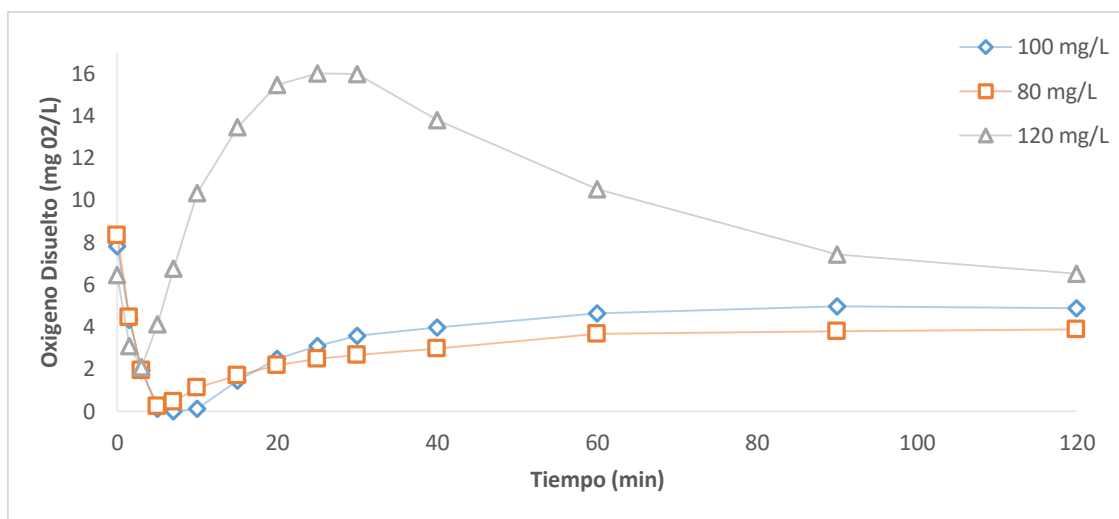
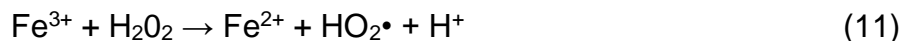


Figura 8. Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto. Determinación de OD a concentraciones de hierro de 10 mg/L y de peróxido de hidrógeno 80, 100 y 120 mg/L.

En la figura 8, se observa el comportamiento del oxígeno disuelto en el experimento con concentración fija de Fe^{2+} (10 mg/L) y las 3 concentraciones de peróxido de hidrógeno, se puede apreciar que en concentraciones de 80 y 100 mg/L de peróxido, el OD desciende a cero durante los primeros 10 minutos, esto debido a que en la primera etapa del proceso las reacciones del radical hidroxilo con compuestos orgánicos generan carbonos radicales centrados que reaccionan con el oxígeno (reacción 7), (Prieto *et al.*, 2010), posteriormente, el OD asciende sin regresar a los niveles normales durante el resto de la reacción, lo que demuestra la inclusión activa de oxígeno disuelto en el mecanismo de reacción, debido al eficaz aprovechamiento del peróxido de hidrógeno para la mineralización de la materia orgánica. En el caso de la concentración alta (120 mg/L) de peróxido, a pesar de que los niveles de OD descienden al principio de la reacción, no logran permanecer bajos y aumentan a niveles por encima de los iniciales, debido a que el radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$) generado a partir de las reacciones 2 y 11 dadas por el exceso de H_2O_2 , genera el

anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (reacción 12), el cual, al interactuar con el ion férrico y el exceso de peróxido de hidrógeno, generando O_2 (reacción 13 y 14).



En la figura 9 se observa el comportamiento del OD en el experimento con las 3 concentraciones de Fe^{2+} (8, 10 y 12 mg/L), se puede apreciar que las concentraciones de 8 y 12 mg/L muestran un comportamiento similar al de experimento anterior con concentración de 120 mg/L de peróxido de hidrógeno, debido a la reacción 14 (Miralles Cuevas *et al.*, 2014).

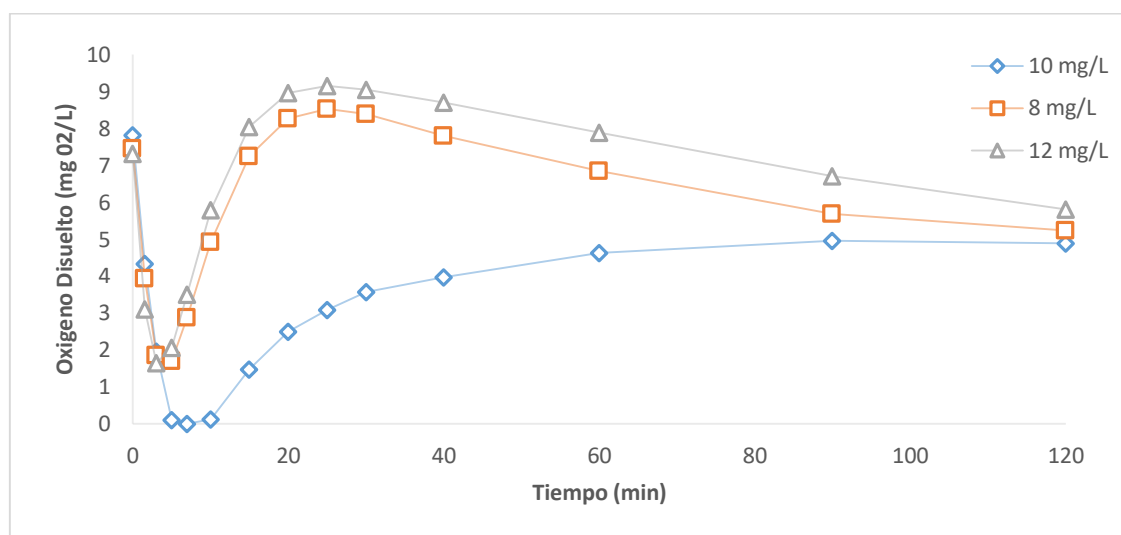


Figura 9. Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto. Determinación de OD a concentraciones de peróxido de hidrógeno de 100 mg/L y de hierro 8, 10 y 12 mg/L.

En la figura 10, se observa el comportamiento del ORP en el experimento con 3 concentraciones de peróxido de hidrógeno (80, 100 y 120 mg/L) y concentraciones fijas de Fe^{2+} (10 mg/L), bajo las 3 condiciones el comportamiento es similar, existe un aumento en el ORP, lo que denota la presencia de oxidación en la solución durante los primeros 10 minutos y posteriormente desciende, sin embargo, nunca

llega a ser negativo, este descenso se debe en parte a la formación de complejos de hidróxidos férricos que reducen la oxidación (Wu & Wang, 2012). En presencia de concentraciones mayores de peróxido de hidrógeno puede llegar a atrasar el descenso del ORP. He *et al.*, (2009) demostró que el segundo punto de inflexión del ORP en la reacción foto Fenton indica el final de oxidación, debido a que existen especies oxidantes en el sistema entre el primer y el segundo punto, por lo tanto, se puede observar que en concentraciones de 80 y 100 mg/L de peróxido el final de la oxidación se dio a partir de los 90 minutos y en concentraciones de 120 mg/L rebasa los 120 minutos, debido a que existe un mayor número de especies oxidantes.

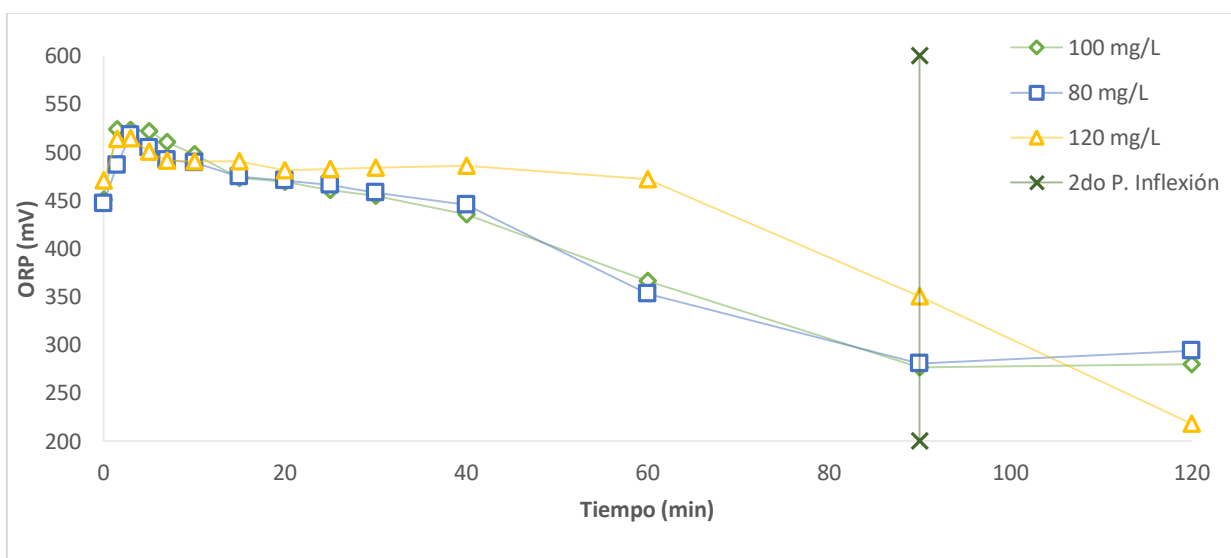


Figura 10. Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto. Determinación de ORP a concentraciones de hierro de 10 mg/L y de peróxido de hidrógeno a 80, 100 y 120 mg/L.

En la figura 11 se muestra el comportamiento del ORP en el experimento con 3 concentraciones de Fe^{2+} (8, 10 y 12 mg/L) y concentración fija de peróxido de hidrógeno (100 mg/L), se observa que se están llevando a cabo reacciones de oxidación dentro de los primeros 10 minutos de reacción y posteriormente desciende debido a la presencia de complejos de hidróxidos férricos. Se puede observar también que el final de la reacción a concentraciones de 8 y 12 mg/L de hierro ocurre a los 60 minutos, debido a que en bajas concentraciones de hierro no

se logran generar suficientes especies oxidantes y en condiciones altas por la presencia excesiva de Fe^{2+} y la interacción que tiene con el radical hidroxilo, (reacción 15), (Baba *et al.*, 2015).

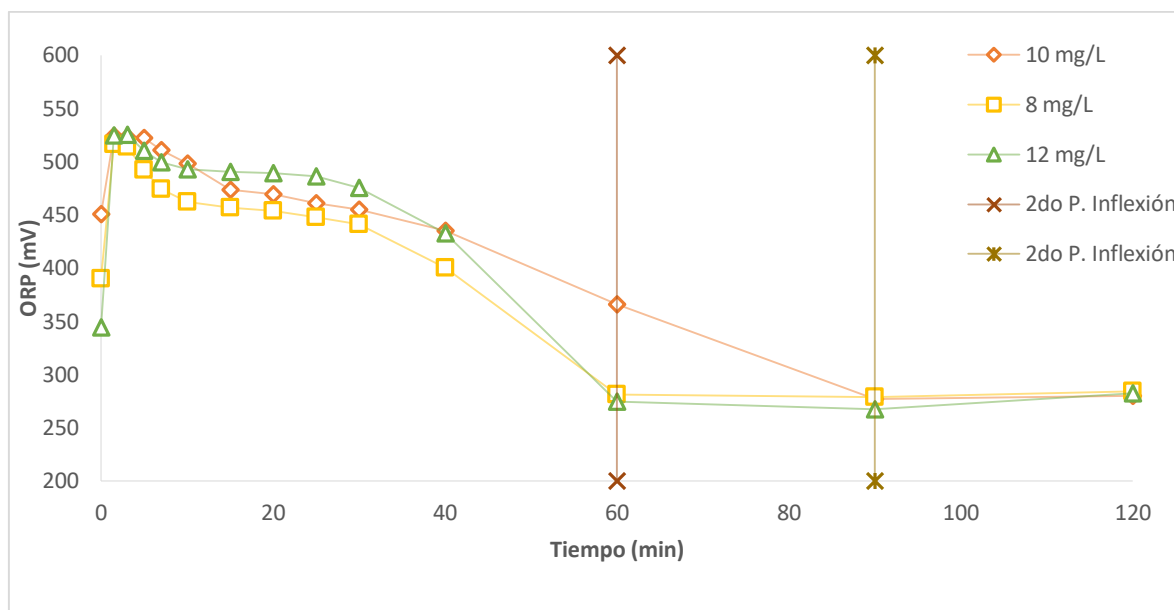


Figura 11. Pruebas en azul de metileno del proceso foto Fenton a escala piloto. Determinación de ORP a concentraciones de peróxido de hidrógeno de 100 mg/L y de Fe^{2+} de 8, 10 y 12 mg/L.

3.4. Relación entre el peróxido residual y el oxígeno disuelto

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del peróxido residual y el OD bajo condiciones preliminares (60 L, 40 mg/L de azul de metileno, pH 3.0, 10 mg/L de hierro y 100 mg/L de H_2O_2).

En la figura 12 se pueden ver los resultados en distintos tiempos de muestreo y monitoreo de la reacción foto Fenton, se observa que la cantidad de peróxido residual disminuye al transcurrir el tiempo de la reacción debido a la generación de radicales hidroxilo (reacción 6) (Fischbacher *et al.*, 2017), los cuales interactúan con la materia orgánica presente en la solución generando carbono radicales centrados ($\text{R}\cdot$) (reacción 16), los cuales interactúan con el oxígeno disuelto, por lo tanto, un eficaz aprovechamiento del peróxido de hidrógeno está relacionado en la

disminución del oxígeno disuelto (Vorontsov, 2018). Prieto *et al.*, (2010) demostraron que la inclusión activa de oxígeno disuelto en el mecanismo de reacción se da al principio de la reacción foto Fenton, donde la tasa de mineralización es muy rápida, la DQO disminuye rápidamente, el peróxido de hidrógeno se consume de manera eficiente y la concentración del oxígeno disuelto disminuye drásticamente.

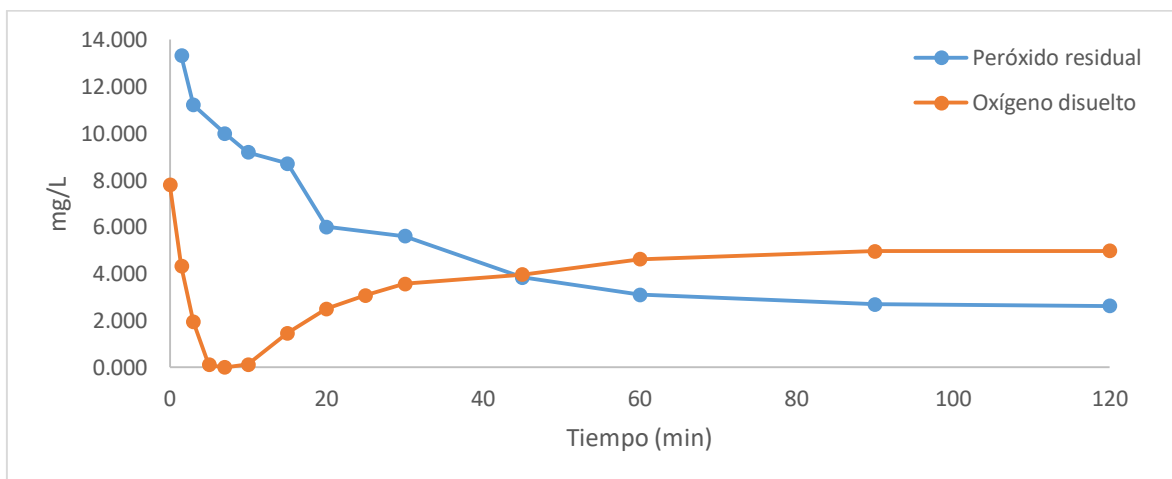


Figura 12.- Relación entre el peróxido residual y el oxígeno disuelto durante la reacción foto Fenton en pruebas preliminares con azul de metileno (20 mg/L), hierro (10 mg/L) y peróxido de hidrógeno (100 mg/L).

Con base en los resultados se observa que el oxígeno disuelto y la cantidad de peróxido residual durante todo el proceso Fenton llegan al equilibrio a partir de los 60 min.

3.5. Foto Fenton escala piloto con fenol

En las pruebas preliminares se determinó que la mejor relación de Fe^{2+} y H_2O_2 es de 1:10. Por lo tanto, se manejaron concentraciones de 8 y 12 mg/L para Fe^{2+} y de 80 y 120 mg/L para peróxido de hidrogeno, y la interacción entre ellas 8:120 y 12:80, también se establecen 2 concentraciones para fenol (20 y 80 mg/L) y como se presentaron en la tabla 12.

En la figura 13, se observa el comportamiento del COT en los experimentos con concentraciones de fenol de 20 mg/L y las distintas interacciones de concentración del H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y de Fe²⁺ (8 y 12 mg/L); la concentración del COT a lo largo de la reacción decrece debido a la correcta mineralización del fenol por los radicales hidroxilo; También se puede observar que a partir de los 60 minutos alcanzando el equilibrio, es decir, que a partir este punto no existe un cambio aparente en las condiciones por lo que en la reacción foto Fenton en este tiempo se detiene la generación de especies oxidantes. También se puede apreciar que las concentraciones altas de Fe²⁺ (12 mg/L), generan mayor cantidad de especies oxidantes, manteniendo la concentración de COT por debajo en comparación de los experimentos que contienen concentraciones bajas de Fe²⁺ de los 30 a los 60 min a partir de que comienza la reacción.

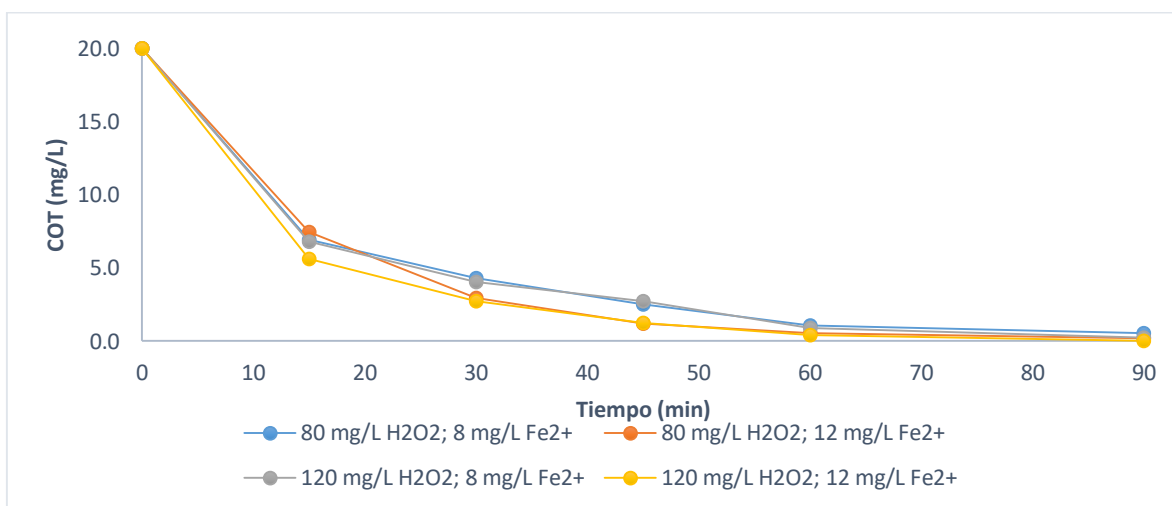


Figura 13. Comportamiento del carbón orgánico total bajo distintas interacciones de las concentraciones de H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y Fe²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción.

En la figura 14 se observa que en los experimentos con concentraciones altas de peróxido de hidrógeno presentan una cantidad menor de COT a partir de los 45 min, con respecto a los que tiene concentración baja, esto podría deberse a que el peróxido de hidrógeno además generar de manera adecuada la cantidad de especies oxidantes podría estar generando radicales hidroxilos como se muestra en la reacción 10. De igual forma, se puede observar que para las pruebas con concentración de peróxido de hidrógeno bajo llegan a una degradación del COT no

menor a 25 mg/L, debido a la poca generación de especies oxidantes versus la cantidad de materia orgánica presente, por otro lado, en los experimentos cuya concentración de peróxido de hidrógeno es alta, las concentraciones del COT disminuyen por debajo de 15 mg/L, esto se puede asociar a la generación de suficientes especies oxidantes con relación a la cantidad de materia orgánica.

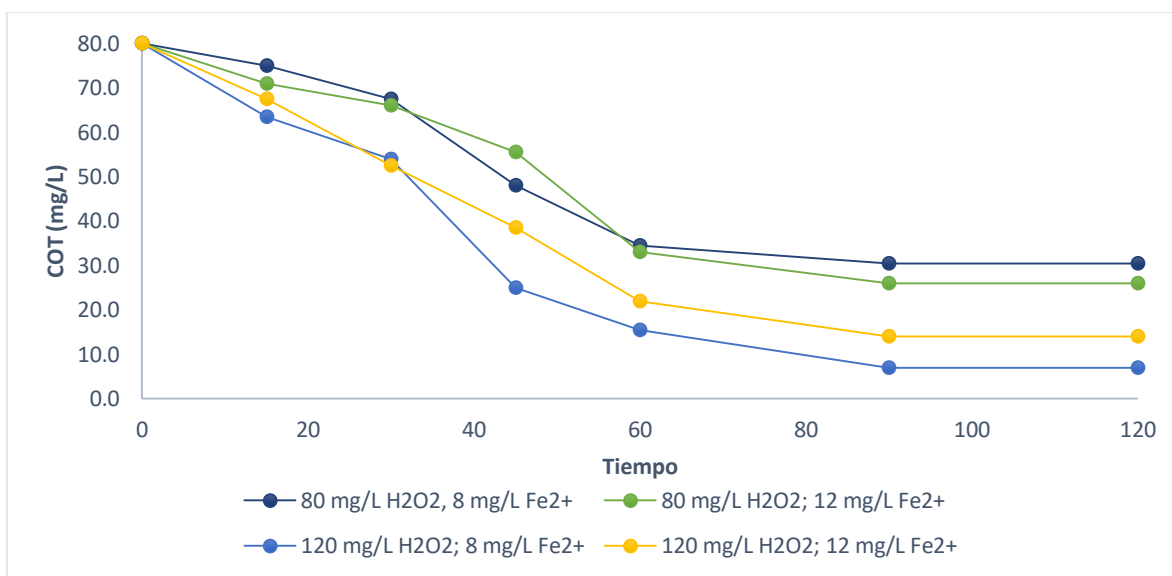


Figura 14. Comportamiento del carbón orgánico total bajo distintas interacciones de las concentraciones de H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y Fe²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción.

A continuación, en la figura 15 se presentan las gráficas de los resultados de las mediciones de OD, con concentraciones de fenol de 20 mg/L y las distintas interacciones de concentración del H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y de Fe²⁺ (8 y 12 mg/L); se observa que la concentración de oxígeno disuelto en las reacciones disminuye en los primeros 5 minutos lo que denota la inclusión activa de oxígeno disuelto en el mecanismo de reacción donde los radicales hidroxilo reaccionan con compuestos orgánicos generando carbonos radicales centrados, los cuales reaccionan con el oxígeno (reacción 11) (Prieto *et al.*, 2010), a pesar de que los niveles de OD descienden al principio de la reacción, no logran permanecer bajos y aumentan, esto debido a que el radical hidroperóxido (HO₂·) generado a partir de la reacción 17, genera el anión superóxido (O₂⁻) (reacción 13) el cual, al interactuar con el ion

férrico y el peróxido de hidrógeno generan O_2 (reacción 14 y 15) (Papoutsakis *et al.*, 2015).

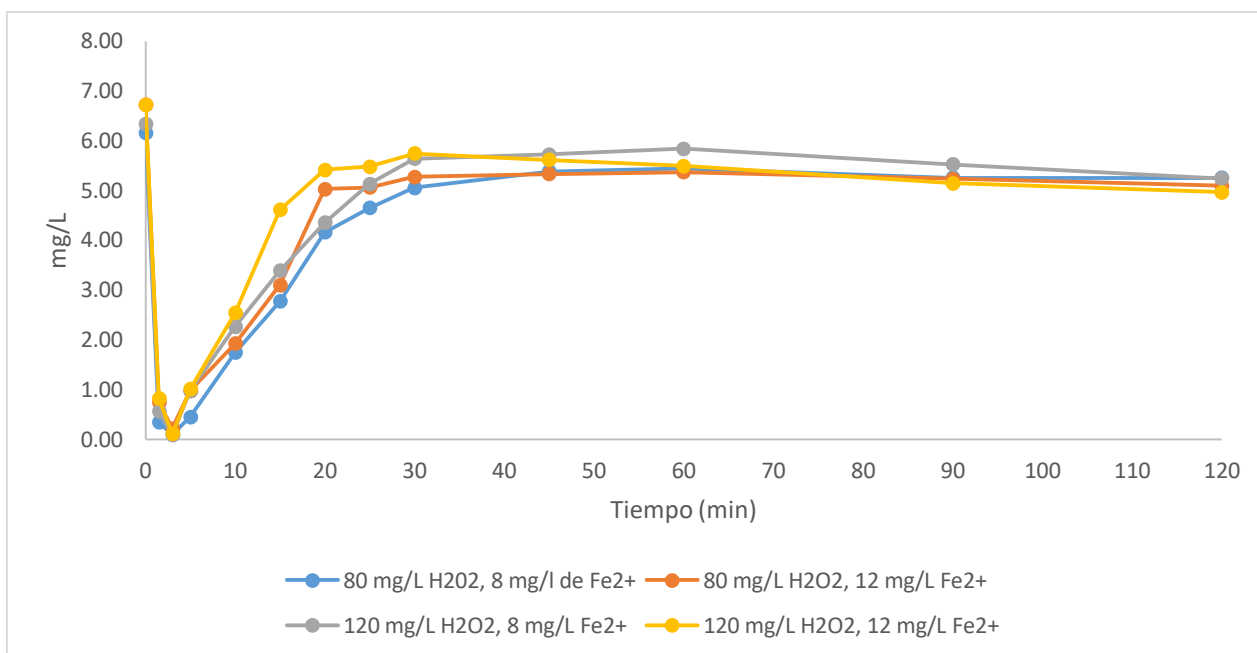
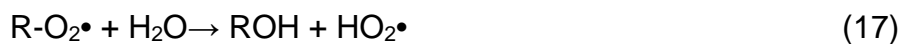


Figura 15. Comportamiento del oxígeno disuelto bajo distintas interacciones de las concentraciones de H_2O_2 (80 y 120 mg/L) y Fe^{2+} (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción.

Se puede observar que la condición con concentraciones de 12 y 120 mg/L de Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno, respectivamente, tiene la mayor inclusión del OD al principio de la reacción, sin embargo, es en la condición que se estabiliza rápidamente debido a que la generación de especies oxidante por la mayor concentración de reactivos es alta y, por lo tanto, estas mismas especies reaccionan con los reactivos que las generan, disminuyendo el tiempo de generación. Por otro lado, la condición con concentraciones de 8 y 80 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente, mantiene por mayor tiempo estas especies oxidantes.

En la figura 16 se observa el comportamiento del OD en los experimentos con concentraciones de fenol de 80 mg/L y las distintas interacciones de concentración del H_2O_2 (80 y 120 mg/L) y de Fe^{2+} (8 y 12 mg/L); donde presenta un comportamiento similar a los experimentos realizados a concentraciones de 20 mg/L

de fenol, sin embargo, el tiempo en el que alcanza a estabilizarse es a los 20 minutos, por otro lado, a concentraciones de 120 y 12 mg/L de H_2O_2 y Fe^{2+} , respectivamente, la concentración mínima de OD que se obtuvo fue de 2 mg/L es puede ser debido a que las concentraciones adicionales de peróxido de hidrógeno disminuye la eficiencia del proceso foto Fenton, principalmente a través de (i) la auto descomposición del peróxido de hidrógeno (reacción 18) que no es productiva, y (ii) la captación de los radicales hidroxilo por el peróxido de hidrógeno produciendo $HO_2\bullet$ que es menos reactivos (reacción 2) y en reacción subsecuente con radicales hidroxilo, subvierte la velocidad de reacción (reacción 19) (Rahim *et al.*, 2015). Aunado a esto, en las concentraciones de 80 y 8 mg/L de H_2O_2 y Fe^{2+} , respectivamente, la concentración mínima de OD fue de 1 mg/L, lo que indica que no hubo la generación de suficientes radicales hidroxilo para la inclusión activa de oxígeno disuelto a través de los mecanismo de reacción (Prieto Rodríguez *et al.*, 2010). La condición de 8 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente, es la que mantiene la mayor inclusión activa del OD, esto indica una adecuada generación de especies oxidantes con respecto a la cantidad de materia orgánica presente.

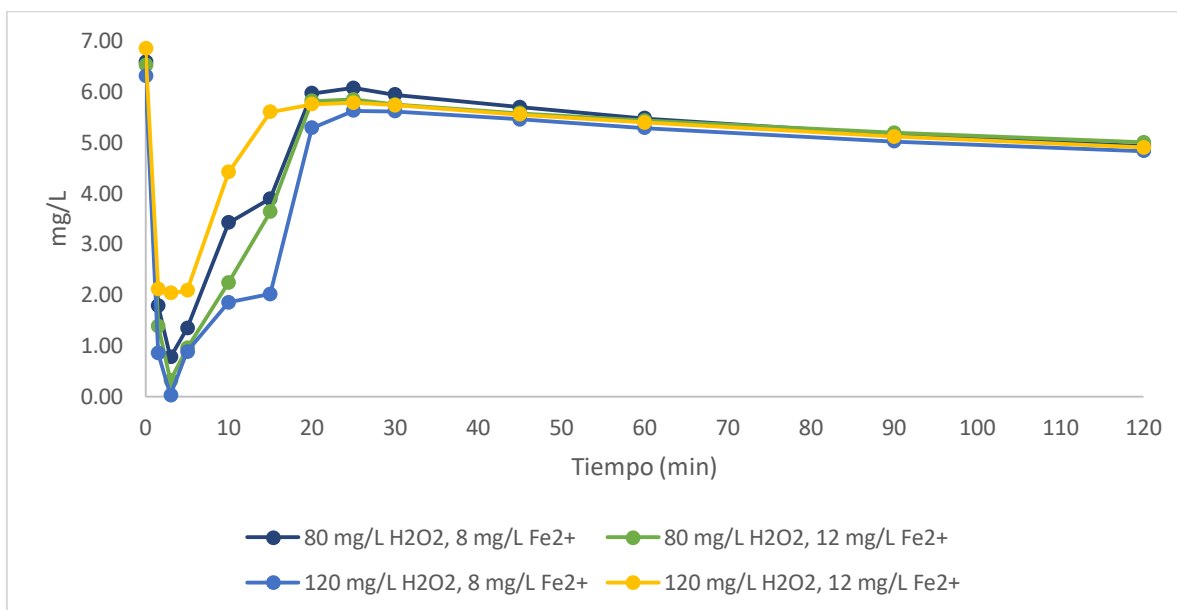


Figura 16.- Comportamiento del oxígeno disuelto bajo distintas interacciones de las concentraciones de H_2O_2 (80 y 120 mg/L) y Fe^{2+} (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción.



En la figura 17, se observa el comportamiento del ORP en los experimentos con concentraciones de fenol de 20 mg/L y las distintas interacciones de concentración del H_2O_2 (80 y 120 mg/L) y de Fe^{2+} (8 y 12 mg/L). Bajo las cuatro condiciones, existe un incremento del ORP al empezar la reacción, lo que denota la presencia de reacciones de oxidación en la solución, con mayor preponderancia durante los primeros 5 minutos y posteriormente desciende, sin embargo, nunca llega a ser negativo, este descenso se debe en parte a la formación de complejos de hidróxidos férricos que reduce la oxidación (Wu & Wang, 2012); mientras el valor máximo para el ORP indica que es el punto donde existe la mayor cantidad de especies oxidantes en el sistema (He *et al.*, 2009), siendo para las cuatro distintas condiciones experimentales a los 5 min, lo que concuerda con la disminución del OD en el mismo tiempo. También se puede tomar como segundo punto de inflexión los 60 minutos. Se observa que la condición que manejan las concentraciones de 12 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente, es la que permanece por encima de su valor de origen, debido a la efectividad de sus reactivos para generar especies oxidantes, disminuyendo la formación de complejos de hidróxidos férricos debido a la efectiva reacción entre especies oxidantes y materia orgánica.

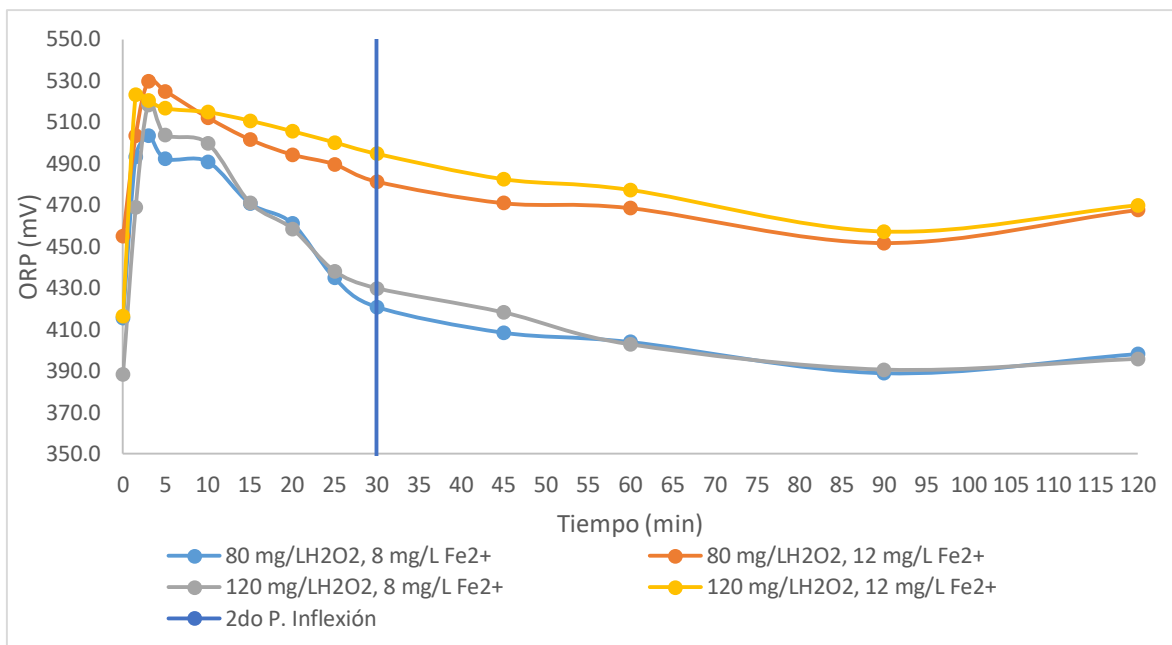


Figura 17.- Comportamiento del potencial óxido-reducción bajo distintas interacciones de las concentraciones de H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y Fe²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción.

En la figura 18 se observa el comportamiento del ORP en los experimentos con concentraciones de fenol de 80 mg/L y las distintas interacciones de concentración del H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y de Fe²⁺ (8 y 12 mg/L); donde el ORP presenta una disminución más notable debido a la preponderancia de la materia orgánica y la formación de complejos de hidróxidos férricos dado que una mayor presencia de carbonos radicales desencadena una serie de reacciones (reacciones 6, 7, 8 y 10) que propician la generación de complejos de hidróxidos férricos (reacción 16). En las cuatro condiciones el segundo punto de inflexión es a los 30 min. Se observa que la condición con concentraciones de 8 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente, cuenta con el máximo más alto de ORP, lo que indica que tiene la mayor generación de especies oxidantes que reaccionan con la materia orgánica presente, a diferencia de la condición con concentraciones de 12 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrogeno, respectivamente, la cual alcanza el máximo más bajo

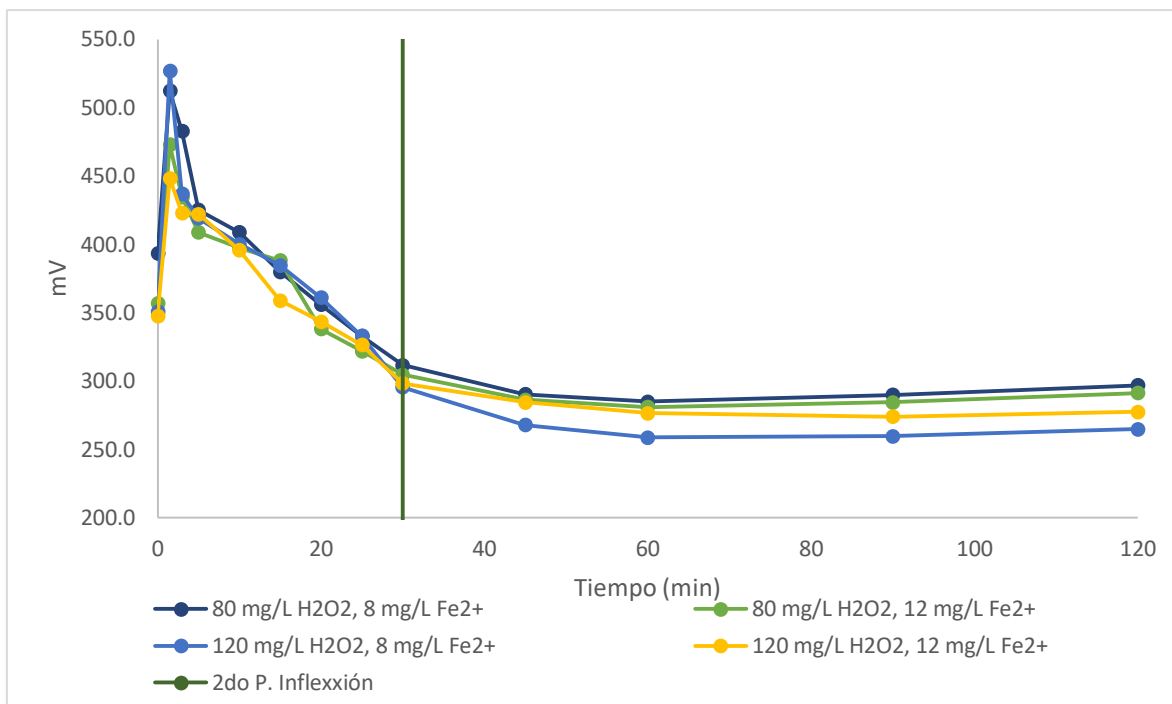


Figura 18.- Comportamiento del potencial de óxido-reducción bajo distintas interacciones de las concentraciones de H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y Fe²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción.

En base a los resultados obtenidos en la figura 19, las condiciones en las que el OD que logro obtener los valores más bajos de concentración es la misma condición en el que se logró la mayor degradación del COT de acuerdo con la figura 3.7, siendo esta condición 12 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente. En la figura 4.3 se observa, que durante los 15 primeros minutos de la reacción la concentración de OD disminuye a casi cero, a su vez, la concentración de COT disminuyo drásticamente de 20 mg/L a 5.6 mg/L, lo que indica que se está llevando a cabo una oxidación correcta. Posteriormente, la concentración de COT sigue disminuyendo debido a las especies oxidantes generadas al principio de la reacción.

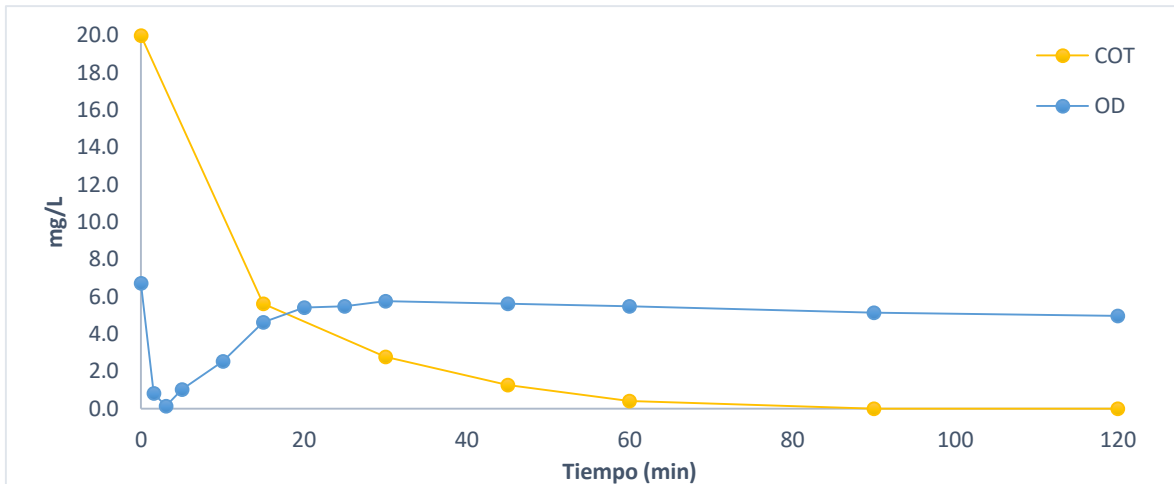


Figura 19.- Relación entre el COT y el OD obtenido en condiciones de 120 mg/L de H₂O₂ y 12 mg/L de Fe²⁺ con la mejor cantidad de COT degradada de 20 mg/L de fenol.

En base a los resultados obtenidos en la figura 20, las condiciones en las que el ORP que logro obtener los valores más altos es la misma condición en el que se logró la mayor degradación del COT de acuerdo con la figura 3.7, siendo esta condición 12 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente. En la figura 4.4 se observa que la mayor degradación del COT empata con el punto máximo de ORP de los experimentos a concentración de 20 mg/L de fenol, a su vez, por lo tanto, esto nos señala que existe relación entre el monitoreo del ORP y los resultados de degradación del COT.

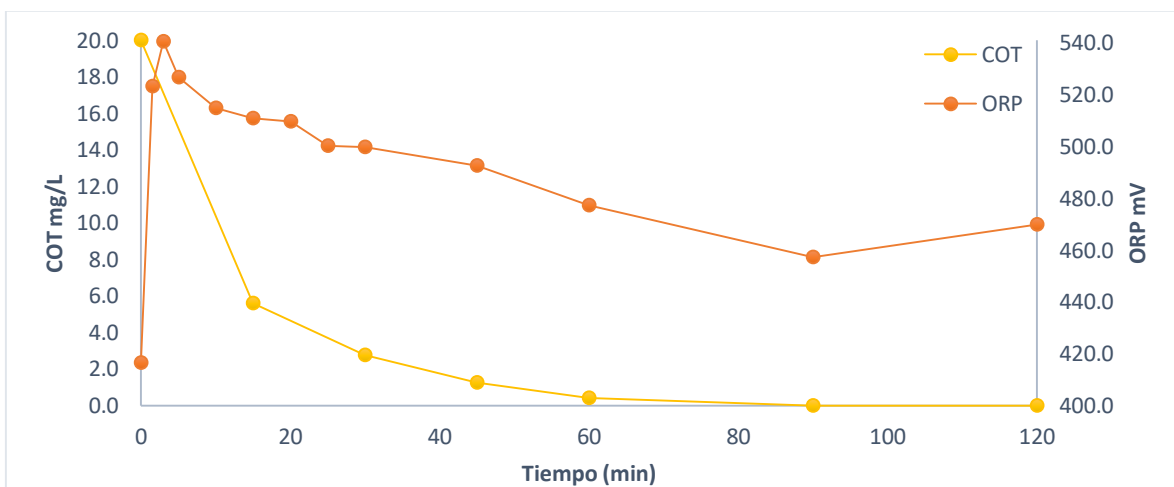


Figura 20.- Relación entre el COT y el ORP obtenido en condiciones de 120 mg/L de H₂O₂ y 12 mg/L de Fe²⁺ con la mejor cantidad de COT degradada de 80 mg/L de fenol.

Con base a los resultados obtenidos en la figura 19, las condiciones en las que el OD logro obtener concentraciones más bajas es la misma condición en el que se logró la mayor degradación del COT de acuerdo con la figura 17, siendo esta condición 8 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente. En la figura 21 se observa de igual forma que el experimento con la menor concentración de OD obtenida, concuerda con el que mayor degradación de COT obtuvo, indicando la relación de estas dos variables.

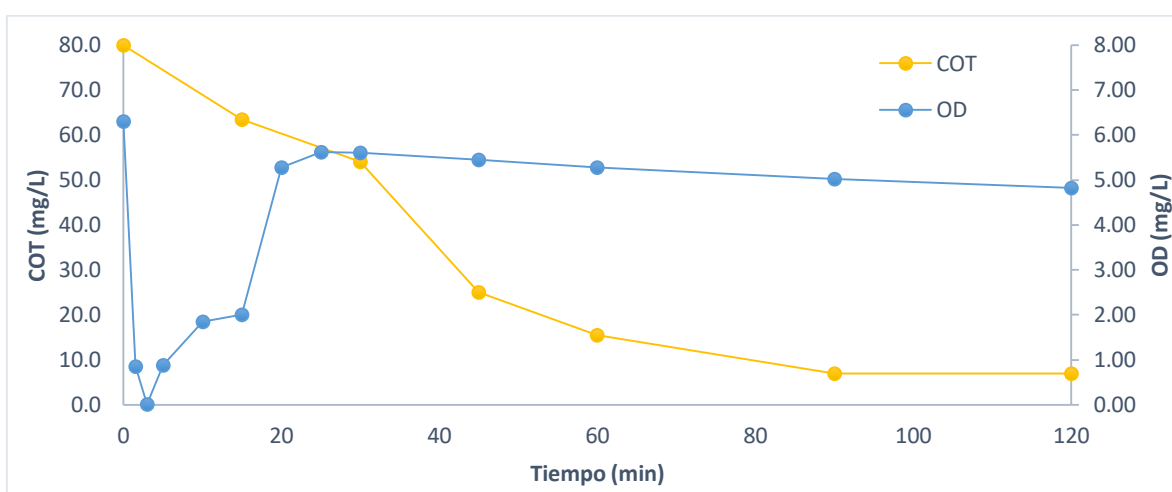


Figura 21.- Relación entre el COT y el OD obtenido en condiciones de 120 mg/L de H₂O₂ y 8 mg/L de Fe²⁺ con la mejor cantidad de COT degradada de 80 mg/L de fenol.

Con base a los resultados obtenidos en la figura 19, las condiciones en las que el ORP logro obtener los valores más altos es la misma condición en el que se logró la mayor degradación del COT de acuerdo con la figura 17, siendo esta condición 8 y 120 mg/L de hierro y peróxido de hidrógeno, respectivamente. En la figura 22 se observa que a partir del punto de inflexión del ORP las especies oxidantes, al contar con mayor cantidad de materia orgánica, siguen reaccionando como lo muestra la reacción 16, hasta los 120 min. De igual forma, este experimento tuvo el punto más alto de ORP, lo que denota que se llevaron a cabo la mayor cantidad de reacciones de oxidación dentro de los experimentos realizados con 80 mg/L de fenol, demostrando la correlación entre estas 2 variables.

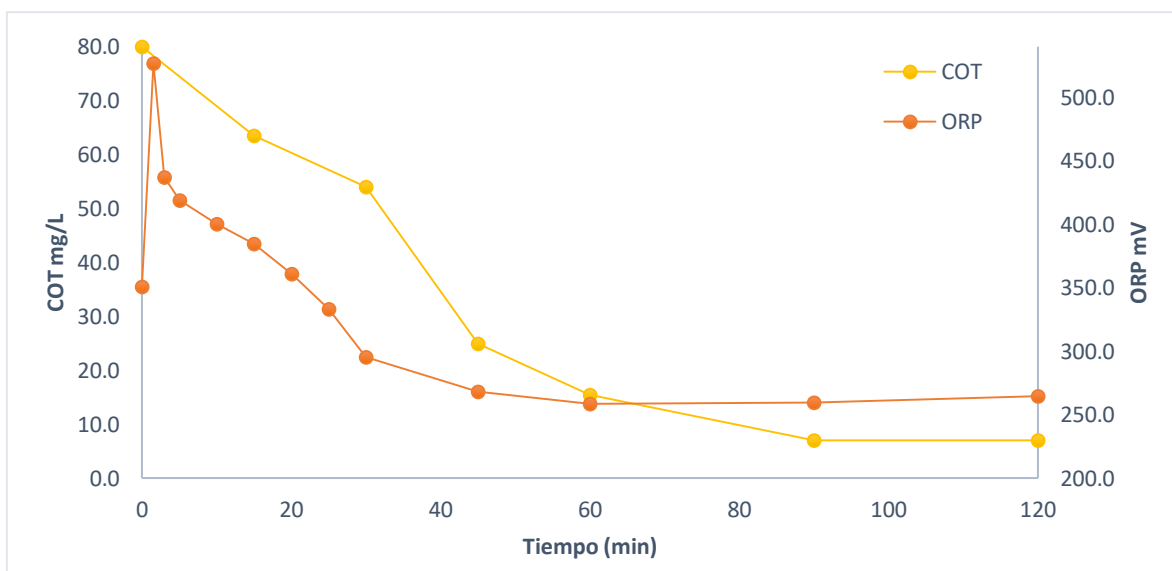


Figura 22.- Relación entre el COT y el ORP obtenido en condiciones de 120 mg/L de H_2O_2 y 8 mg/L de Fe^{2+} con la mejor cantidad de COT degradada de 80 mg/L de fenol.

3.6. Porcentaje de degradación

En base a los resultados obtenidos de los ensayos del proceso foto Fenton a escala piloto se determinó el porcentaje de mineralización del fenol bajo las distintas condiciones y en cada uno de los tiempos de muestreo, a continuación, se presenta en la figura 23 donde se observa el porcentaje de mineralización en los experimentos con concentraciones de fenol de 20 mg/L y las distintas interacciones de concentración del H_2O_2 (80 y 120 mg/L) y de Fe^{2+} (8 y 12 mg/L); donde se observa que en concentraciones de fenol a 20 mg/L, el hierro a 12 mg/L y el peróxido de hidrógeno a 120 mg/L se logra mineralizar la materia orgánica un 86% a los 30 minutos de haber comenzado, obteniendo bajo estas mismas condiciones a los 120 min minutos, un porcentaje de mineralización de 100.

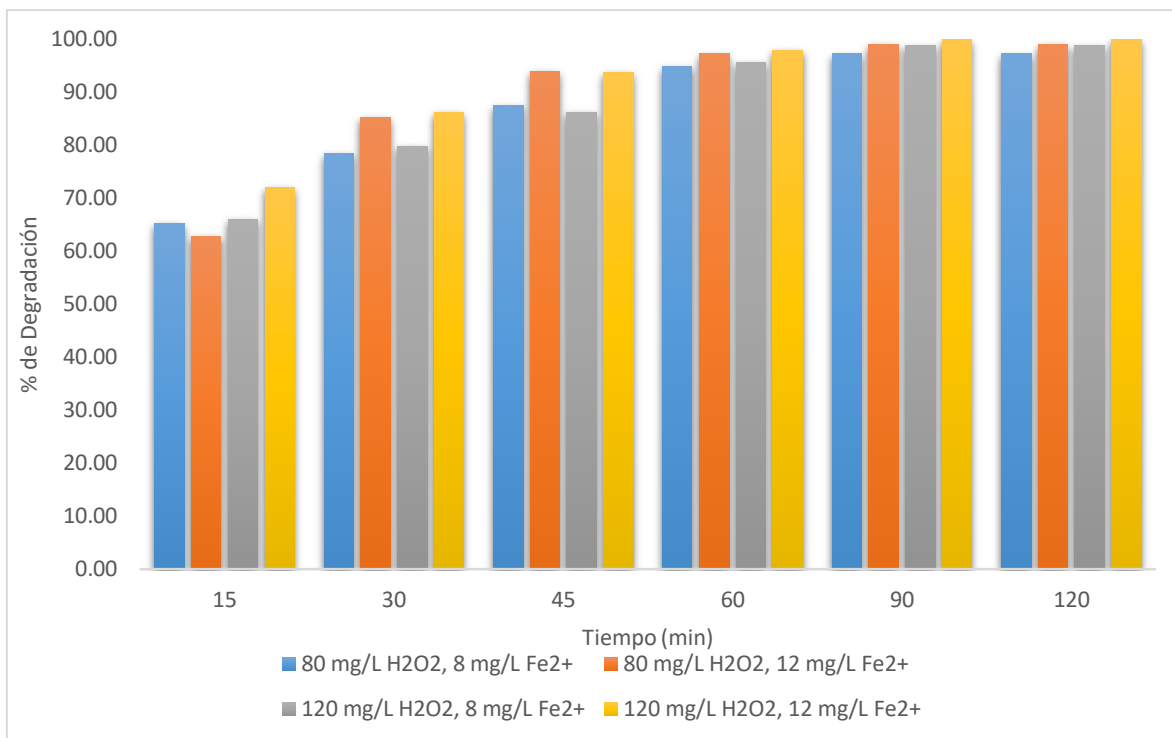


Figura 23. Porcentaje de mineralización bajo distintas interacciones de las concentraciones de H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y Fe²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (20 mg/L), durante 120 min de reacción.

En la figura 24 se observa el porcentaje de mineralización en los experimentos con concentraciones de fenol de 80 mg/L y las distintas interacciones de concentración del H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y de Fe²⁺ (8 y 12 mg/L); donde se observa que la relación que obtuvo mayor degradación de COT fue a concentraciones de hierro y peróxido de 8 y 120 mg/L, respectivamente, ya que logra alcanzar una degradación de la materia orgánica de hasta un 80% a los 60 minutos de haber empezado la reacción y hasta un 92% al concluir la reacción a los 120 min.

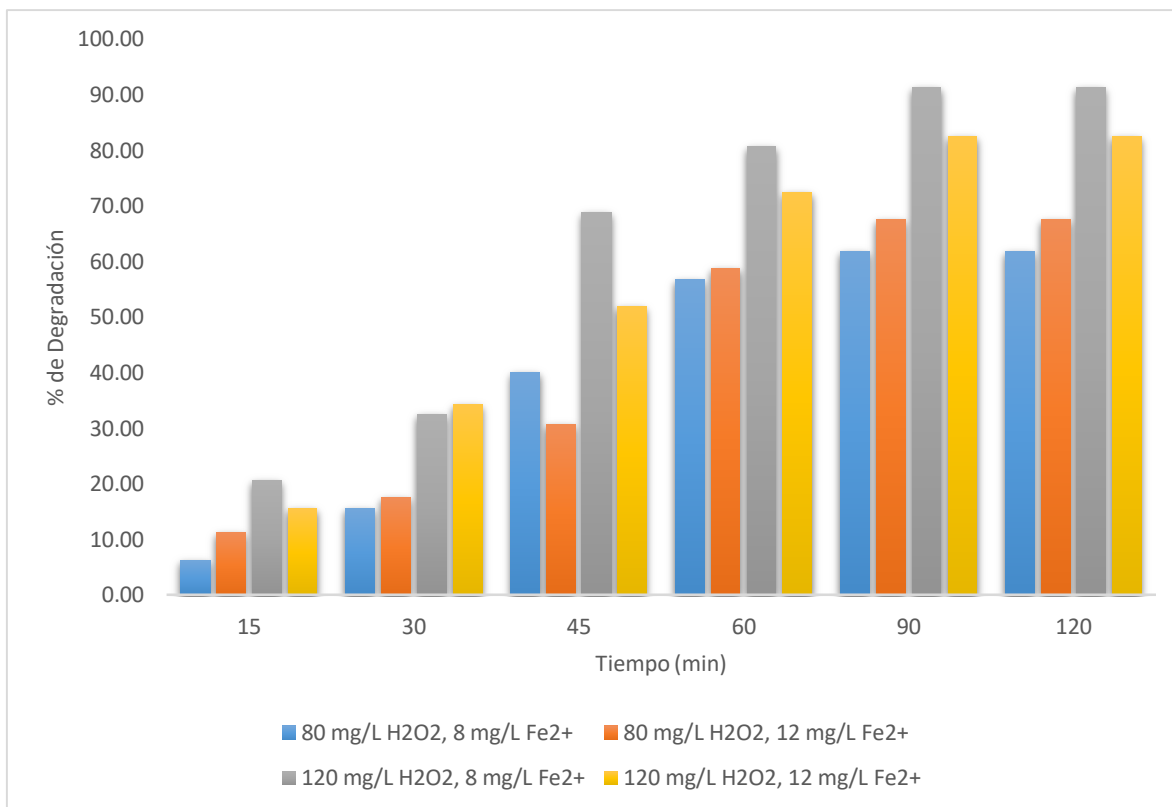


Figura 24. Porcentaje de mineralización bajo distintas interacciones de las concentraciones de H₂O₂ (80 y 120 mg/L) y Fe²⁺ (8 y 12 mg/L) a una concentración fija de fenol (80 mg/L), durante 120 min de reacción.

3.7. Ajuste del COT a DQO

A continuación, se muestran los ajustes de COT a DQO de las condiciones que desempeñaron una mayor degradación del fenol, implementando el factor de correlación de la norma alemana (AbwV) y la ecuación de regresión lineal propuesta por Dubber y Gray (2010), estos resultados son teóricos, sin embargo, proporcionan un buen valor de referencia.

En la figura 25 se muestran los ajustes de los resultados obtenidos de COT a DQO bajo la condición de los factores de hierro a 12 mg/L y de H₂O₂ a 120 mg/L, las cuales lograron el mayor porcentaje de mineralización en concentración de 20 mg/L de fenol. Se puede observar que el comportamiento es similar en ambas relaciones, sin embargo, con forme disminuye la concentración de COT mayor es la variabilidad de entre las DQO teóricas, por el contrario, a mayor cantidad de COT disminuye la

diferencia, esto debido a que en la ecuación de regresión propuesta por Dubber tiene un valor de ajuste. Estos valores de referencia nos sirven para tener una idea del comportamiento teórico de la DQO y de igual manera tener un valor estimado de DQO al final del proceso.

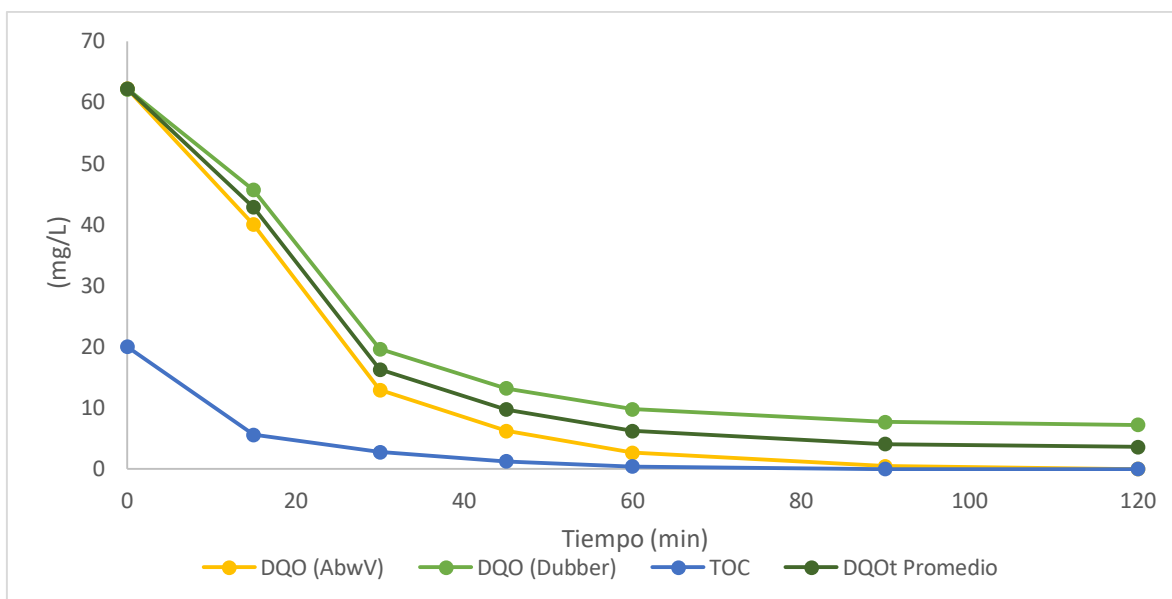


Figura 25.- Ajuste de COT a DQO mediante el factor de correlación de la norma alemana AbwV y la mediante la ecuación de regresión propuesta por Dubber, en condiciones de concentración de hierro (12 mg/L) y de H₂O₂ (120 mg/L) y una concentración de 20 mg/L de fenol.

En la figura 26 se muestran los ajustes de los resultados obtenidos de COT a DQO bajo la condición de los factores de hierro a 8 mg/L y de H₂O₂ a 120 mg/L, las cuales lograron el mayor porcentaje de mineralización en concentración de 20 mg/L de fenol. Se puede observar que el comportamiento es similar en ambas relaciones, y que con forme aumenta la concentración de COT menor es la diferencia entre ellas, se infiere en que el valor de ajuste en la ecuación de regresión propuesta por Dubber no logra una diferencia significativa. De igual forma se observa que a medida que aumenta el COT, los valores de DQO obtenidos aumentan significativamente debido a que el factor de correlación para ambos ajustes de DQO es de 3, lo que le triplica el valor del COT. Estos valores de referencia nos ayudan a entender el comportamiento teórico de la DQO y proporcionan un valor estimado de DQO al final del proceso. De acuerdo con la SEMARNAT y CONAGUA (1996) los límites

permisibles se muestran en la tabla 13, con los cuales se puede determinar que el DQO calculado ésta dentro de estos límites.

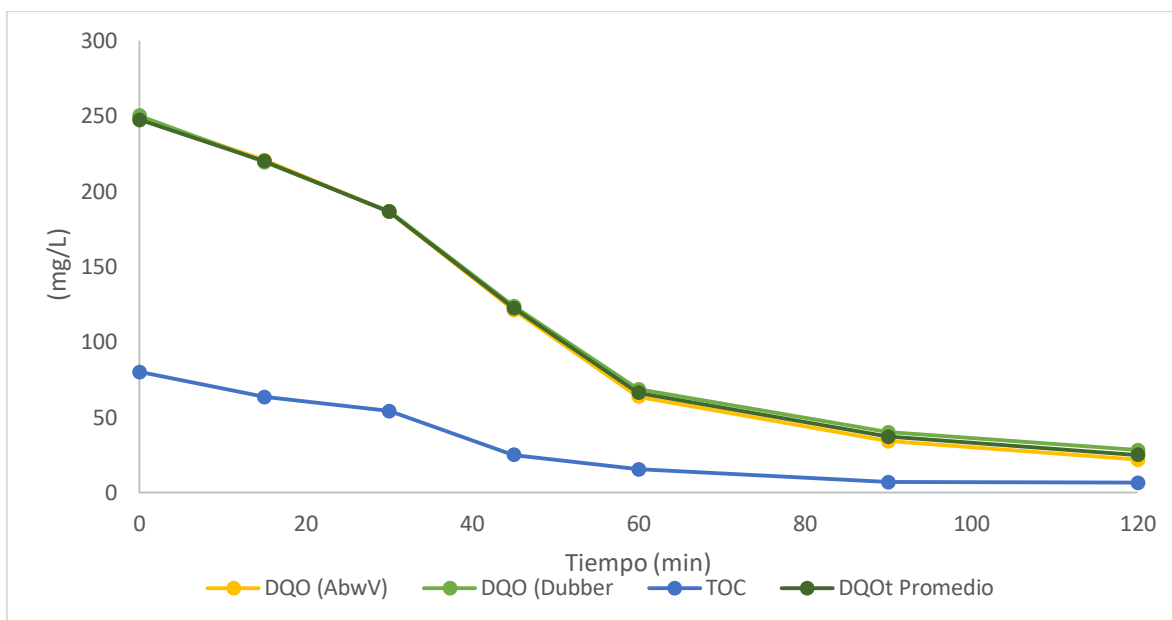


Figura 26. Ajuste de COT a DQO mediante el factor de correlación de la norma alemana AbwV y la mediante la ecuación de regresión propuesta por Dubber, en condiciones de concentración de hierro (8 mg/L) y de H₂O₂ (120 mg/L) y una concentración de 80 mg/L de fenol

Tabla 13. Límites permisibles de DQO y COT vertidos en cuerpos de agua. P.M: Promedio Mensual, P. D.: Promedio Diario

Parámetros	Ríos, arroyos, canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas mexicanas y estuarios		
	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.
Demanda Química de Oxígeno (mg/L)	150	180	210	100	120	140	85	100	120
Carbón Orgánico Total (mg/L)	38	45	53	25	30	35	21	25	30

De acuerdo con los indicadores de calidad del agua, el agua residual obtenida con la DQO calculada es aceptable.

3.8. Ajuste y análisis del modelo de regresión

Para el análisis de los factores se realizó el diseño de factorial multinivel donde los datos se ajustaron mediante un análisis estadístico utilizando el software estadístico Minitab versión 17.

Con el fin de identificar los factores que tienen influencia significativa en la disminución del COT, para ello se empleó un análisis ANOVA considerando como factores: tiempo, la concentración de fenol, hierro y peróxido de hidrógeno, en la tabla 14 se muestran los niveles empleados para cada factor.

Tabla 14. Factores empleados en el análisis ANOVA y sus niveles.

Factores	Niveles				
Tiempo (min)	15	30	45	90	120
Fenol (mg/L)	20		80		
H ₂ O ₂ (mg/L)	80		120		
Hierro (mg/L)	8		12		

Para determinar el orden de efecto de los factores sobre la eliminación del COT se realizó el análisis de varianza mediante un modelo multifactorial general lineal que se muestra en la tabla 13. El coeficiente de correlación del modelo $R^2 = 0.9954$, lo que indica que el modelo podría explicar el 99.95% de la variación total. $R^2_{Adj} - R^2_{Pred} = 0.9991 - 0.9981 = 0.001 < 0.20$, y $CV = 3.8\% < 10.0\%$, lo que indicó que el modelo tenía una alta fiabilidad y precisión y una buena reproducibilidad (Li *et al.*, 2019).

El resumen de los resultados presentados en la tabla 14 se observan valores P menores que el nivel de significancia seleccionado ($\alpha=0.05$) lo que indica una relación entre los factores y la respuesta estadísticamente significativa, es decir, la concentración de hierro, de peróxido, de fenol y el tiempo de reacción tienen un efecto o en la disminución de COT.

Tabla 14.- Proceso foto Fenton a escala piloto: Tabla de análisis de varianza

Fuente	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Suma de cuadrado medio	Valor F	Valor P
Fenol	1	14472.1	14472.1	38210.14	0.000
H ₂ O ₂	1	1051.4	1051.4	2775.92	0.000
Hierro	1	1.6	1.6	4.29	0.046
Tiempo	3	5302.7	1767.6	4666.83	0.000
Fenol*H ₂ O ₂	1	997	997	2632.29	0.000
Fenol*Hierro	1	5	5	13.07	0.001
Fenol*Tiempo	3	3831.9	1277.3	3372.44	0.000
H ₂ O ₂ *Hierro	1	51.1	51.1	134.98	0.000
H ₂ O ₂ *Tiempo	3	13.8	4.6	12.11	0.000
Hierro*Tiempo	3	6.7	2.2	5.93	0.002
Fenol*H ₂ O ₂ *Hierro	1	69.7	69.7	184.09	0.000
Fenol*H ₂ O ₂ *Tiempo	3	13.3	4.4	11.67	0.000
Fenol*Hierro*Tiempo	3	10.9	3.6	9.60	0.000
H ₂ O ₂ *Hierro*Tiempo	3	34.3	11.4	30.20	0.000
Fenol*H ₂ O ₂ *Hierro*Tiempo	3	12.9	4.3	11.32	0.000
Error	32	12.1	0.4		
Total	63	25886.5			

R² = 99.95%

R²_{adj}=99.91% R²_{pred}=99.81% CV = 3.79%

4. CONCLUSIONES

La solución de 20 mg/L de fenol se mineralizó exitosamente hasta un 100% en una planta piloto con un volumen de tratamiento de 60 L bajo las siguientes condiciones del diseño: 120 y 12 mg/L de H₂O₂ y Hierro, respectivamente a los 90 min. En la solución de 80 mg/L de fenol se obtuvo una mineralización del 91 % en una planta piloto con un volumen de tratamiento de 60 L bajo las siguientes condiciones del diseño: 120 y 8 mg/L de H₂O₂ y Hierro, respectivamente a los 90 min.

La degradación de fenol implementando un irradiador UV a escala piloto demostró ser efectivo y confiable para encontrar condiciones óptimas de mineralización del fenol bajo ciertas condiciones.

Las relaciones de 1:10 y 1:15 de Fe²⁺ y H₂O₂ para las soluciones de 20 y 80 mg/L de fenol, respectivamente, obteniendo los mejores resultados de mineralización del contaminante.

El ANOVA demostró que la concentración de hierro, del peróxido de hidrógeno, del fenol y el tiempo de reacción influye de manera significativa sobre la eliminación del COT.

Los valores de OPR y OD se pueden implementar como factores de control efectivos del proceso de oxidación mediante su monitoreo a lo largo de la reacción.

5. RECOMENDACIONES

La disminución del carbón orgánico total en algunas pruebas fue solo del 74%, sin embargo, esto no quiere decir que la presencia de materia orgánica del 26% sobrante sean totalmente ácidos carboxílicos, por lo tanto, se deberá realizar pruebas de toxicidad para determinar la efectividad del proceso.

6. REFERENCIAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1999). ToxFAQ's for phenol. Retrieved October 13, 2017, from <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts115.html>
- Aljuboury, D., Palaniandy, P., Abdul Aziz, H. B., & Feroz, S. (2017). Degradation of Total Organic Carbon (TOC) and Chemical Oxygen Demand (COD) in petroleum wastewater by solar Photo-Fenton process. *Global NEST Journal*, 19.
- Ameta, R., K. Chohadia, A., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* (pp. 49–87). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- Amin, M. M., Golbini Mofrad, M. M., Pourzamani, H., Sebaradar, S. M., & Ebrahim, K. (2017). Treatment of industrial wastewater contaminated with recalcitrant metal working fluids by the photo-Fenton process as post-treatment for DAF. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 412–420. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2016.10.010>
- Arenal, C. A., & Sample, B. E. (2015). *Wildlife toxicity assessments for chemicals of military concern* (1st ed.).
- Arriaga, J. (2016). Río Lerma, foco de infección. *Periódico Correo*. Retrieved from <http://periodicocorreo.com.mx/rio-lerma-foco-de-infeccion/>
- Assmann, C., & Scott, A. (2017). Online total organic carbon (TOC) monitoring for water and wastewater treatment plants processes and operations optimization. *Drinking Water Engineering and Science*, 10, 61–68.
- Audino, F., Conte, L., Schenone, A., Pérez-Moya, M., & Alfano, O. M. (2017). A Kinetic Study for the Fenton and Photo-Fenton Paracetamol Degradation in a Pilot Plant Reactor. *Computer Aided Chemical Engineering*, 40, 301–306.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50052-0>

- Baba, Y., Yatagai, T., Harada, T., & Kawase, Y. (2015). Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. *Chemical Engineering Journal*, 277, 229–241. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.04.103>
- BMU, F. M. for the E. N. C. and N., & Safety Germany. (2004). Promulgation of the New Version of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (Waste Water Ordinance - AbwV). Retrieved from https://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wastewater_ordinance.pdf
- Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2014). Concentration evolution of pharmaceutically active compounds in raw urban and industrial wastewater. *Chemosphere*, 111, 70–79. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.03.043>
- Camean, A., Lopez Artiguez, M., Martinez, D., Menendez, M., Repetto, G., Repetto, M., ... Soriano, M. T. (1995). *Toxicología Avanzada*. (Ediciones Díaz de Santos S. A., Ed.). Madrid.
- Carbajo, J., Quintanilla, A., & Casas, J. A. (2018). Assessment of carbon monoxide formation in Fenton oxidation process: The critical role of pollutant nature and operating conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 55–59.
- Chen, A., Sorg, T., & Wang, L. (2015). Regeneration of iron-based adsorptive media used for removing arsenic from groundwater. *Water Research*, 77, 85–97.
- Chen, C., Yao, X., Li, Q. X., Wang, Q., Liang, J., Zhang, S., ... Yoza, B. A. (2018). Turf soil enhances treatment efficiency and performance of phenolic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Chemosphere*, 204, 227–234. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.04.040>

- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358–371.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.03.011>
- CONAGUA. (2008). Estadísticas del Agua en México. *Comisión Nacional Del Agua. SEMARNAT, México*, 233.
- CONAGUA. (2013). Informe Estadísticas del agua en México, Comisión Nacional del Agua (Conagua), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat). Retrieved November 24, 2017, from <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-%0AEAM2011.PDF>
- CONAGUA. (2015). *Monitoreo de la calidad del agua en México*. Retrieved from https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/145523/Calidad_del_Agua_Superficial-2012_2015.pdf
- CONAGUA, C. N. del A. (2017). Organismo de Cuenca Lerma Santiago Pacífico. Retrieved May 19, 2017, from <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/organismo-de-cuenca-lerma-santiago-pacifico>
- Da Silva, S. S., Chiavone-Filho, O., de Barros Neto, E. L., & Foletto, E. L. (2015). Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Management*, 147, 257–263.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.08.021>
- De Gisi, S., & Notarnicola, M. (2017). Industrial Wastewater Treatment. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, 23–42.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10167-8>
- Díaz Ruiz, R., & Valdez, E. C. (2013). *Causas y soluciones del problema de olores en plantas de tratamiento de aguas residuales*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Duan, W., Meng, F., Cui, H., Lin, Y., Wang, G., & Wu, J. (2018). Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *157*, 441–456.
<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.03.089>
- Dubber, D., & Gray, N. F. (2010). Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of Environmental Science and Health*, *45*, 1595–1600.
- Environmental Protection Association. (2004). *National recommended water quality criteria*. Retrieved from <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/nrwqc-2004.pdf>
- European Commission. (2011). *Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the outcome of the review of Annex X to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy*. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011SC1546&from=EN>
- Farias, J., Alfano, O. M., & D., A. E. (2009). *Reacción foto Fenton solar. Procesos térmicos y fotoquímicos combinados para la descontaminación de las aguas*. Universidad Nacional de Litoral.
- Fischbacher, A., Sonntag, C. von, & Schmidt, T. c. (2017). Hydroxyl radical yields in the Fenton process under various pH, ligand concentrations and hydrogen peroxide/Fe(II) ratios. *Chemosphere*, *182*, 738–744.
- Fondo para la comunicación y la educación ambiental, A. C. (2018). *Aguas residuales y contaminación en México*. Retrieved from <https://agua.org.mx/actualidad/aguas-residuales-contaminacion-en-mexico/>
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de

oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3, 97–109.

Forum. (1998). *Guidelines for Ecological Risk Assessment* (63rd ed.).

Frasconi, D., Rubertelli, G., Arous, F., Ragini, A., Bresciani, L., Arzu, A., & Pinelli, D. (2018). Valorisation of olive mill wastewater by phenolic compounds adsorption: development and application of a procedure for adsorbent selection. *Chemical Engineering Journal*.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.11.188>

Freire Layla, F. A., da Fonseca, F. V., Yokoyama, L., & Teixeira, L. A. (2014). Study of solar photo Fenton system applied to removal of phenol from water. *Water, Science and Technology*, 70(5), 780.

Gade, R., Ahmed, J., Yanapu, K. L., Abate, S. Y., Tao, Y.-T., & Pola, S. (2018). Photodegradation of organic dyes and industrial wastewater in the presence of layer-type perovskite materials under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4504–4513.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.06.057>

Giannakis, S., Voumard, M., Grandjean, D., Magnet, A., De Alencastro, L. F., & Pulgarin, C. (2016). Micropollutant degradation, bacterial inactivation and regrowth risk in wastewater effluents: Influence of the secondary (pre)treatment on the efficiency of Advanced Oxidation Processes. *Water Research*, 102, 505–515. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2016.06.066>

Giannakis, S., Voumard, M., Rtimi, S., & Pulgarin, C. (2018). Bacterial disinfection by the photo-Fenton process: Extracellular oxidation or intracellular photocatalysis? *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 285–295.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.044>

Greenpeace, & Castaneira, I. (2013). *Ríos Tóxicos: Lerma y Atoyac. La historia de negligencia continúa*. Retrieved from

[https://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Rios tóxicos Lerma y Atoyac-WEB.pdf](https://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Rios_toxicos_Lerma_y_Atoyac-WEB.pdf)

Guevara, S., Arellano, O., & Fricke, J. (2014). El Río Lerma y Atoyac: La historia de negligencia continúa. Retrieved October 1, 2018, from [http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Rios tóxicos Lerma y Atoyac-WEB.pdf](http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Rios_toxicos_Lerma_y_Atoyac-WEB.pdf)

Gümüş, D., & Akbal, F. (2016). Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 252–258. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.07.008>

HACH. (2014). Organic Carbon, Total. Retrieved from <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639983811> Date view: 02 Abr 18, pag 1-8

Hadzic, E. (2011). Total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) - Monitoring of organic pollutants in wastewater. Retrieved from <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A448366&dswid=6665>

Harikishore Kumar Reddy, D. (2017). Water Pollution Control Technologies. In *Encyclopedia of Sustainable Technologies* (pp. 3–22). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10163-0>

He, S., Wang, L., Zhang, J., & Hou, M. (2009). Fenton pre-treatment of wastewater containing nitrobenzene using ORP for indicating the endpoint of reaction. *Procedia Earth and Planetary Science*, 1(1), 1268–1274. <https://doi.org/10.1016/J.PROEPS.2009.09.196>

Hernández-Rodríguez, M. J., Fernández-Rodríguez, C., Doña-Rodríguez, J. M., González-Díaz, O. M., Zerbani, D., & Pérez Peña, J. (2014). Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 163–171.

<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2013.12.007>

Hosseini Hashemi, M. S., Eslami, F., & Karimzadeh, R. (2018). Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. *Journal of Environmental Management*.

<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.10.003>

Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., & Tchobanoglous, G. (2017). *Principios de tratamiento del agua* (1ra ed.). CENGAGE Learning.

IMTA Instituto Mexicano de la Tecnología del Agua. (2009). *Estrategía general para el rescate ambiental y sustentabilidad de la Cuenca Lerma.Chapala*.

Ince, N. H. (2018). Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 97–103.

<https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2017.04.009>

Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 219, 189–207.

<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.04.103>

Khatri, I., Singh, S., & Garg, A. (2018). Performance of electro-Fenton process for phenol removal using Iron electrodes and activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7368–7376.

<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.08.022>

Li, L., Fu, X., Ai, J., Zhou, H., Zhang, W., Wang, D., & Liu, Z. (2019). Process parameters study and organic evolution of old landfill leachate treatment using photo-Fenton-like systems: Cu²⁺ vs Fe²⁺ as catalysts. *Separation and Purification Technology*, 211, 972–982.

<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.10.063>

Li, X., Zhang, W., Lai, S., Gan, Y., Li, J., Ye, T., ... Xue, G. (2018). Efficient organic

- pollutants removal from industrial paint wastewater plant employing Fenton with integration of oxic/hydrolysis acidification/oxic. *Chemical Engineering Journal*, 332, 440–448. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.09.008>
- Long, S., Zhao, L., Shi, T., Li, J., Yang, J., Liu, H., ... Yang, Y. (2018). Pollution control and cost analysis of wastewater treatment at industrial parks in Taihu and Haihe water basins, China. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2435–2442. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.11.167>
- Luna Calvillo, M. A., Alva Sierra, J., Peralta Céspedes, O. E., Arenas Colin, J., & Ordaz Montero, S. (2017). Problema de solución al problema “Contaminación del Río Lerma” Identificado específicamente en alto Río Lerma, (Estado de México). Retrieved October 9, 2018, from <https://evapblog2016.wordpress.com/2017/05/02/problema-de-solucion-al-problema-contaminacion-del-rio-lerma-identificado-especificamente-en-alto-rio-lerma-estado-de-mexico/>
- Magdum, S. S., Minde, G. P., & Kalyanraman, V. (2013). RAPID DETERMINATION OF INDIRECT COD AND POLYVINYL ALCOHOL FROM TEXTILE DESIZING WASTEWATER. *Poll Res*, 32(3), 515–519.
- Mansouri, L., Tizaoui, C., Geissen, S.-U., & Bousselmi, L. (2019). A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. *Journal of Hazardous Materials*, 363, 401–411. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.10.003>
- Martínez-Costa, J. I., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M., Velogala, I., & Mota, A. J. (2018). Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 360, 95–108. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.04.014>

- Martins, R. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2011). Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies. *Chemical Engineering Science*, *66*(14), 3243–3250. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2011.02.023>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, *139*, 118–131. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.042>
- Miralles Cuevas, S., Prieto Rodríguez, L., De Torres Socías, E., Polo Lopéz, M. I., Fernandez Ibañez, P., Oller, I., & Malato, S. (2014). STRATEGIES FOR HYDROGEN PEROXIDE DOSING BASED ON DISSOLVED OXYGEN CONCENTRATION FOR SOLAR PHOTO-FENTON TREATMENT OF COMPLEX WASTEWATER. *Global NEST Journal*, *16*.
- Montero Campos, V., Chinchilla Montero, R., Coy Herrera, R., Agüero Hernández, A. L., & Jiménez Antillón, J. (2014). Evaluación en el agua para consumo humano de subproductos de cloración y su relación como inductores de mutagénesis (mutaciones celulares). *Dialnet*, *27*, 22–29.
- Moslehyani, A., Hubadillah, S. K., Dzarfan Othman, M. H., Ismail, A. F., & Matsuura, T. (2018). PMRs in Photodegradation of Organic Contaminants: Water and Wastewater Treatment. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, 189–208. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00007-4>
- Naidua, R., Arias España, V. A., Liu, Y., & Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, *154*, 350–357.
- Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C., & Paterlini, W. C. (2005). Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, *66*(1), 86–91.

<https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2004.10.001>

Organización Internacional del Trabajo (OIT). (2001). International chemical safety card. Retrieved October 15, 2017, from

http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/%0Aicsc/dta_sht/_icsc00/icsc0070.htm

Oropeza Burelo, V. M., López Tamayo, N. E., Ramírez Dorantes, M. L., & Kurjenoja Lounassaari, A. (2004). *Parque Reserva, Península del Carrizal*. Universidad de las Américas Puebla.

Papoutsakis, S., Miralles Cuevas, S., Oller, I., García Sánchez, J. L., Pulgarín, C., & Malato, S. (2015). Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. *Catalysis Today*, 252, 61–69.

Park, J.-A., Yang, B., Kim, J.-H., Choi, J.-W., Park, H.-D., & Lee, S.-H. (2018). Removal of microcystin-LR using UV-assisted advanced oxidation processes and optimization of photo-Fenton-like process for treating Nak-Dong River water, South Korea. *Chemical Engineering Journal*, 348, 125–134. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.04.190>

Prieto Rodríguez, L., Oller, I., Zapata, A., Agüera, A., & Malato, S. (2010). Hydrogen peroxide automatic dosing based on dissolved oxygen concentration during solar photo-Fenton. *Catalysis Today*, 161(1), 247–254.

Qian, X., Wu, Y., Kan, M., Fang, M., Yue, D., Zeng, J., & Zhao, Y. (2018). FeOOH quantum dots coupled g-C₃N₄ for visible light driving photo-Fenton degradation of organic pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 513–520. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.05.074>

Rahim Pouran, S., Abdul Aziz, A. R., & Wan Daud, W. M. A. (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53–69.

<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2014.05.005>

- Ramalho, R. S. (2003). *Tratamiento de aguas residuales* (En español). Editorial Reverté.
- Ramírez Burgos, L. I., Durán Domínguez de Bazúa, M. del C., García Fernandez, J. A., Montuy Hernández, R., & Oaxaca Grande, M. (2008). Demanda química de oxígeno de muestras acuosas. *Química Ambiental de Los Residuos Peligrosos*, 1(5–9).
- Raper, E., Stephenson, T., Anderson, D. R., Fisher, R., & Soares, A. (2018). Industrial wastewater treatment through bioaugmentation. *Process Safety and Environmental Protection*, 118, 178–187.
<https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2018.06.035>
- Ren, L.-F., Chen, R., Zhang, X., Shao, J., & He, Y. (2017). Phenol biodegradation and microbial community dynamics in extractive membrane bioreactor (EMBR) for phenol-laden saline wastewater. *Bioresourcce Technology*, 18730.
- Rodríguez Narvaez, O. M., Peralta Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380.
- Rott, E., Nouri, M., Meyer, C., Minke, R., Schneider, M., Mandel, K., & Drenkova-Tuhtan, A. (2018). Removal of phosphonates from synthetic and industrial wastewater with reusable magnetic adsorbent particles. *Water Research*, 145, 608–617. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.08.067>
- Rubio Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 6(2), 211.
- Ruey Fang, Y., Chuang Hung, L., Ho wen, C., Wen Po, C., & Ming CHien, K. (2013). Possible control approaches of the Electro-Fenton process for textile

wastewater using on-line monitoring of DO and ORP. *Chemical Engineering Journal*, 218, 341–349.

Ruey Fang, Y., Ho Wen, C., Wen Po, C., Yi Jun, L., & Chin Lan, H. (2014). Monitoring of ORP, pH and DO in heterogeneous Fenton oxidation using nZVI as a catalyst for the treatment of azo-dye textile wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 947–954.

Ruíz-Delgado, A., Roccamante, M. A., Oller, I., Agüera, A., & Malato, S. (2018). Natural chelating agents from olive mill wastewater to enable photo-Fenton-like reactions at natural pH. *Catalysis Today*.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.10.051>

Sable, S. S., Shah, K. J., Chiang, P.-C., & Lo, S.-L. (2018). Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by Advanced Oxidation Processes (AOPs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 91, 434–440.
<https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2018.06.030>

Sánchez, V. (2016). Agua contaminada, una amenaza latente en México. Retrieved October 9, 2018, from
<http://www.conacytprensa.mx/index.php/ciencia/ambiente/11179-agua-contaminada-una-amenaza-latente-en-mexico>

Santos, A., Yustos, P., Auintanilla, A., García-Ochoa, F., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2004). Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 133–138.

Santos Juanes, L., García Sánchez, J. L., Casas López, J. L., Oller, I., Malato, S., & Sánchez Pérez, J. A. (2011). Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 316–323.

Saputra, E., Duan, X., Armedi Pinem, J., Bahri, S., & Wang, S. (2017). Shape-

controlled Co₃O₄ catalysts for advanced oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 186, 213–217.
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.02.057>

Sarkar, S., Ali, S., Rehmann, L., Nakhla, G., & Ray, M. B. (2014). Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 16–24.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.05.078>

Secretaría de Economía. (2011). NMX-AA-030/ 2-SCFI-2011 Análisis de agua- Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.- Método de prueba- parte 2- DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO – MÉTODO DE TUBO SELLADO A PEQ. *Norma Mexicana*.

Secretaría de Economía de Unidos Mexicanos. (2001). Análisis De Agua - Determinación De Materia Flotante En Aguas Residuales Y Residuales Tratadas - Método De Prueba (Cancela a La Nmx-Aa- 006-1973). *Norma Mexicana*.

SEMARNAT. (2014). *El ambiente en México. Agua*.

Semarnat, & Comisión Nacional del Agua. (2007). *Estadística del agua en México*. (CNA, Ed.) (1a ed.).

SEMARNAT, S. de M. A. y R. N., & CONAGUA, C. N. del A. (n.d.). NORMAS OFICIALES MEXICANAS. Retrieved March 3, 2017, from https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/105139/Normas_Oficiales_Mexicanas.pdf

SEMARNAT, S. de M. A. y R. N., & CONAGUA, C. N. del A. (1997). *Normas Oficiales Mexicanas*. México.

Shahryari, S., Zahiri, H. S., Haghbeen, K., Adrian, L., & Noghabi, K. A. (2018).

- High phenol degradation capacity of a newly characterized *Acinetobacter* sp. SA01: Bacterial cell viability and membrane impairment in respect to the phenol toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164, 455–466.
<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.08.051>
- Sohrabi, M. R., Khavaran, A., Shariati, S., & Shariati, S. (2017). Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3523–S3531.
<https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2014.02.019>
- Stefan, M. I. (2018). Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications. *IWA Publishing, London*.
- Suzuki, H., Araki, S., & Yamamoto, H. (2015). Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 54–60.
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2015.04.011>
- Tekin, G., Ersöz, G., & Atalay, S. (2018). Degradation of benzoic acid by advanced oxidation processes in the presence of Fe or Fe-TiO₂ loaded activated carbon derived from walnut shells: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1745–1759.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.01.067>
- Teodosiu, C., Gilca, A.-F., Barjoveanu, G., & Fiore, S. (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *Journal of Cleaner Production*, 197, 1210–1221. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.06.247>
- Trovó, A. G., Silva, T. F. S., Gomes, O., Machado, A. E. H., Neto, W. B., Muller, P. S., & Daniel, D. (2013). Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*, 90(2), 170–175.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.06.022>

- Vorontsov, A. V. (2018a). Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.04.033>
- Vorontsov, A. V. (2018b). Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.04.033>
- Wang, J., Zhang, T., Mei, Y., & Pan, B. (2018). Treatment of reverse-osmosis concentrate of printing and dyeing wastewater by electro-oxidation process with controlled oxidation-reduction potential (ORP). *Chemosphere*, *201*, 621–626. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.03.051>
- Wei, X., Gilevska, T., Wetzig, F., Dorer, C., Richnow, H.-H., & Vogt, C. (2016). Characterization of phenol and cresol biodegradation by compound-specific stable isotope analysis. *Environmental Pollution*, *210*, 166–173.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2015.11.005>
- Whitehead, P. (2018). ANALYTICAL CHEMISTRY Total Organic Carbon (TOC) and its Measurement. Retrieved from <https://www.elgalabwater.com/blog/total-organic-carbon-toc>
- Wu, H., & Wang, S. (2012). Impacts of operating parameters on oxidation–reduction potential and pretreatment efficacy in the pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, *243*, 86–94. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.10.030>
- Ye, Z., Sirés, I., Zhang, H., & Huang, Y.-H. (2019). Mineralization of pentachlorophenol by ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton process at mild pH. *Chemosphere*, *217*, 475–482.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.221>
- Yusoff, N., Ong, S.-A., Ho, L.-N., Wong, Y.-S., Saad, F. N. M., Khalik, W., & Lee, S.-L. (2019). Performance of the hybrid growth sequencing batch reactor (HG-

SBR) for biodegradation of phenol under various toxicity conditions. *Journal of Environmental Sciences*, 75, 64–72.

<https://doi.org/10.1016/J.JES.2018.03.001>