



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DEGRADACION DE CONTAMINANTES FENÓLICOS EN AGUA,
MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA (POA´s).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A

M en CA DEYSI AMADO PIÑA

DIRIGIDO POR:

DRA. GABRIELA ROA MORALES

DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL

DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ



TOLUCA, MAYO, 2018

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a Dios y a mi familia:

A mi esposo e hijo:

Héctor Iván y Kevin

A mis padres:

Ma. del Carmen y Tomás

A mis hermanos:

Pilar, Carmen, Anahí, Gaby y Ulises

"Hoy quiero expresar mi gratitud a Dios y a la vida, pues me ha dado muchas cosas maravillosas como mi familia y mis amigos, cada día me da un hermoso amanecer y una oportunidad más para hacer realidad todos mis sueños al lado de las personas que más quiero. Prometo dar todo lo mejor de mí y construir junto a mi familia y amigos un mejor mañana."

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por la beca para realizar estudios de doctorado con número 407062, al proyecto CONACYT de Ciencia Básica 168305 y al proyecto CONACYT de fortalecimiento a la infraestructura 269093.

Agradezco a mis tutoras:

Dra. Gabriela Roa Morales

Dra. Reyna Natividad Rangel

Dra. Patricia Balderas Hernández

Por todo el apoyo que me brindaron, por sus consejos, por su comprensión y, sobre todo porque me brindaron su mano cuando más lo necesité.

Agradezco también a mis amigos del CCIQS: **Tere, Claudia, Lulú, Aris, Nely, Miguel e Ivonne** por todo lo que me enseñaron y apoyaron en estos años, no tengo palabras para agradecerles todo su apoyo, los quiero mucho y me llevo su amistad.

Y sobre todo a mi amiga **Diana** que fue la que indujo a continuar con mis estudios de Posgrado, gracias monita.

Agradezco también al Centro Conjunto de Química Sustentable CCIQS y al Laboratorio de Química Ambiental e Ingeniería por facilitarme sus instalaciones para que este proyecto se realizara.

Y finalmente, a mí Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex), que en conjunto con la Facultad de Química fueron sede de mi formación académica.

ÍNDICE

CONTENIDO	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
ABREVIATURAS.....	5
ABSTRACT.....	6
RESUMEN.....	8
INTRODUCCIÓN.....	15
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	
I. Contaminantes orgánicos.....	13
I.1 Fenol y clorofenoles.....	15
I.1.1 Propiedades físicas y químicas.....	17
I.1.2 Toxicidad.....	19
I.1.3 fuentes que generan contaminación fenólicos.....	24
I.2 Procesos de oxidación avanzada (POA´s)	27
I.2.1 Criterios para la aplicación de los procesos de oxidación avanzada.....	28
I.3 Ozonación (O₃)	29
I.3.1 Áreas de aplicación del proceso de ozonación.....	30
I.3.2 Principales efectos del tratamiento de ozonización.....	31
I.3.3 Las principales ventajas del uso del ozono.....	31
I.3.4 Las principales desventajas del ozono.....	32
I.3.5 Propiedades del ozono.....	32
I.3.6 Mecanismo de acción del ozono.....	32
I.3.6.1. Oxidantes secundarios formados a partir del ozono acuoso.....	36
I.4 Electro-oxidación /oxidación electroquímica (EO)	38
I.4.1 Propiedades de la electro-oxidación.....	39

CONTENIDO	Pág.
I.4.2 Ventajas - desventajas del tratamiento de agua con E0.....	39
I.4.3 Influencia de los parámetros operativos que controlan el proceso E0 y O ₃	40
I.4.3.1 Potencia y densidad de corriente.....	40
I.4.3.2 pH.....	42
I.4.3.3 Efecto de la naturaleza y la concentración del contaminante.....	42
I.4.3.4 Hidrodinámica de la celda electroquímica.....	43
I.4.3.5 Concentración y flujo de gas (O ₃).....	44
I.4.3.6 Tipo de material y superficie anódica.....	44
I.4.3.7 Tipo de electrolito soporte.....	48
I.4.3.8 Temperatura.....	48
I.5 Combinación de ozonación (O₃) y electro-oxidación (E0).....	49
I.5.1 Electro-peroxonación (E-peroxonación).....	50
I.5.1.1 Propiedades de la e-peroxonación.....	52
I.5.1.2 Mecanismo de producción de H ₂ O ₂ y HO [•]	52
I.5.1.3 Ventajas del tratamiento de agua con E-peroxonación.....	53
I.5.2 Combinación de POA's aplicados a la degradación de compuestos contaminantes.....	54
CAPÍTULO III. JUSTIFICACIÓN	
III.1 Justificación.....	63
CAPÍTULO IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	
IV.1 Hipótesis.....	66
IV.2 Objetivos.....	66
IV.2.1 Objetivo General.....	66
IV.2.2 Objetivos Específicos.....	66
CAPÍTULO V. MATERIALES Y MÉTODOS	
V.1 Solución de fenol y 4-clorofenol.....	68
V.2 Remoción del 4-CPh mediante procesos de Ozonación, Electro-oxidación y Electro-peroxonación.....	68

CONTENIDO	Pág.
V.3 Método Espectrofotométrico UV-Vis para cuantificar Fenol y 4-CPh.....	69
V.3.1 Curva de calibración para determinar fenol en agua de acuerdo a NMX-AA-050-SCFI-2001.....	69
V.3.2 Curva de calibración para determinar fenol en medio acuoso.....	72
V.3.3 Curva de calibración para determinar 4-CPh en medio acuoso.....	72
V.4 Método cromatográfico (HPLC) para la determinación de subproductos aromáticos.....	73
V.5 Método cromatográfico (HPLC) para la determinación de ácidos carboxílicos.....	74
V.6 Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	74
V.7 Carbono Orgánico Total (COT).....	74
V.8 Determinación de Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂) <i>in situ</i> por espectrofotometría UV-Vis.....	75
V.9 Determinación de Cloruros y sulfatos por Cromatografía de Iones.....	80
V.10 Bioensayo con <i>Lactuca sativa</i>	80
CAPÍTULO VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
VI.1 Primer Artículo Publicado.....	85
VI.2 Segundo Artículo Publicado.....	86
CAPÍTULO VII. DISCUSIÓN GENERAL	95
CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES	99
PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	101
FINANCIAMIENTO	102
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXOS	
A. Curva de Calibración del Fenol en medio acuoso.....	115
B. Curva de Calibración del Fenol de acuerdo con la NMX-AA-050-SCFI-2001.....	117
C. Curva de Calibración para 4-CPh en solución acuosa.....	119
D. Curva de Calibración para determinar peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	121
E. Coeficientes de determinación de las curvas de Calibración del método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de subproductos de degradación del fenol y 4-CPh.....	123

CONTENIDO

Pág.

F. Determinación de ozono en fase acuosa.....	129
---	-----

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fenol y 4- CPh.....	18
Tabla 2. Clasificación de la EPA de contaminantes prioritarios.....	23
Tabla 3. Síntesis y usos industriales de los fenoles.....	25
Tabla 3. Procesos de oxidación avanzadas POA's.....	28
Tabla 5. Potenciales reducción de algunas especies oxidantes.....	33
Tabla 6. Potenciales y reacciones Redox para los oxidantes usados como desinfectantes en el tratamiento de agua.....	36
Tabla 7. Oxidante secundarios formados a partir del ozono acuoso.....	37
Tabla 8. Clasificación del tipo de Material Anódico con base a su potencial de oxidación en medio ácido.....	45
Tabla 9. Potencial de oxidación, evolución del sobrepotencial del O_2 y poder de oxidación del material anódico en medio ácido.....	46
Tabla 10. Estudios recientes sobre la transformación de diferentes productos durante la aplicación de POA's.....	55
Tabla 11. Disoluciones de trabajo de fenol.....	70
Tabla 12. Soluciones para preparar la curva de calibración del fenol con el método de 4-aminoantipirina..	71
Tabla 13. Concentraciones y volúmenes del estándar de trabajo para la curva de calibración del Fenol.....	72
Tabla 14. Concentraciones y volúmenes del estándar de trabajo para la curva de calibración del 4-CPh.....	73
Tabla 15. Tasa de flujo en la columna para subproductos aromáticos.....	73
Tabla 16. Tasa de flujo en la columna para subproductos carboxílicos.....	74
Tabla 17. Datos de pesos y volúmenes gastados en la valoración de solución volumétrica de $KMnO_4$ 0.1 N..	76
Tabla 18. Volúmenes (mL) de $KMnO_4$ consumidos para la valoración de peróxido de hidrógeno.....	77

TABLA	Pág.
Tabla 19. Preparación de la Curva de calibración de Peróxido de Hidrógeno para lectura en Espectrofotometría UV-Vis.....	79
Tabla 20. Resumen de las condiciones de prueba de germinación de semillas.....	82
Tabla 1^a Curvas de Calibración del Fenol en medio acuoso.....	115
Tabla 2^a Datos estadísticos de la Curva de Calibración para Fenol en medio acuoso.....	116
Tabla 1^b Curvas de Calibración del Fenol.....	117
Tabla 2^b Datos estadísticos de la Curva de Calibración para Fenol de acuerdo con la NMX-AA-050-SCFI-2001	118
Tabla 1^c Curvas de Calibración para 4-CPh.....	119
Tabla 2^c Datos estadísticos de la Curva de Calibración para 4-CPh.....	120
Tabla 1^d Curva de Calibración para H ₂ O ₂	121
Tabla 2^d Datos estadísticos de la Curva de Calibración para H ₂ O ₂	122
Tabla 1^e Coeficientes de determinación de las curvas de Calibración del método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de subproductos de degradación del fenol y 4-CPh.....	123
Tabla 2^e Curvas de Calibración del método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de subproductos de degradación del fenol y 4-CPh.	124
Tabla 1^f Curva de Calibración de índigo.....	131
Tabla 2^f Concentración de ozono (mg O ₃ L ⁻¹) obtenidos en la calibración del generador de ozono.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
Figura 1. Distribución del agua en el planeta.....	11
Figura 2. Estructura química del Fenol.....	15
Figura 3. Formación del ion fenolato.....	16
Figura 4. Estructura química del 4-Clorofenol.....	17
Figura 5. Ejemplos de productos que contienen fenol o subproductos del fenol.....	23
Figura 6. Métodos utilizados para remover compuestos orgánicos en aguas residuales.....	26
Figura 7. Estructura química del ozono.....	32
Figura 8. Ruta de reacción que sigue el proceso de ozonación.....	34
Figura 9. Reacciones directas del ozono con solutos (M o Br-) y reacciones de los oxidantes secundarios dominantes.....	38
Figura 10. Esquema general del sistema combinado electro-oxidación y ozonación para la degradación del fenol.....	69
Figura 11. Elongación de la raíz e hipocotilo de la semilla de lechuga.....	81
Figura 1^a. Espectro de absorción de la curva de calibración del Fenol en medio acuoso.....	115
Figura 2^a. Curva de calibración del Fenol en medio acuoso.....	115
Figura 1^b. Curva de calibración del Fenol de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001.....	117
Figura 2^b. Espectro de absorción de la curva de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001.....	117
Figura 1^c. Espectro de absorción de la curva de calibración del 4-CPh.....	119
Figura 2^c. Curva de calibración del 4-CPh.....	119
Figura 1^d. Espectro de absorción de la curva de calibración del H ₂ O ₂	121
Figura 2^d. Curva de calibración del H ₂ O ₂	121
Figura 1^f. Generador de ozono acoplado al reactor.....	129

FIGURA

Pág.

Figura 2^a Curva de calibración del índigo.....

132

ABREVIATURAS

OMS = Organización Mundial de la Salud

ATSDR = Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades de los Estados Unidos

Phe = Fenol

4-CPh = 4- Clorofenol

p-BQ = p-Benzoquinona

HQ = Hidroquinona

EPA = Agencia de Protección Ambiental de USA

K_{ow} = coeficiente octanol/ agua

UV-Vis = Ultravioleta-Visible

pH = Potencial de hidrógeno

POA's = Procesos de oxidación avanzada

COT = Carbono orgánico Total

DQO = Demanda Química de Oxígeno

OD = Oxígeno Disuelto.

NMX = Norma Mexicana.

UHPLC = Cromatografía de Líquidos de Ultra Alta Resolución

ACN = Acetonitrilo.

MeOH = Metanol

j = Densidad de corriente

i = Corriente

E⁰ = Potencial

ABSTRACT

The E-peroxone treatment involves sparging generated ozone (O_2 and O_3 gas mixture) into an up-flow glass bubble column reactor that is equipped with a boron-doped diamond (BDD) cathode to electrochemically transform the dissolved O_2 into H_2O_2 . The *in-situ* generated H_2O_2 then reacts with the bubbled O_3 to yield HO^\bullet , which can readily non-selectively degrade organic compounds in the solution. The high degradation and mineralization rates of nearly all model pollutants in water by E-peroxone process and the simplicity of the process make it an excellent alternative to other advanced oxidation processes. With the simple configuration of the E-peroxone process, existing ozonation and electrolysis systems can be easily adapted for E-peroxone to increase the degradation efficiency for non-biodegradable compounds. The high cost associated with the need of ozone and electricity consumption can thereby be decreased considerably.

In this work, it was evaluated the decrease in concentration of phenolic compounds (phenol and 4-chlorophenol) present in water through the combination of advanced oxidation processes (POA's). Thanks to the significant HO^\bullet production, the E-peroxone treatment greatly enhanced both Phe and 4-CPh degradation and total organic carbon (TOC) removal as compared to ozonation (O_3) and electro-oxidation (EO) alone. Under optimal reaction conditions, complete 4-CPh degradation and TOC elimination were achieved within 45 and 120 min of E-peroxone process, respectively, while the complete Phe degradation and TOC elimination were achieved within 20 and 60 min, respectively.

The studied variables were pH 7.0 ± 0.5 was monitored but not controlled at all experiments, 0.05, 0.1 and 0.150 L min^{-1} flowrate, ozone concentration of $5 \text{ y } 6 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$. Furthermore 1.0, 2.0 and 3.0 A corresponding to current densities of 20, 40, and 60 mA cm^{-2} .

Based on the by-products e.g. aromatic compounds (4-chlorocatechol, catechol, phenol, p-benzoquinone, hydroquinone) and carboxylic acids (as maleic, formic, fumaric, succinic, oxalic, malonic and acetic acids) identified by UHPLC-UV/DAD and the changes of the concentration of chloride ion (Cl⁻) that were identified by ionic chromatography (IC), a reaction pathway was proposed for Phe and 4-CPh mineralization by the E-peroxone process. The results of this study suggest that the E-peroxone treatment is a promising way to treat phenolic compounds polluted water when compared to ozonation and electrolysis alone.

In this sense, it was concluded that ozone alone only partially mineralizes the Phe and 4-CPh molecule and mainly leads to the formation of aliphatic compounds. In addition, the toxicities of Phe and 4-CP and its degradation products were established by using a bioassay with lettuce seeds (*Lactuca sativa*). It was concluded that, E-peroxone process not only mineralizes the organic molecule but also eliminates the toxicity of the treated phenolic solution. It is worth mentioning that this was not observed when degrading the phenolic compounds either by ozonation or electrolysis.

RESUMEN

El tratamiento con E-peroxonación implica el burbujeo del efluente del generador de ozono (mezcla de gases O_2 y O_3) en un reactor de columna de burbuja de vidrio de flujo ascendente que está equipado con un cátodo de diamante dopado con boro para transformar el O_2 en el gas burbujeado H_2O_2 . El H_2O_2 generado *in situ* reacciona con el O_3 burbujeado para producir el radical hidroxilo (HO^\bullet), que degrada de manera no selectiva los compuestos orgánicos rápidamente en la solución.

Estos efectos se atribuyen principalmente a la producción intensiva de reactivos altamente oxidativos y no selectivos tales como radicales hidroxilo en el medio de oxidación de E-peroxonación.

Las altas tasas de degradación y mineralización de casi todos los contaminantes del modelo en agua por el proceso de E-peroxonación y por la simplicidad del proceso lo convierten en una excelente alternativa a otros procesos de oxidación avanzada.

Con la configuración simple del proceso mediante los sistemas existentes de ozonización y electrólisis se pueden adaptar fácilmente para que E-peroxonación aumente la eficiencia de degradación de compuestos no biodegradables. Así mismo, el alto costo asociado con la necesidad de consumo de ozono y electricidad puede reducirse considerablemente.

En este trabajo, se evaluó la disminución de la concentración de compuestos fenólicos (fenol y 4-clorofenol) presentes en el agua mediante la combinación de procesos de oxidación avanzada (POA). Gracias a la significativa producción de HO^\bullet , el tratamiento con E-peroxona mejoró tanto la degradación de Phe y 4-CPh como la eliminación total de carbono orgánico (TOC) en comparación con la ozonización (O_3) y la electro-oxidación (EO) sola. En condiciones de reacción óptimas, la degradación completa de 4-CPh y la eliminación de TOC se lograron en 45

y 120 min de proceso de E-peroxona, respectivamente, mientras que la degradación completa de Phe y la eliminación de TOC se lograron en 20 y 60 min, respectivamente.

Las variables estudiadas fueron pH 7.0 ± 0.5 fue monitoreado pero no se controlado durante los experimentos, 0.05, 0.1 y 0.150 L min⁻¹ de caudal de flujo del gas, concentración de ozono de 5 y $6 \pm 0,5$ mg L⁻¹. Además, 1.0, 2.0 y 3.0 A que corresponden a densidades de corriente de 20, 40 y 60 mA cm⁻².

Basándose en sub-productos como compuestos aromáticos (4-clorocatecol, catecol, p-benzoquinona, hidroquinona) y ácidos carboxílicos (como ácido maleico, fórmico, fumárico, succínico, oxálico, malónico y acético) identificados por UHPLC-UV / DAD y en los cambios de la concentración de ion cloruro (Cl⁻) que se detectaron mediante cromatografía iónica (IC), se propuso una vía de reacción para la mineralización de Phe y 4-CPh. Esto mediante el proceso de E-peroxonación, cuyos resultados sugieren que el tratamiento con E-peroxonación puede proporcionar una forma prometedor de tratar el agua contaminada con Phe y 4-CPh.

En este sentido, se concluye que el ozono solo mineraliza parcialmente la molécula de Phe y 4-CPh y conduce principalmente la formación de compuestos alifáticos. Finalmente, las toxicidades de Phe y 4-CP y sus productos de degradación se determinaron mediante el uso de un bioensayo con semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) y se concluye que, a diferencia del proceso de E-peroxonación, no solo mineraliza la molécula orgánica, sino que también elimina la toxicidad de la solución fenólica tratada.

INTRODUCCIÓN

Hace algunos años, 30 para ser precisos, el agua era un recurso que no era valorado ni apreciado tanto por el ser humano como hoy en día. La región, municipio, estado y país que posee y tiene este vital líquido se puede denominar así mismo poderoso y con una alta riqueza de agua dulce. En 2013, Vasudevan & Oturan [1] mencionan que “*el agua es una de las señales claras de prosperidad, salud, serenidad, belleza, arte, pureza y muchos otros atributos*”. Por lo anterior, se sugiere que los recursos hídricos de un país constituyen uno de sus bienes más preciados y en un futuro no muy lejano el agua será una señal de poder de un estado o país.

El agua subterránea es más confiable y menos costosa debido a que la misma naturaleza ayuda a tratar este tipo de agua por medio de la filtración de las capas de la tierra misma.

Actualmente se reconoce que más de 1.200 millones de personas carecen de acceso a agua potable; 2.600 millones tienen poco o nada de saneamiento; y millones de personas mueren anualmente (3.900 niños al día) por enfermedades transmitidas a través de agua insegura o excrementos humanos [1] provocando enfermedades.

Aunque el agua está disponible en el planeta Tierra en una cantidad del orden de $1,400 \times 10^6 \text{ km}^3$, sólo el 2,5% de los recursos hídricos mundiales se componen de agua dulce. Entre las aguas dulces, sólo el 5% de ellas, o el 0.15% del total de las aguas del mundo están disponibles ya que el resto está contenido en los glaciares polares o glaciares en altitud (**Fig. 1**) [1].

Las reservas mundiales de agua dulce son limitadas y cada vez menos y de menor calidad y se espera que esto afecte de manera significativa a muchas personas del mundo. Aunque en países pocos desarrollados y sub-desarrollados como México cuentan con ingresos medios de agua y tienen actualmente un consumo de agua importante, el crecimiento rápido de la población y el uso ineficiente del agua en todos los sectores se espera una escasez de agua en el futuro. Tradicionalmente, los países desarrollados tienen un alto consumo de agua per cápita y necesitan concentrarse en la reducción de su consumo a través de técnicas y prácticas de gestión del agua.

Para 2025, India, China y algunos países de Europa y África tendrán una escasez de agua, a menos que ésta se utilice de una manera adecuada y que se implementen algunas iniciativas de gestión para un uso racional [2].

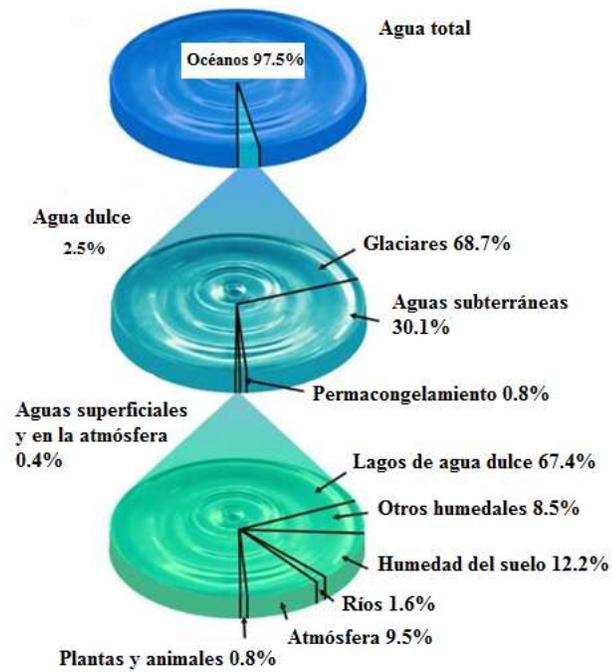


Figura 1. Distribución del agua en el planeta [2].

Por lo anterior, es que se debe mantener y cuidar este recurso, introduciendo tecnologías que recuperen o preserven este líquido tan importante.

CAPÍTULO I



MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

I. Contaminantes orgánicos

Existe preocupación sobre la introducción y distribución de compuestos orgánicos en el ambiente, especialmente aquellos de origen antropogénico (son aquellos materiales que se incorporan por los humanos al medio ambiente). Los problemas de disposición de este tipo de residuos, regularmente conducen a su descarga en un río o algún otro cuerpo de agua. Para argumentar lo anterior se encontraron evidencias en la literatura científica de que aguas potables, de recreación, irrigación y pesca están contaminadas con compuestos orgánicos ajenos a ellas y cuyos orígenes de estos compuestos son diversos.

Entre estos compuestos se encuentran los hidrocarburos aromáticos polinucleares, compuestos sintéticos como los plaguicidas, detergentes, bifenilos policlorados, petroquímicos e hidrocarburos halogenados. Los orígenes de estos compuestos son diversos [3-6].

Los hidrocarburos aromáticos halogenados, entre ellos los compuestos fenólicos clorados, requieren una especial atención debido a sus efectos sobre el sabor y olor del agua potable, de igual manera su toxicidad sobre la vida acuática en aguas naturales y sus efectos sobre la salud humana [7]. Estas sustancias en su mayoría de origen sintético cuya naturaleza química los hace estables y resistentes a la degradación tanto bioquímica como por factores físicos. Esta característica desfavorable se debe a que estos compuestos contienen por lo menos un anillo aromático en su estructura y uno o más átomos de halógeno (cloro, bromo, yodo y flúor) [8-9].

El anterior escenario nos lleva a mostrar que existen ciertos compuestos orgánicos que subsisten aún después de pasar a través de los tratamientos primario y secundario. Incluso se pueden encontrar en el efluente debido a que son resistentes e incluso perjudiciales a los microorganismos empleados en los sistemas biológicos de tratamiento. Estas sustancias son comúnmente llamados compuestos orgánicos refractarios y pueden ser detectados a través del análisis específicos o mediante los resultados de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) cuando sus concentraciones son relativamente bajas [9]. Entre ellos se encuentra el fenol (**Fig. 2**) y sus derivados, que han sido considerados como contaminantes prioritarios [10], ya que provocan efectos nocivos cuando están presentes en cuerpos de agua [11] principalmente cambio de color y olor debido a los subproductos de degradación causadas por las quinonas [12].

Los compuestos fenólicos se pueden definir como cualquier núcleo aromático que lleva un grupo hidroxil (OH). Esta definición incluiría fenoles dihidrídicos y trihidrídicos, hidroxibenzoico ácidos, nitro-, cloro-amino-, metoxi-, fenoxi y alquil-fenoles. También son algunos de los derivados hidroxil de núcleos aromáticos condensados tales como naftoles. Productos de degradación de pesticidas tales como 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético), TFM (3-trifluorometil-4-nitrofenol) y Carbaryl® (1-naftil-metilcarbamato) también están incluidos [13].

Los compuestos fenólicos pueden tener efectos tóxicos, ser persistentes y bioacumulación en seres humanos, vegetales y organismos acuáticos [9,12]. Tales efectos se presentan principalmente sobre el sistema nervioso central y pueden propiciar la muerte en cortos tiempos de exposición [14]. El envenenamiento agudo por fenol puede causar desórdenes gastrointestinales severos, insuficiencia renal, fallas en el sistema circulatorio, edema pulmonar y convulsiones. Dosis letales de fenol pueden ser absorbidas a través de la piel. Algunos de los órganos dañados con mayor frecuencia por exposición crónica al fenol son el páncreas y los riñones [11, 14-15].

Los compuestos fenólicos, especialmente los clorados (**Fig. 4**), pueden constituir una seria amenaza para la vida en caso de introducirse de alguna manera al organismo. La Organización Mundial de la Salud (OMS) presenta tablas de las sustancias químicas nocivas en agua potable, donde se encuentran algunos compuestos fenólicos como: el pentaclorofenol con un valor guía provisional de $9 \mu\text{g L}^{-1}$; el 2,4,6-triclorofenol con un valor guía de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Asimismo, presenta tablas de valores de sustancias en agua potable que pueden causar daños a los consumidores, en las que se encuentran el 2- clorofenol en un intervalo de $0.1-10 \mu\text{g L}^{-1}$; así como el 2,4-diclorofenol en un intervalo de $0.3-40 \mu\text{g L}^{-1}$ (OMS, 1996). La EPA [10] publicó en su Registro Federal once fenoles sustituidos considerándolos peligrosos para la salud humana y les asigna una concentración máxima admisible en agua potable en un intervalo de $60-400 \mu\text{g L}^{-1}$ en relación con su grado de toxicidad [11,14].

Debido a esto, el estudio y desarrollo de procesos de degradación y remoción eficientes para el tratamiento de aguas residuales que contengan este tipo de compuestos es un asunto de gran importancia para proteger al medio ambiente, los mantos freáticos y la salud humana, dicho lo anterior muchas investigaciones hoy en día se centran en el estudio de los compuestos fenólicos.

Aunque se pueden aplicar a una amplia gama de compuestos, el fenol y los fenoles sustituidos simples se utilizan con frecuencia como contaminantes modelo en el estudio del rendimiento de diferentes tecnologías de tratamiento en soluciones acuosas y procedentes de agua residual. Por tal razón, es muy importante conocer más detalle de estos compuestos y se explica a continuación.

I.1 Fenol y clorofenoles

Fenol es el nombre específico de hidroxibenceno y es el nombre genérico de cualquier molécula que contiene uno o más grupos hidroxilo unidos a un anillo aromático (**Fig. 2**).

El fenol fue descubierto en 1834 por Runge, que lo aisló del alquitrán de hulla y lo llamó ácido carbólico. En 1841 Laurent lo obtuvo en forma cristalina, determinó su composición, y lo llamó ácido fenólico, que más tarde se abrevió a fenol. Finalmente, Kekule formuló su estructura molecular en 1858. Hasta finales del siglo XIX, todo el fenol se recuperó del carbón. Se utilizó principalmente como desinfectante. En 1897 Hoffmann fue el primero en sintetizar el ácido acetilsalicílico, el ingrediente activo de la aspirina, a partir del fenol en forma pura y estable. En los años 1900 la demanda de fenol creció con la comercialización de las resinas fenólicas después de la Primera Guerra Mundial, los bisfenoles después de la Segunda Guerra Mundial y los policarbonatos durante los años sesenta. El primer fenol sintético fue producido comercialmente por el proceso de bencenosulfonato. Hoy en día más del 95% de fenol, es producido por el proceso de oxidación del cumeno, y el resto se produce por oxidación de tolueno o se recupera del alquitrán de hulla. Todavía no se ha comercializado un proceso directo para la oxidación de benceno en fenol [16].

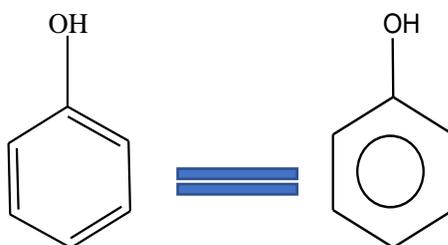


Figura 2. Estructura química del Fenol [17].

El fenol tiene un punto de fusión de 40.9 °C. a temperaturas más bajas se cristaliza como una masa blanca. En el estado fundido es un líquido transparente e incoloro. El punto de fusión y

solidificación del fenol se reduce considerablemente por trazas de agua (**Fig. 2**). A temperaturas de hasta 68.4 °C es parcialmente miscible con el agua. El fenol es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, éteres, ácidos e hidrocarburos halogenados. Es menos soluble en hidrocarburos alifáticos. El fenol existe en solución tanto en su especie protonada como en la desprotonada, con las proporciones en función del pH. El fenol es un ácido débil que se disocia en el ion fenolato más un protón a pH 10, (**Fig. 3**).

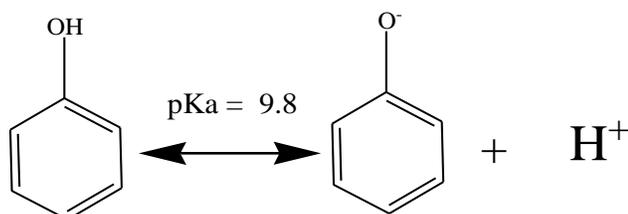


Figura 3. Formación del ion fenolato.

A pH 7, el 100% del fenol se encuentra en su forma neutra, pero a pH de 9.8 el 50% del fenol se encuentra como ion fenolato [18]. Por lo anterior, su comportamiento en procesos de sorción depende fuertemente del pH.

La Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades de los Estados Unidos, (ATSDR) por sus siglas en inglés, describe al fenol como un sólido incoloro a blanco cuando se encuentra en forma pura. A temperatura ambiente, tiene una presión de vapor baja y es una masa cristalina clara o ligeramente rosada, polvo blanco o líquido espeso. Es muy soluble en alcohol y ligeramente soluble en agua. El fenol en su preparación comercial es un líquido que se evapora más lentamente que el agua. Su olor es alquitranado y dulce [17], su fórmula química del fenol es C₆H₅OH (**Fig. 2**).

La estructura química del fenol (**Fig. 2**) muestra que posee un anillo bencénico y un grupo hidroxilo sustituyendo uno de los átomos de hidrógeno propios del benceno (C₆H₆). La presencia del anillo bencénico permite que el fenol tenga la capacidad de estabilizarse y esto puede producir que pierda con relativa facilidad el hidrógeno de su grupo hidroxilo, permitiendo que se comporte como un ácido débil [19]. El fenol es sensible a agentes oxidantes. Puede sufrir múltiples reacciones de sustitución electrofílica, por ejemplo, halogenación y sulfonación. Además, reacciona con compuestos carbonílicos, en medio ácido y básico. La formación de resinas fenólicas son producto de la hidroximetilación con la subsecuente

condensación del fenol en presencia de formaldehído. Así mismo, el fenol puede quemarse en presencia de oxígeno y producir monóxido de carbono (CO) como producto de combustión incompleta, siendo éste último un gas tóxico [19].

Se ha demostrado que los compuestos fenólicos son tóxicos para la vida acuática a partes por millón y varios compuestos fenólicos tienen la capacidad de transmitir sabores y olores a los suministros de agua potable y la vida acuática comestible a niveles de partes por billón. Las propiedades de sabor y olor (organolépticas) de ciertos derivados del fenol han sido la razón para establecer dichos criterios para el fenol [13].

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas producidas añadiendo cloro al fenol (**Fig. 4**). Hay 5 tipos básicos de clorofenoles y 19 clorofenoles diferentes. La mayoría de los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente. Tienen un fuerte sabor y olor a medicamento. Es posible detectar el sabor de pequeñas cantidades de clorofenoles en agua.

Algunos clorofenoles se usan como pesticidas. Otros se usan como antisépticos. Pequeñas cantidades se producen cuando agua potable se desinfecta con cloro. También se producen en el proceso de blanqueamiento de pulpa de madera para producir papel [11].

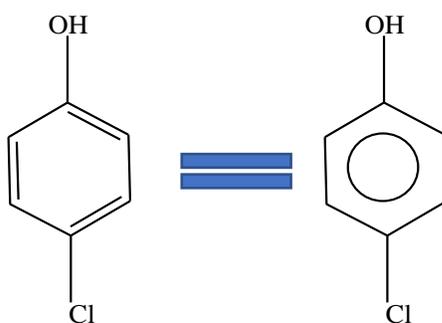


Figura 4. Estructura química del 4-Clorofenol [17].

I.1.1 Propiedades físicas y químicas

La determinación de propiedades fisicoquímicas de los compuestos fenólicos, tales como su solubilidad en agua, los valores de pKa, el coeficiente de reparto n-octanol/agua (log P) y su densidad relativa, ha sido la base sobre la que se ha edificado el conocimiento de los factores moleculares que gobiernan su distribución medioambiental. Estos datos son también esenciales para la interpretación de los mecanismos de las reacciones orgánicas y para los estudios

concernientes a la relación estructura-actividad aplicables a Farmacología y Toxicología. En la **Tabla 1**, se muestran algunas propiedades físico-químicas, así como la estructura (peso molecular) de los fenoles que serán objeto de nuestro estudio.

Las propiedades físicas y químicas del fenol y 4- CPh se describen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fenol y 4- CPh [17].

Propiedad	Fenol	4-CPh
Fórmula química	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ ClO
Peso Molecular	94.11 g/gmol	128.56 g/gmol
Estado Físico	Sólido	Sólido
Color	Sin color a un rosado bajo	Cristal blanco ó rosa
Olor	Aromas definidos, algo repugnante, dulce y picante	
Punto de Ebullición (°C)	181.75	220.0
Punto de Fusión (°C)	43 y 40.9 (material ultrapuro)	43.1 – 43.7
Densidad a 20 °C (g/cm³)	1.049	1.2238
Solubilidad a 25 °C (g/ L)	93	27
Coefficientes de partición:		
Log K_{ow}	1.46	2.39
Presión de vapor a 25 °C (mm Hg)	0.35	0.23
pKa	9.89	9.37

En relación a sus propiedades físicas los fenoles más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, pero con puntos de ebullición bastante elevados debido a su facilidad para formar enlaces de hidrógeno. Son incoloros, salvo que presenten algún grupo capaz de dotarles

de coloración, como por ejemplo el grupo NO_2 . No obstante, se oxidan con facilidad, por lo que a menudo se les encuentra coloreados, a menos que estén cuidadosamente purificados. La oxidación de los fenoles depende del grado de exposición a la luz y al aire y de la presencia de impurezas metálicas. El transcurso de la oxidación es complejo e influye en gran medida su propia estructura, aunque la mayoría de ellos dan lugar a derivados de difenilo o a quinonas que son las responsables del color.

La mayor parte de los fenoles, fundamentalmente los más sustituidos, son poco solubles en agua y su solubilidad se ve drásticamente disminuida cuando aumenta la fuerza iónica del medio.

En cuanto a sus propiedades químicas, los fenoles son compuestos de carácter ligeramente ácido, propiedad que los distingue de los alcoholes. Esta diferencia entre los alcoholes y los fenoles se debe a la estabilidad del ión fenóxido por deslocalización de la carga en el anillo aromático. La mayoría de los fenoles son menos ácidos que el agua, lo que permite que los hidróxidos alcalinos en disolución acuosa reaccionen con ellos para formar sales o iones fenóxidos, mientras que los ácidos minerales los transforman de nuevo en fenoles. En general, la constante de acidez de los fenoles comprende entre 10^{-5} y 10^{-10} , mientras que el de los ácidos carboxílicos es menor alrededor de 10^{-5} .

La presencia de sustituyentes donadores de electrones (activantes) en el anillo aromático hace disminuir la acidez del fenol al dificultar la deslocalización de la carga en el anillo. Por ello, los metilfenoles tienen valores de pK_a más elevados, mientras que la presencia de sustituyentes aceptores de electrones (desactivantes), como el NO_2 y el Cl , hace aumentar la acidez del fenol considerablemente. El efecto se hace más fuerte cuando los sustituyentes se encuentran en la posición orto- o para- con respecto al grupo hidroxilo, debido a la conjugación de esas posiciones con dicho grupo [17,19].

I.1.2 Toxicidad

La toxicidad de los compuestos fenólicos es conocida desde hace mucho tiempo [20]. Buikema *et al.*, (1979) [13] clasificaron a los fenoles como inhibidores metabólicos no específicos. El pentaclorofenol, al igual que otros fenoles, ejerce una inhibición de enzimas o sistemas de enzimas, probablemente por unión a proteínas mitocondriales. Sin embargo, la mayoría de los efectos se centran en la reducción de la síntesis de ATP (adenosin trifosfato) y el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa, aunque no afectan la fosforilación de otros

sustratos. Estos mecanismos afectan a una gran variedad de organismos de distintas formas, por lo cual los fenoles muestran distintos grados de toxicidad.

Por otro lado, esta actividad desacoplante es diferente según la estructura del fenol. Esto parece estar asociado a la capacidad del hidroxilo fenólico de disociarse al pH de la membrana mitocondrial y actuar como grupo protonóforo, por lo cual, dado que los sustituyentes influyen en el valor del pKa, modificarán dicha actividad desacoplante.

La toxicidad de los fenoles varía con la posición y el número de sustituyentes en el núcleo aromático. La toxicidad es mayor para los sustituyentes halogenados, siendo los yodo-fenoles y bromo-fenoles más tóxicos que los clorofenoles. En cuanto a la posición relativa, la toxicidad sigue el orden p- > m- > o-. También se produce un aumento de capacidad tóxica con el número y el volumen de los sustituyentes[13]. Por otro lado, Schultz y Riggin (1985) [21] atribuyen un mayor carácter tóxico a los sustituyentes aceptores de electrones frente a los donadores. También se ha comprobado que el aumento de la toxicidad de los clorofenoles con el número de sustituyentes ^-Cl está relacionado con la difícil biodegradación de estos compuestos, y ésta, a su vez, con el aumento de la lipofilia [21]. Además de este factor debe tenerse en cuenta el bloqueo de las enzimas debido al mayor tamaño molecular [22]. Schultz y Riggin (1985) [21] encontraron, asimismo, una correlación entre la toxicidad de los fenoles y el coeficiente de partición n-octanol/agua (K_{ow}), que es una medida de la lipofilia. La bioconcentración de los fenoles es un factor importante que contribuye a su toxicidad. Debido a la relación con la lipofilia se encuentra que el pentaclorofenol, que es el más lipófilo entre los policlorofenoles, es el que más se bioconcentra.

Todos los clorofenoles poseen actividades bactericidas, fitotoxicidad y capacidad de bioacumulación en organismos, que aumentan al aumentar el grado de cloración y la sustitución desde la posición orto [23]. La mayor toxicidad de los clorofenoles más clorados se puede atribuir a un aumento de la lipofilia que conduce a un mayor potencial de absorción en el organismo. Los clorofenoles sustituidos en la posición *orto* son generalmente de menor toxicidad que los *meta* y *para*, porque el cloro orto-sustituido parece proteger al grupo OH, que aparentemente interactúa con el sitio activo en organismos acuáticos [23]. Por otro lado, la toxicidad también depende de la medida en que las moléculas de clorofenol se disocian, con una

toxicidad creciente cuando el pH disminuye, porque las formas más tóxicas no disociadas predominan a pH más bajo.

Dado que estos compuestos poseen efectos tóxicos sobre los organismos vivos, las legislaciones nacional e internacional recogen los niveles máximos permitidos de fenoles en aguas. La agencia de protección medioambiental norteamericana (EPA 8041, 1995)[24] ha seleccionado 21 fenoles contaminantes prioritarios en función de su frecuencia de aparición, toxicidad y persistencia (**Tabla 2**). Mientras que la ATSDR [25] coloca al fenol en la posición número 181 en el 2015 y elimina al 4-clorofenol de esta lista prioritaria.

Mientras que en la legislación de la Unión Europea (directiva 80/778/EEC) [8] se establece la concentración máxima admisible de fenoles en agua de bebida, que debe ser $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ para el contenido total y $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ para contenido individual. Por tanto, se requieren métodos de determinación con límites de detección menores de 10^{-9} M.

Tabla 2. Clasificación de la EPA de contaminantes prioritarios [24]

Contaminantes Fenólicos	
Fenol	2-metilfenol
3-metilfenol	4-metilfenol
2-clorofenol	3-clorofenol
4-clorofenol	2,4-diclorofenol
2,6-diclorofenol	2,4,5-triclorofenol
2,4,6-triclorofenol	2,3,4,5-tetraclorofenol
2,3,4,6-tetraclorofenol	2,3,5,6-tetraclorofenol
Pentaclorofenol	2,4-dimetilfenol
4-cloro-3-metilfenol	2-amino-4-clorofenol
2-nitrofenol	4-nitrofenol
2,4-dinitrofenol	2-(1-Metilpropil)-4,6-dinitrofenol
4,6-dinitro-2-metilfenol	2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol

En México la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 [26] establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo

humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento de agua, por lo cual las concentraciones máximas permisibles que marca la Norma para fenoles o compuestos fenólicos es del orden de 0.001 mg L^{-1} .

El fenol es un producto químico común presente en muchos productos aromáticos. Se sabe que tiene una alta toxicidad para los peces a un nivel de concentración de $1\text{-}2 \text{ mg L}^{-1}$. Además, causa una toxicidad aguda para los humanos [27].

Previos estudios realizados por Wang, 1987 [28] reporta que el valor de EC_{50} para fenol varía entre 230 y 324 mg L^{-1} para biomasa y entre 120 y 220 mg L^{-1} para longitud de raíz después de 2 o 5 días de exposición usando semillas de rábano (*Raphanus sativus*), *Abutilon theophrasti*, *Panicum milliacecum*, *Lettuce sativa* y *C. sativus*.

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel, o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado con el aire o el humo. La cantidad de fenol que ingresa al cuerpo humano depende de la forma como esté presente el fenol y del tiempo de exposición cuando se aplican ciertos productos que contienen fenol o algún derivado de éste como se muestra en la **Fig. 5** [14-15,29].

En el ser humano, la intoxicación aguda de fenol produce vasodilatación, depresión cardíaca, hipotermia, coma y paro respiratorio. La ingestión de 1 g de fenol es letal para el ser humano. En términos generales, los síntomas de la intoxicación por di y trihidroxifenoles (resorcinol, hidroquinona, pirogalol) son similares a los del fenol. La hidroquinona es más tóxica que el fenol. En solución acuosa, se han comunicado dosis letales de 0.2 g/kg (conejo) y 0.08 g/kg (gato) [14-15,29].

El catecol es un subproducto de degradación del fenol y el contacto de esta sustancia con la piel produce una dermatitis eccematosa caracterizada por presentar lesiones inflamatorias diversas tales como: eritema, vesículas, pápulas y exudación. En algunos casos raros, la absorción a través de la piel ha producido síntomas tóxicos muy similares a los del fenol, con la excepción de algunos efectos centrales marcados (convulsiones). La administración de dosis altas de

catecol produce una depresión predominante del sistema nervioso central y una elevación sostenida de la tensión arterial. La dosis oral letal aproximada es de 0.3 g/kg en perros y 0.16 g/kg en cobayos [14-15,29].



Figura 5. Ejemplos de productos que contienen fenol o subproductos del fenol.

Los fenoles además de tener un efecto sobre los organismos, representan un problema estético para el ambiente acuático ya que alteran las características de sabor y olor, sobre todo los diclorofenoles que se forman durante el tratamiento de las aguas residuales; una concentración de $28 \mu\text{g L}^{-1}$ de fenol desarrolla un olor intenso y un color que va desde tonalidades amarillas hasta cafés; con el objetivo de evitar los problemas estéticos provocados por la descarga de aguas negras con altos contenidos de fenoles [30].

I.1.3 Fuentes que generan contaminación fenólica

La presencia de fenoles en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico, fundamentalmente, de carácter industrial. Desde el punto de vista de la contaminación, es de sumo interés la presencia de estos compuestos en aguas y sedimentos, por lo que es necesario prestar mucha atención e interés al origen, migración y distribución de los fenoles en los distintos tipos de efluentes acuosos. Antes de entrar en materia, es interesante señalar la presencia de fenoles en otras partes de la naturaleza. Así, por ejemplo, el ácido o-hidroxibenzóico (ácido salicílico), del que se deriva la aspirina, puede obtenerse de la corteza de sauce. El timol, anetol, eugenol e isoeugenol son responsables de los olores del tomillo, el anís, el clavo y la nuez moscada, respectivamente. Algunos tienen efectos fisiológicos y así, se ha comprobado que los constituyentes irritantes de la hiedra contienen el sistema del 1,2-dihidroxibenceno (catecol) sustituido en posición meta- con una cadena larga de un grado de insaturación variable. De manera general, se encuentran numerosos compuestos fenólicos en plantas cuyas funciones biológicas se deben principalmente a su actividad antioxidante, su capacidad de unir especies con oxígeno activo y especies electrófilas, la capacidad de inhibir la nitrosación y de quelatar iones metálicos, su potencial auto-oxidación, y su capacidad de modular ciertas actividades enzimáticas en las células.

La mayoría de los compuestos fenólicos que se pueden encontrar en aguas residuales son de origen industrial. Son utilizados en industrias de cuero y textiles, coquerías, refinerías de petróleo, destilerías de alquitrán, síntesis y formulación de pesticidas, fábricas de pasta de papel, plantas de tratamiento de maderas, fábricas de colorantes, entre otras. En la **Tabla 3**, se muestran los principales usos y orígenes industriales de estos compuestos en función de su economía y del medio ambiente [13].

En los procesos de producción, refinación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos en la industria del petróleo genera gran cantidad de sustancias fenólicas, las cuales poseen concentraciones de fenol que oscilan entre 0.7 y 500 mg L⁻¹. La composición química de este tipo de aguas es muy variable pero depende de la naturaleza del hidrocarburo, método de tratamiento del tipo de yacimiento y del funcionamiento de las diferentes operaciones del proceso [31]

Tabla 3. Síntesis y usos industriales de los fenoles [13]

Tipo de Fenol	Origen	Usos
Fenol	Cumeno, benceno	Resinas fenólicas, bisfenol A, alquifenoles, caprolactama
Clorofenoles	Fenol, clorobenceno, nitrobenceno	Biocidas e intermediarios para biocidas, preservación de maderas
Alquifenoles	Fenol	Antioxidantes, gasolina, aceite, grasas, plásticos
Resorcinol	Halofenoles, ácido bencensulfónico, ácido fenosulfónico, benceno	Antioxidantes, colorantes, antisépticos, medicamentos, explosivos
Hidroquinona	Anilina	Fotografía, antioxidantes, medicamentos
Nitrofenoles	Fenol, nitroclorobenceno, benceno	Tintes, intermediarios de síntesis, explosivos

Compuestos peligrosos y nocivos como el fenol (Phe) y 4-clorofenol (4-CPh) y sus conocidos subproductos de degradación como la hidroquinona (HQ) y p-benzoquinona (p-BQ) se encuentran a menudo en aguas residuales, principalmente de las industrias petroquímicas, pintura, pesticidas, conversión de carbón. El tratamiento de este tipo de aguas que contienen muchos de estos compuestos orgánicos, especialmente aromáticos, mediante un proceso biológico puede no ser viable para el tratamiento de estos contaminantes [32].

Martínez-Huitl en 2009 resume las principales tecnologías y métodos utilizados para remover compuestos orgánicos en aguas residuales (**Fig. 6**) [33]. Estas técnicas suelen aplicarse en forma combinada en plantas depuradoras de efluentes industriales y urbanos para procesar eficientemente aguas contaminadas por la actividad humana.

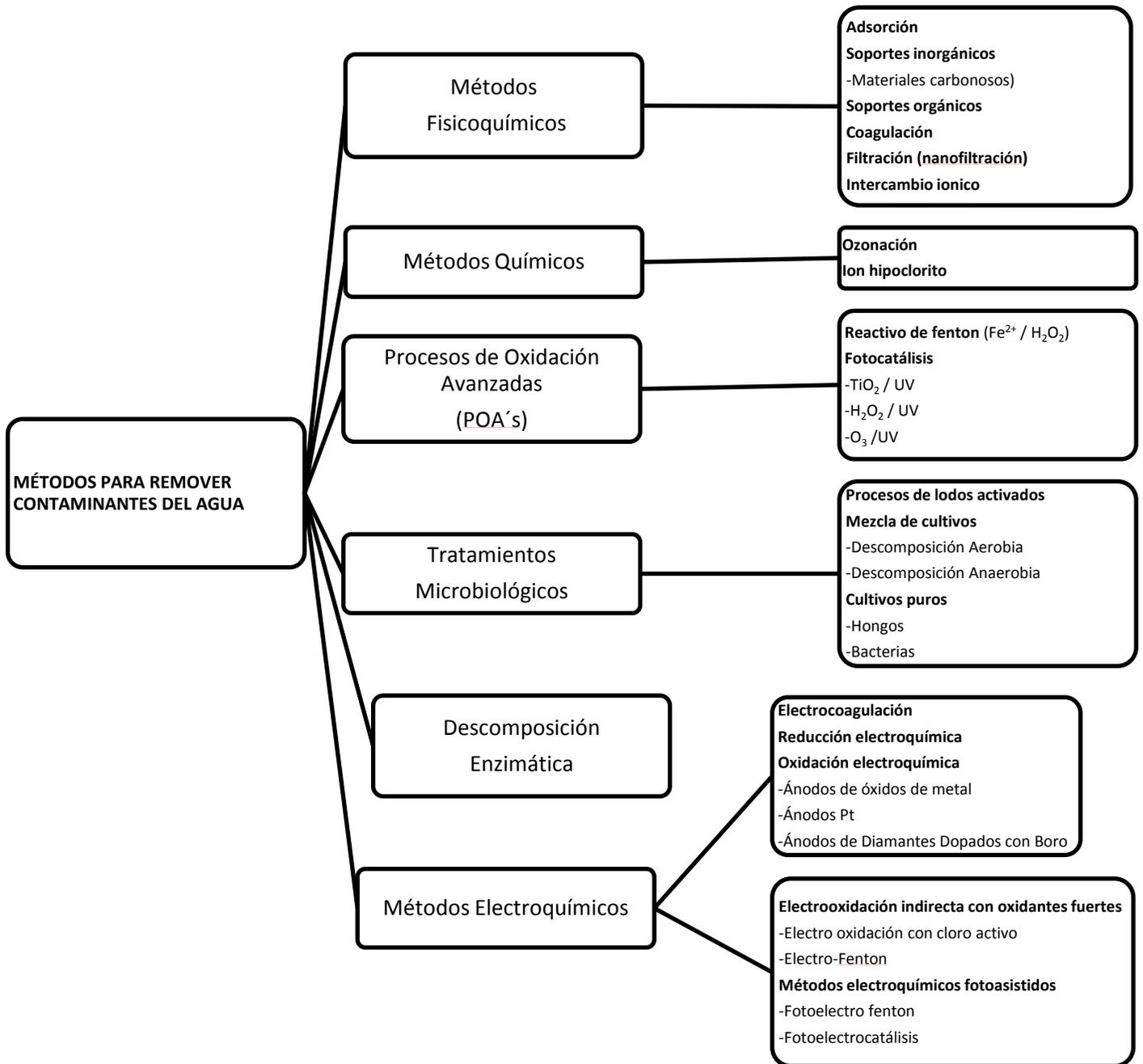


Figura 6. Métodos utilizados para remover compuestos orgánicos en aguas residuales [33].

Sin embargo, existen ciertos compuestos refractarios a estos métodos, los cuales resultan, en estos casos, inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por las Normas o por el uso de las aguas tratadas.

Es en este marco en el que, durante los últimos años, se han venido desarrollando los denominados procesos de oxidación avanzadas (POA's). Esto ha motivado el desarrollo de

nuevas tecnologías que permitan incrementar la eficiencia en la remoción de dichos compuestos.

I.2 Procesos de oxidación avanzada (POA's)

Los procesos de oxidación avanzada, aunque hacen uso de diferentes sistemas reactivos, poseen la misma característica química, la producción del radical hidroxilo (HO^\bullet).

Los radicales HO^\bullet son especies extraordinariamente reactivas, atacan la mayor parte de las moléculas orgánicas [34]. También se caracterizan por una pequeña selectividad de ataque que es un atributo útil para un oxidante utilizado en el tratamiento de aguas residuales y para resolver problemas de contaminación.

La versatilidad de los POA's también se ve reforzada por el hecho de que ofrecen diferentes formas posibles para la producción de radicales HO^\bullet permitiendo así un mejor cumplimiento de los requisitos de tratamiento específicos.

En la última década, los POA's se han demostrado como un medio eficaz de tratamiento de aguas residuales. El principal objetivo de los POA's es la oxidación de los contaminantes orgánicos utilizando radicales HO^\bullet que son altamente reactivos y destruyen los orgánicos con una tasa muy alta y baja selectividad.

Los POA's se clasifican dependiendo de la fase de reacción o del método de generación de HO^\bullet , generalmente clasificado como químico (procesos Fenton), electroquímico, sonoquímico (métodos de ultrasonido), y métodos fotoquímicos (UV / H_2O_2 , fotólisis UV / O_3 , Fotocatálisis TiO_2) [35].

Una aplicación adecuada de POA's para el tratamiento de aguas residuales debe considerar que hacen uso de reactivos caros como H_2O_2 / ozono y por lo tanto es obvio que su aplicación no debe reemplazar, los tratamientos más económicos como los biológicos.

En la **Tabla 4**, se muestra una lista de las diferentes posibilidades ofrecidas por POA's.

Tabla 4. Procesos de oxidación avanzadas POA's [34,36].

Reactivos	Tipo de POA's
H_2O_2 / Fe^{2+}	Fenton
H_2O_2 / Fe^{3+}	Fenton-like
$H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+}) / UV$	Foto-Fenton asistido
H_2O_2 / Fe^{3+} - oxalato	
$Mn^{2+} / \text{ácido oxálico} / \text{ozono}$	
$TiO_2 / h\nu / O_2$	Fotocatálisis
O_3 / H_2O_2	Peroxonación
O_3 / UV	
H_2O_2 / UV	

I.2.1 Criterios para la aplicación de los POA's

Las potencialidades ofrecidas por los POA's pueden ser explotadas para integrar tratamientos biológicos mediante una degradación oxidativa de sustancias tóxicas o refractarias que entran o salen de la etapa biológica. Otro aspecto relacionado con la oportunidad de la aplicación de POA's es que se refiera a la carga contaminante de desechos normalmente expresada como DQO. Sólo los residuos con un contenido de DQO relativamente pequeño ($\leq 5.0 \text{ g L}^{-1}$) pueden ser adecuadamente tratados mediante estas técnicas, ya que un mayor contenido de DQO requeriría el consumo de cantidades demasiado grandes de reactivos caros. Los desechos con contenidos de contaminantes masivos pueden ser tratados de manera más conveniente mediante oxidación húmeda o incineración [34].

La combinación de los POA's con otras tecnologías está siendo muy utilizada hoy día, debido a lo anterior varios de los trabajos de investigación se han centrado en establecer algunos parámetros y mecanismos por los cuales al combinar dichos procesos se desarrolla una sinergia

que da lugar a un aumento en las eficiencias de eliminación de los contaminantes presentes en el agua residual [37-39] y disminución del tiempo de tratamiento en comparación con los procesos individuales [40]. Los POA's generan el radical hidroxilo que es una especie oxidante capaz de degradar o romper las moléculas contaminantes presente en el agua residual a sustancias más pequeñas y biodegradables.

En los POA's se produce el radical hidroxilo (HO^\bullet). Estos radicales no poseen una alta selectividad [41-42], debido a esto pueden ser muy reactivos y eliminar completamente la materia orgánica de los efluentes (**Ec. 1**) logrando la mineralización hasta especies inocuas para el ambiente, CO_2 y H_2O .



I.3 Ozonación (O_3)

La ozonación es una tecnología avanzada de oxidación, que no es exclusiva para la potabilización de agua, ya que tiene numerosas aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales, debido a que mejora su biodegradabilidad haciendo más fácil el tratamiento biológico convencional. Las aplicaciones del ozono en tratamiento de aguas residuales, pueden agruparse en tres categorías, como desinfectante o biocida, oxidante clásico para remover contaminantes orgánicos, y pre o post-tratamiento de agentes para ayudar en otras operaciones unitarias como la coagulación, la floculación, la sedimentación, entre otros [43].

La ozonación consiste en la adición de ozono molecular que actúa directamente sobre los sitios nucleofílicos y enlaces insaturados de los compuestos orgánicos [44].

El ozono es uno de los oxidantes más fuertes aplicados técnicamente. Su acción es selectiva, y la cinética de la reacción depende de la naturaleza de los compuestos orgánicos. Para disociar compuestos orgánicos, las constantes de velocidad de segundo orden varían de 10^{-1} a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ según el grado de disociación de la especie [44].

Los procesos avanzados de oxidación ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$, O_3 / UV) hacen uso de la acción indirecta del ozono. Se basan en la generación de radicales hidroxilo HO^\bullet que son mucho más reactivos y menos selectivos que el ozono. Por otra parte, la cinética de las reacciones es más rápido: según los compuestos, las constantes cinéticas varían de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Debido a la rápida cinética

de las reacciones, los procesos de tratamiento que utilizan estas técnicas de oxidación son a menudo limitados por la transferencia de masa de ozono al agua [44].

La ozonación es una de las tecnologías más utilizadas actualmente por su altas eficiencias ya que en este proceso se genera el ozono (O_3), que junto con el radical hidroxilo hacen que este tipo de proceso sea aplicado al tratamiento del agua residuales, agua embotellada [45], desinfección [46], esterilización, elimina olores y actualmente considerado como oxidación verde de contaminantes presente en agua y entre otros [23, 47].

Sin embargo, la desventaja del proceso de ozonación, es la necesidad de producción *in situ* del ozono. Para tal efecto, el aire seco u oxígeno pasa a través de un campo eléctrico fuerte para producir una alta concentración de ozono. Cuando se usa aire seco, se produce 0.5-3.0% en peso de ozono, mientras que el oxígeno puro que se utiliza produce 1.0-6.0% en peso de ozono.

Teóricamente, se pueden producir 1058 g de ozono a partir de 1 kWh de energía eléctrica, pero este valor es 150 g de kWh en la práctica. Esto significa que el proceso de ozonación para el tratamiento de agua requiere un alto costo debido a la baja eficiencia de producción de ozono. Además, algunos contaminantes son resistentes a la ozonación solo porque el ozono es un oxidante altamente selectivo. Se observó que la eliminación y la eficacia de la mineralización de algunos contaminantes como los ftalatos, colorantes sintéticos y algunos productos farmacéuticos han sido ineficaces cuando solo se utiliza ozono para el tratamiento de aguas residuales, y también pueden producirse subproductos tóxicos. en el uso de altas dosis de ozono [48].

I.3.1. Áreas de aplicación del proceso de ozonación [45]:

- ✚ agua potable
- ✚ Agua de refrigeración
- ✚ piscinas
- ✚ agua embotellada
- ✚ Aguas industriales que contengan fenoles, cianuros, entre otros.
- ✚ Fuga de vertederos

- ✚ Aire de lavado de aire de escape
- ✚ Líneas de agua en la planta para aguas ultra puras
- ✚ Aguas acuáticas marinas (a base de sales libres de bromuro)

I.3.2. Principales efectos del tratamiento de ozonación

- a. Desinfección
- b. Oxidación de:
 - ✚ Mn (II), Fe (II), ... (presentes en aguas subterráneas reducidas)
 - ✚ Fenol, clorofenoles, aminas entre otros.
 - ✚ Cianuro
 - ✚ Ión bromuro
 - ✚ Colores y compuestos que forman el sabor
- c. Mejora la degradación microbiológica de los materiales orgánicos disueltos en procesos microbiológicos subsiguientes
- d. Posible mejora de procesos de sedimentación, floculación-filtración y flotación Mn (II), Fe (II).

I.3.3. Las principales ventajas del uso del ozono son [49]:

- ✚ Es uno de los agentes oxidantes y desinfectantes más fuerte disponibles.
- ✚ No se producen residuos en su descomposición, el oxígeno es el único producto de su degradación.
- ✚ Es usado en Procesos de Oxidación Avanzado (POAs) para la generación de especies más oxidantes.
- ✚ Es capaz de disminuir los costos globales de los procesos si se utiliza en las primeras etapas del proceso.

I.3.4. Desventajas del ozono son [49]:

- ✚ Es inestable, y su solubilidad en agua es baja.
- ✚ El costo de producción por kg de ozono es más alto que el de otros oxidantes ó desinfectantes.
- ✚ Los equipos y sistemas que utilizan ozono se deben diseñar con materiales resistentes, al igual que los equipos de seguridad para los operadores expuestos al ozono.

I.3.5. Propiedades del ozono

El ozono es una especie con poder oxidante alto ($E^0=2.08$ V/SHE) solo por debajo del radical OH^{\bullet} ($E^0 =2.80$ V/SHE). El poder oxidante del ozono lo hace ser muy reactivo a las moléculas contaminantes que contengan en su estructura enlaces simples o múltiples enlaces del tipo $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ [50-51]. La ozonación ha sido utilizado comúnmente para decoloración de aguas residuales y de la industria textil principalmente en aquellas donde utilizan colorantes orgánicos debido principalmente a la destrucción de los grupos azoicos de los colorantes [52].

En la ozonación el efecto del pH es muy importante, es el parámetro fundamental para generar la producción del radical hidroxilo por descomposición del ozono es el pH básico cercano a 12 [52] algunos autores muestran que aumentando el pH a 8-9 producen un incremento de la eficiencia [53], sin embargo a pH ácidos la descomposición del ozono se reduce.

Debido a su configuración electrónica (**Fig. 7**), el ozono tiene diferentes tipos de reacciones en agua, formando radicales libres.



Figura 7. Estructura y comportamiento químico del ozono [45]

I.3.6 Mecanismo de acción del ozono

Estos radicales libres, se propagan a través de mecanismos de pasos elementales para producir el radical hidroxilo (HO^{\bullet}), los cuales son extremadamente reactivos con cualquier especie orgánica y algunas especies inorgánicas, presentes en el agua.

En la **Tabla 4**, se listan los potenciales de reducción de distintas especies como el ozono y los radicales hidroxilo [43].

Tabla 4. Potenciales REDOX de algunas especies oxidantes

Especie	E^0 (V, 25°C)
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (HO\cdot)	2.80
Oxígeno atómico (O $_2$)	2.42
Ozono (O$_3$)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H $_2$ O $_2$)	1.78
Radical perhidroxilo (HO $_2\cdot$)	1.70
Permanganato (MnO $_4^-$)	1.68
Dióxido de cloro (HClO)	1.57
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl $_2$)	1.36
Bromo (Br $_2$)	1.09
Yodo (I $_2$)	0.59

Puede observarse que, después del flúor, el OH \cdot es el agente oxidante más poderoso, ésta característica le confiere gran reactividad y muy baja selectividad, haciendo posible su ataque a una amplia gama de compuestos orgánicos, conduciendo en muchos casos a la mineralización del contaminante (esto es, su transformación en formas minerales como CO $_2$, H $_2$ O e iones inorgánicos).

Por esta razón, las reacciones del ozono en agua pueden ser clasificadas como directas e indirectas (**Fig. 8**). Las reacciones directas son las verdaderas reacciones del ozono, que son las reacciones donde la molécula de ozono reacciona con especies químicas mientras que reacciones indirectas se realizan con el radical hidroxilo (HO^\bullet), formado de la descomposición del ozono de reacciones directas, con los compuestos presentes en el agua, por lo tanto, las reacciones directas del ozono (**Ec. 2 y 3**), son el paso inicial hacia las reacciones indirectas (**Ec. 4 y 5**), las cuales se muestran a continuación [43].

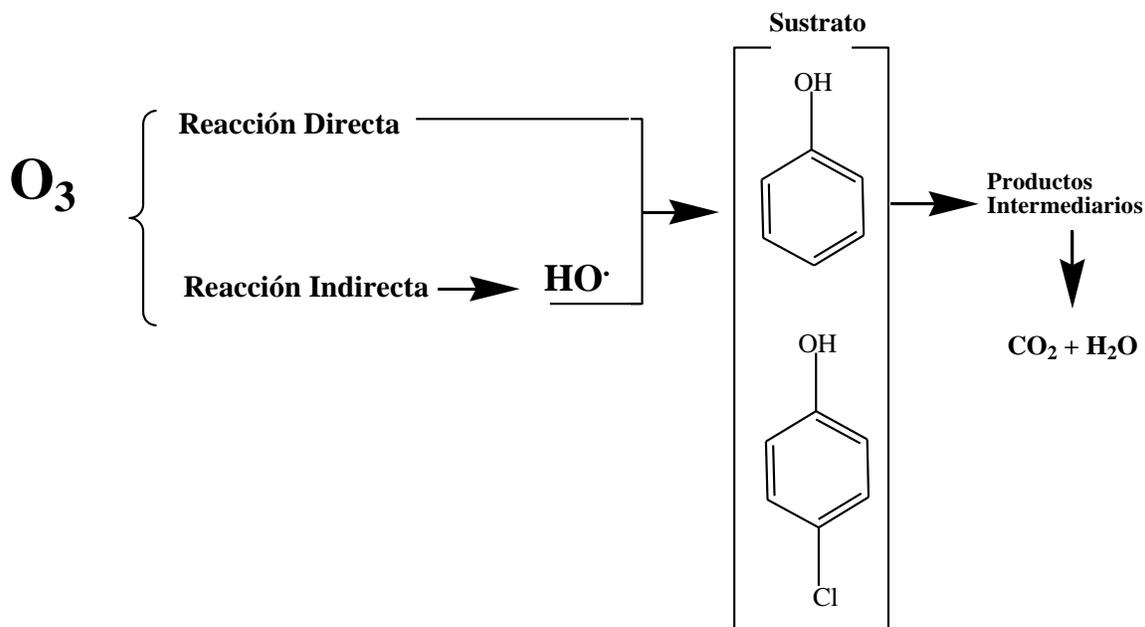
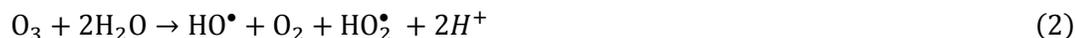


Figura 8. Ruta de reacción que sigue el proceso de ozonación (modificado de [54])

Las dos vías de oxidación compiten por el sustrato (es decir, compuestos que se oxidan). La oxidación directa con ozono acuoso es relativamente lenta y selectiva (comparado con la oxidación de radical hidroxilo), pero la concentración de ozono acuoso es relativamente alta. Por otro lado, la reacción del radical hidroxilo es rápida y no selectiva [55], pero la concentración del radical hidroxilo en condiciones normales de ozonación es relativamente pequeña [43].

- En condiciones ácidas, la **oxidación directa** con el ozono molecular es la que predomina.
- En condiciones que favorecen la producción de HO•, tales como pH alto, la exposición a UV, o la adición de peróxido de hidrógeno, la **oxidación indirecta** comienza a dominar.

Cuando el ozono se encuentra en ausencia de luz, por sí solo puede ser capaz de reaccionar directamente con el sustrato orgánico (R) y oxidarlo (Rox) mediante una reacción selectiva y lenta (**Ec. 6**). Sin embargo, la reacción de ozonación se vuelve rápida cuando se produce el radical HO• pero esta vía no es selectiva (**Ec. 7**) [53]:



La producción de ozono electroquímicamente se forma por la descomposición electrolítica del agua en el ánodo mediante las **Ec. 8 y 9** [47],



Cuando se genera el O₃ en un proceso electroquímico hay una competencia con la evolución del O₂ y por lo tanto se favorece mayormente esta evolución del oxígeno y menormente la producción de O₃ (**Ec. 10**) [47],



En la **Tabla 6**, se listan los potenciales de reducción y las distintas reacciones que se llevan a cabo con las distintas especies oxidantes.

Tabla 6. Potenciales y reacciones Redox para los oxidantes usados como desinfectantes en el tratamiento de agua [35]

Oxidante	Reacción	E ⁰ (V/SHE)
<i>Radical Hidroxilo</i>	$HO^{\bullet} + H^{+} + e^{-} \leftrightarrow H_2O$	2.80
	$HO^{\bullet} + e^{-} \leftrightarrow HO^{-}$	1.89
<i>Ferrato (VI)</i>	$FeO_4^{2-} + 8H^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2.20
	$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^{-} \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^{-}$	0.70
<i>Ozono</i>	$O_3 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.08
	$O_3 + H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow O_2 + 2OH^{-}$	1.24
<i>Peróxido de Hidrógeno</i>	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$	1.78
	$H_2O_2 + 2e^{-} \leftrightarrow 2OH^{-}$	0.88
<i>Permanganato</i>	$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
	$MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e^{-} \leftrightarrow MnO_2 + 4HO^{-}$	0.59
<i>Hipoclorito</i>	$HClO + H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cl^{-} + H_2O$	1.48
	$ClO^{-} + H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow Cl^{-} + 2HO^{-}$	0.84
<i>Perclorato</i>	$ClO_4^{-} + 8H^{+} + 8e^{-} \leftrightarrow Cl^{-} + 4H_2O$	1.39
<i>Cloruro</i>	$Cl_2 + 2e^{-} \leftrightarrow 2Cl^{-}$	1.36
<i>Oxígeno disuelto</i>	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$	1.23
	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \leftrightarrow 4OH^{-}$	0.40

1.3.6.1. Oxidantes secundarios formados a partir del ozono acuoso

Como se puede observar en la **Fig. 9**, en el agua una gran cantidad de ozono acuoso es generalmente transformado a oxidantes secundarios y reducidos a las especies resumidas en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Oxidantes secundarios formados a partir del ozono acuoso [35].

H_2O_2/HO_2^-	Peróxido de hidrógeno, una fracción que está presente en forma disociada (pK_a 11.3)
HO_2^\bullet / O_2^-	Radical hidroperoxilo y disociado a su forma anión superóxido (pK_a 4.7)
HO^\bullet	Radical hidroxilo, es el más importante y más reactivo de los oxidantes secundarios. Reacciona con todo tipo de solutos que pueden ser oxidados, como iones bicarbonato y carbonato.
$HCO_3^\bullet / CO_3^{\bullet-}$	Radical carbonato, un oxidante terciario y muy selectivo
$HOBr$ $/BrO^-$	Ácido hipobromoso e hipobromito (en aguas que contienen bromuro) (pK_a 9)
MnO_4^-	Permanganato (En aguas que contienen manganeso)
RO^\bullet	Radicales oxy, posiblemente producidos desde radical peroxi ROO^\bullet que cuando forman el oxígeno molecular adicionan al carbón orgánico radicales y transfieren un átomo de oxígeno a un receptor)

Todas las posibles rutas se presentan en la **Fig. 9** y pueden originar diferentes productos. También se pueden dar rutas simultáneas, pero solo uno de ellos puede ser significativamente posible.

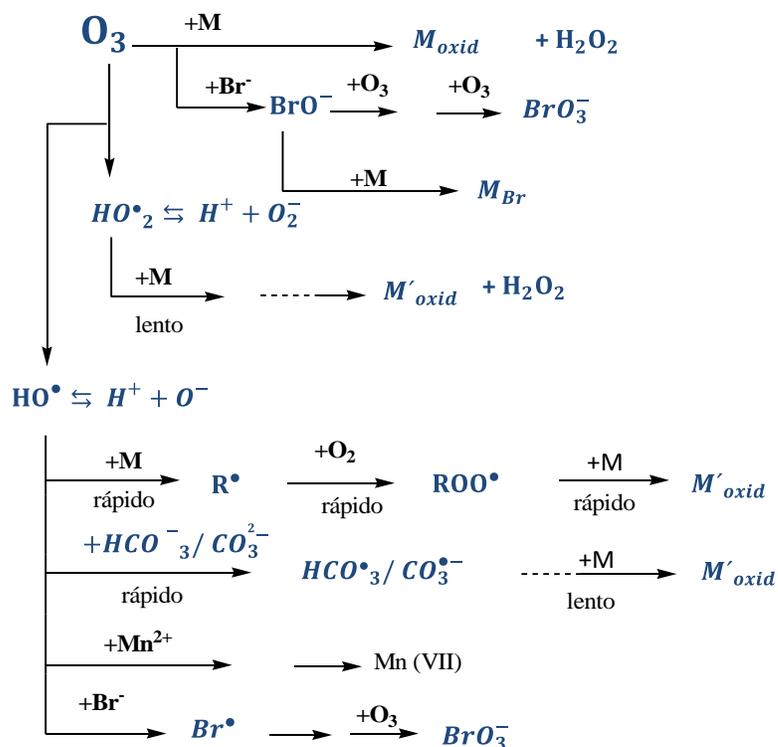


Figura 9. Reacciones directas del ozono con solutos (M o Br-) y reacciones de los oxidantes secundarios dominantes (adaptado de [45]).

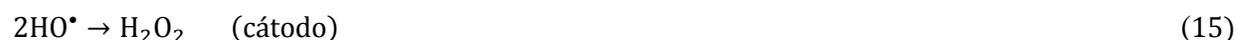
I.4 Electro-oxidación /oxidación electroquímica (EO)

La electro-oxidación (EO) es una técnica muy robusta para el tratamiento de efluentes de agua residuales debido a que asegura la completa mineralización de los compuestos contaminantes presentes [56]. La oxidación electroquímica se produce por medio de reacciones anódicas indirectas y/o directas en las que el oxígeno se transfiere desde el disolvente (agua) al producto a oxidar. La principal característica de este tratamiento es que utiliza energía eléctrica (por medio de una fuente de poder) como vector para la descontaminación ambiental. En este tipo de oxidación, el compuesto a degradar reacciona a los oxidantes (por ejemplo HO^\bullet), que se han generado electroquímicamente e *in situ* [57].

En varias investigaciones los autores hacen uso de diferentes ánodos, algunos por su eficiencia, otros por el costo y muchos otros por las propiedades fisico-químicas de los electrodos. Actualmente el electrodo de Diamante Dopado con Boro (DDB) es considerado como un ánodo ideal por su resistencia a condiciones ácidas y básicas, su alta reactividad con respecto a la oxidación orgánica, por su potencial anódico alto, uso eficiente de la energía eléctrica consumida [58], entre otros.

I.4.1 Propiedades de la electro-oxidación

La eficiencia oxidativa de este proceso se basa en el uso de dos mecanismos, ambos considerados responsables de oxidar y degradar la materia orgánica. El primer mecanismo es la oxidación directa que se lleva a cabo en el ánodo (1), en este paso el contaminante orgánico se adsorbe sobre la superficie del electrodo (ánodo) y se degrada por acción de la transferencia de electrones vía anódica [45]. La segunda vía es la oxidación indirecta (2) del efluente contaminado mediante la generación de especies oxidantes como el radical hidroxilo, cloruro, hipoclorito, ozono y peróxido de hidrógeno electrogenerados *in situ* (Ec. 11- 17) [45,59-61].



I.4.2 Ventajas - desventajas del tratamiento de agua con EO

Esta tecnología no requiere de agentes químicos adicionales para ser usados durante el proceso y solo requiere de un alto poder oxidativo de los ánodos [56]. La principal característica de este tratamiento es que utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental. En este tipo de oxidación, el compuesto a degradar reacciona con los oxidantes, que se han generado electroquímicamente *in situ*.

Para todos los compuestos probados, con este tipo de oxidación se logra la eliminación prácticamente completa de DQO de los contaminantes con una eficiencia de corriente muy alta. La eficiencia obtenida en cada caso parece depender de la densidad de corriente, así como de la naturaleza del contenedor de aniones en las aguas residuales. Este tipo de tecnología es de alto

costo debido a los tipos de electrodos (ejemplo DDB) que se utilizan para generar tanto los radicales hidroxilos como otras especies oxidantes, sin embargo, cuando se usan otros tipos de electrodos como grafito, el proceso tiene un costo bajo.

Existen parámetros que determinan el desempeño de la EO/O₃ para lograr eficiencias altas se deben tener en cuenta: *Potencial y densidad de corriente, régimen de transporte de masa, el diseño de la celda electroquímica, tipo de electrolito soporte, concentración y naturaleza del contaminante, pH y temperatura.*

Todos estos parámetros y su efecto se discuten con a continuación.

I.4.3 Influencia de los parámetros operativos que controlan el proceso EO y O₃

I.4.3.1 Potencia y densidad de corriente

Estos parámetros controlan la reactividad y el rango de reacción y por tanto determinan la eficiencia de los procesos. Estos factores van a determinar la distribución espacial del consumo de los reactivos y por esta razón se debe esperar que sea los más homogéneamente posible.

La corriente de operación (i) y la densidad de corriente (j) son muy importantes en EO porque son los únicos parámetros que se pueden controlar directamente. En los sistemas EO, el espaciado interelectrodos es fijo y la corriente se suministra continuamente (es decir, modo galvanostático). La densidad de corriente (intensidad por unidad de área del electrodo) puede ser el término al que se hace referencia con mayor frecuencia porque controlar la velocidad de reacción y, en consecuencia, comúnmente define la eficiencia del proceso. Sin embargo, la eficiencia también depende de otras condiciones, como se explica a continuación. En términos generales, en el rango bajo i (es decir, cuando el EO no está cinéticamente limitado por el transporte de materia orgánica a la superficie del ánodo), un aumento en i conduce a una mayor eliminación de contaminantes. Por el contrario, en el rango alto i (es decir, cuando el proceso está controlado por el transporte masivo), se espera que un aumento en i que mejore la evolución del O₂, dando lugar a una disminución en la eficiencia de la corriente (EC) (**Ec. 18**) [62] y un aumento en los costos de energía [40].

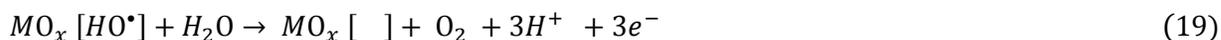
$$\text{Eficiencia de corriente (\%)} = \frac{(\Delta DQO)FV_s}{8It} \times 100 \quad (18)$$

Donde:

ΔDQO es la disminución en DQO (g dm^{-3}) en un tiempo determinado t (s), V_s es el volumen de la solución (dm^3), F es la constante de Faraday ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$), I es la corriente aplicada (A) y 8 es la masa equivalente de oxígeno (g equiv^{-1}).

Existen varios trabajos de investigación que muestran que el grado de degradación del contaminante está directamente relacionado con el incremento de la densidad de corriente de trabajo con respecto al valor límite [53]. Aumentando la eficiencia de cada proceso por estar relacionado con la generación de $\bullet\text{OH}$ sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, cuando se excede el valor límite la degradación deja de incrementar proporcionalmente al incremento de la corriente dando lugar a reacciones denominadas parásitas, el ejemplo más destacado es la evolución del O_2 .

La evolución de oxígeno es una reacción paralela que ocurre de forma inevitable (**Ec. 19**) [63] [64]. También existen evidencias experimentales que certifican que sobre materiales con alto sobrepotencial para la evolución de oxígeno, como PbO_2 y SnO_2 dopados con cationes metálicos cuyos óxidos presentan un sobrepotencial de evolución de oxígeno bajo, los compuestos orgánicos se degradan totalmente hasta CO_2 y H_2O [63].



La densidad de corriente es un parámetro que puede ser controlado y está dado por la intensidad de corriente aplicada por unidad del área del electrodo. Si se requiere trabajar en rangos bajos de densidades de corrientes generalmente el proceso EO no estará cinéticamente limitado por el transporte de masa de los contaminantes presentes en solución en la superficie del ánodo. Con el aumento de la corriente (i) generalmente se conduce a una mayor eliminación de las especies contaminantes. Cuando se tiene un rango alto de corriente y el proceso se encuentra controlado por el transporte de masa se espera que aumente la corriente para aumentar o mejorar la evolución de O_2 , lo que resultaría en la disminución de la eficiencia de corriente (CE) y por consecuencia un aumento en los costos de energía. Es importante tener en cuenta que un incremento en la densidad de corriente no necesariamente resulta en un aumento de la eficiencia en la oxidación o en la tasa de oxidación.

No sólo la densidad de corriente afecta la eficiencia del proceso sino también la generación de especies fuertemente oxidantes producidas en el ánodo, en el cátodo a partir del electrolito soporte la producción de tales oxidantes también es controlada por la corriente y otras variables de reacción; por ejemplo, el O₂ disuelto, temperatura, pH e incluso algunos iones inorgánicos presentes y las propiedades fisicoquímicas del ánodo.

Estudios realizados recientemente con la EO/O₃ muestran valores altos de densidad de corriente que van en el rango de 20-80 mA cm⁻² [40].

I.4.3.2 pH

El efecto del pH del medio es un parámetro importante para el buen funcionamiento del proceso combinado y de los procesos individuales. En el caso del proceso de EO la eliminación o remoción de los contaminantes se lleva a cabo a un valor de pH óptimo para cada especie. Este comportamiento se atribuye a la estructura química del contaminante, debido a lo anterior una molécula electro-activa en medio alcalino (pH básico) puede llegar a ser más fácilmente oxidada que en medio ácido [40].

Así mismo el pH afecta el potencial REDOX de muchos de los compuestos disueltos en la solución. Esto se justifica ya que el potencial de oxidación usualmente se lleva a cabo en medio ácido y es mayor que en medio alcalino. Sin embargo la degradación electroquímica de muchos contaminantes está íntimamente influenciada por el cambio del pH inicial [53].

I.4.3.3 Efecto de la naturaleza y la concentración del contaminante

Actualmente la combinación del proceso EO/O₃ incluye la eliminación de contaminantes de agua residual, soluciones acuosas de colorantes, agua residual industrial e industrial de tipo complejo, soluciones acuosas de p-nitrofenol, ácido oxálico, efluentes industriales y colorantes en solución en aguas residuales. Su porcentaje de eliminación de estos contaminantes se estima por la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y por la mineralización vía carbono orgánico total (COT) [40]. Lo anterior lleva a establecer que la naturaleza de la molécula contaminante puede afectar también la eficiencia del tratamiento. No obstante Comninellis *et al.*, 2000 [65] en el caso de ácidos alifáticos, demostraron que el proceso electroquímico es independiente de la naturaleza del contaminante. Sin embargo, si se cambia el pH del medio la estructura de la molécula se puede modificar lo que permite un aumento o disminución de la tasa de eliminación.

El efecto que tienen los tipos de ánodos activos y no activos (**Tabla 7**) se encuentra relacionado directamente con la velocidad de degradación de los contaminantes; es decir, en los ánodos no activos sólo se ejerce una pequeña influencia, en contraparte en los ánodos activos existen diferencias en el comportamiento y las eficiencias de eliminación del contaminante presente y de su concentración.

I.4.3.4 Hidrodinámica de la celda electroquímica

La adecuada hidrodinámica de la celda electroquímica puede provocar un buen transporte de masa que afectará positivamente la acción de la densidad de corriente en EO. Si adicionalmente se incorpora convección, ya sea por agitación y/o suministro de gas, este transporte de masa será mejor y por lo tanto se garantiza un sistema homogéneo y que las moléculas contaminantes lleguen a la superficie del electrodo para ser degradadas, en el caso de la oxidación directa. La hidrodinámica se ve afecta por la forma de operación de la celda, ya sea en flujo continuo o bien de manera intermitente (batch). Cada una de estas operaciones determina una hidrodinámica diferente y por ende una interacción diferente entre las especies. En cuanto al suministro de gas éste se puede realizar por la parte superior [66] o inferior, la celda puede configurarse de diferentes materiales por ejemplo de vidrio (cilindros) y/o teflón. Las celdas típicas con alimentación inferior requieren además de un filtro poroso por el cual va a pasar el gas (aire, ozono o mezcla de O_3-O_2) [48]. Esta parte se elimina en las columnas de burbujeo de flujo descendente.

El *diseño de la celda electroquímica* abarca parámetros como las dimensiones, presencia o ausencia de una membrana de separación, la geometría de los electrodos, la distancia entre cada electrodo (ánodo/cátodo) y el modo de operación (flujo continuo o batch). Estos parámetros son importantes ya que afectan la eficiencia del tratamiento electroquímico.

En *cuanto al régimen de transporte de masa*, debe presentar un valor alto de coeficiente para que la concentración del contaminante se encuentre uniformemente disuelto y esto permita un contacto más fácilmente posible con la superficie del electrodo para ser degradado así mismo se logra ser más eficiente el proceso.

I.4.3.5 Concentración y flujo del gas (O₃)

La concentración del ozono es variada [23], las dosis típicas de aplicación de ozono varían desde 1 a 3 mg L⁻¹ cuando se usa la ozonación para la producción de agua para beber, la dosis recomendada es de 1 a 2 mg L⁻¹ de ozono. Quizás un inconveniente operacional del proceso es la corta vida media del ozono (segundos) [45]. La concentración de ozono disuelto se verá afectada principalmente por la presión y la temperatura, además claro, de la velocidad con la que esté siendo consumido por el proceso de oxidación.

I.4.3.6 Tipo de material y superficie anódica

El *tipo de material del electrodo* a elegir debe ser económico, poseer una estabilidad fisicoquímica y mecánica al medio y una alta actividad de oxidación a los compuestos contaminantes y una baja actividad hacia los sitios de reacción por ejemplo en la evolución del oxígeno.

La elección del ánodo debe de cumplir con los siguientes criterios según señalamientos de diversos autores [40]: ser de bajo costo y tener una gran durabilidad en términos de vida útil, poseer una alta estabilidad fisicoquímica al medio y a la corrosión, que no forme una capa de pasivación, tenga una suficiente conductividad eléctrica y por último que contar con una alta actividad catalítica y selectividad.

Para el proceso de EO generalmente se usan materiales anódicos que incluyen los siguientes electrodos: ánodos estables dimensionalmente (DSA), grafito y electrodos de diamante dopados con boro (DDB). Los ánodos de dióxido de plomo PbO₂ han sido usados por su alta estabilidad, bajo costo y por su alto potencial de evolución de oxígeno. Hamza et al.,2011 [67] en su investigación reportan la mineralización completa del 1,3,5- trimethoxybenzene en medio ácido mediante el uso de un ánodo de óxido de plomo (PbO₂) [68].

Actualmente los electrodos dopados y en especial los de diamante dopados con boro (DDB) por su alto poder oxidante han demostrado poseer una gran habilidad para producir radicales hidroxilo en comparación con el bajo poder oxidante de ánodos como platino (Pt), óxido de iridio (IrO₂) y óxido de estaño (SnO₂) [53].

En la **Tabla 8**, se muestra los diferentes tipos de ánodos que se han utilizado en la electro-oxidación que van desde los electrodos del tipo activos y no activos y así mismo su clasificación por su potencial de oxidación siendo el p-Si/DDB con el más alto potencial de oxidación de 2.2 a 2.6 V (electrodo no activo) compitiendo con el primer lugar el electrodo Ti/Pt con potencial de oxidación de 1.7-1.9 V (electrodo activo).

Tabla 8. Clasificación del tipo de Material Anódico con base a su potencial de oxidación en medio ácido [40]

Tipo de Ánodo y composición			
<i>Activos</i>	<i>Potencial de Oxidación (V)</i>	<i>No-Activos</i>	<i>Potencial de Oxidación (V)</i>
RuO ₂ -TiO ₂	1.4-1.7	Ti/PbO ₂	1.8-2.0
DSA®-Cl ₂			
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5-1.8	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2
DSA®-O ₂			
Ti/Pt	1.7-1.9	p-Si/BDD	2.2-2.6
Carbón			
Grafito			

En la **Tabla 9**, se muestran los potenciales de oxidación de los diferentes electrodos y su grado de poder de oxidación del ánodo, como indica la flecha el poder de oxidación indica que los mejores electrodos son los de diamante dopados con boro p-Si/BDD y el que presenta menor poder de oxidación es el de óxido de titanio- óxido de rutenio RuO₂-TiO₂.

Tabla 9. Potencial de oxidación, evolución del sobrepotencial del O₂ y poder de oxidación del material anódico en medio ácido [9].

Electrodos	Potencial de Oxidación de orgánicos (V) ⁽¹⁾	Sobrepotencial de evolución del O ₂ ⁽²⁾	Poder de Oxidación del ánodo
RuO₂-TiO₂	1.4-1.7	0.18	
DSA®-Cl₂			
IrO₂-Ta₂O₅	1.5-1.8	0.25	
DSA®-O₂			
Ti/PtO_x	1.7-1.9	0.3	
Ti/PbO₂	1.8-2.0	0.5	
Ti/SnO₂-Sb₂O₅	1.9-2.2	0.7	
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3	

⁽¹⁾ Dependiendo de la densidad de corriente aplicada.

⁽²⁾ Considerando un sobrepotencial para la evolución del O₂ de 0.1 mA cm⁻²

Las eficiencias en los resultados del acoplamiento EO/O₃ se pueden explicar mediante mecanismos de electrogeneración de oxidantes fuertes (O₃, HO•, H₂O₂, SO₄•⁻). Y la suma de todos en el proceso resulta en una sinergia del proceso combinado. Para explicar mejor esto, se muestran los diferentes mecanismos por los cuales este proceso es mejor combinado que individuales (**Ec. 20-25**) [52].

En trabajos previos se reporta el uso de electrodos DDB [69-70], y que por su alta eficiencia forman productos como el peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato, ozono que al combinarse con el radical hidroxilo (**Ec. 20**) forma el peroxodisulfato por la oxidación del sulfato (**Ec. 21**) y el ozono es generado por la oxidación del agua (**Ec. 22**) [69].





Sin embargo el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ que se formó por la reacción entre el peroxodisulfato con el intercambio de electrones forma un radical más oxidante el persulfato ($E^0 = 2.6 \text{ V}$) (**Ec. 23 y 24**) [71].



Y además se genera también el radical hidroxilo (**Ec. 25**) sobre la reacción con el agua y el persulfato.



Los electrodos de diamante dopado con boro (DDB) es un nuevo electrodo que recientemente ha recibido gran atención, gracias al desarrollo de tecnologías para sintetizar películas de diamante de alta calidad a una tasa de deposición comercialmente viable.

El nivel de dopado de boro en la capa de diamante expresado como relación B / C es de aproximadamente 1000-10000 mg L^{-1} [60].

Los electrodos DDB de alta calidad poseen varias propiedades tecnológicamente importantes que los distinguen de los electrodos convencionales, tales como:

- ✚ Una ventana de potencial extremadamente amplia en electrolitos acuosos y no acuosos: en el caso del diamante de alta calidad, la evolución del hidrógeno comienza a aproximadamente -1,25 V frente a SHE y la evolución del oxígeno comienza a +2,3 V frente a SHE; por lo tanto, la ventana potencial puede exceder 3 V.
- ✚ Estabilidad a la corrosión en medios muy agresivos: la morfología del electrodo de diamante es estable durante el ciclo a largo plazo, desde la evolución del hidrógeno hasta el oxígeno.
- ✚ Superficie inerte con bajas propiedades de adsorción y una fuerte tendencia a resistir la desactivación.
- ✚ Capacitancia de doble capa muy baja y corriente de fondo: la interfase diamante-electrolito es idealmente polarizable y la corriente entre -1000 y +1000 mV frente a SCE

es $<50 \mu\text{A cm}^{-2}$. La capacitancia de doble capa es en un orden de magnitud menor que la del carbono vítreo.

Gracias a estas propiedades, durante la electrólisis en la región de la descarga de agua, los ánodos DDB promueven la producción de HO^\bullet débilmente adsorbidos, que mineralizan selectiva y completamente a los contaminantes orgánicos con una alta eficiencia de corriente [60].

Weiss *et. al.*, [72] estudiaron la oxidación de fenol, comparando dos tipos de ánodos DDB y PbO_2 , es este estudio demostraron que las remociones de fenol mediante COT y DQO se lograron más rápidamente con DDB que con PbO_2 . Además, la energía requerida para la eliminación del 99% del fenol fue de 80 y 330 kWh m^{-3} para ánodos DDB y PbO_2 , respectivamente.

Otros trabajos también han demostrado que los electrodos de Si/DDB pueden lograr una oxidación más rápida y una mejor eficacia de incineración que el Ti/ PbO_2 en el tratamiento de naftol, 4-clorofenol, tensioactivos de ácido cloránílico y herbicidas [60].

I.4.3.7 Tipo de electrolito soporte

El material electrolítico para esta tecnología va a permitir que la corriente (i) fluya en todo el sistema y además va a lograr que se generen especies oxidantes.

Para alcanzar el valor de conductividad deseado, se agrega rutinariamente cloruro de sodio o sulfato de sodio. Cabe resaltar que cuando se usan cloruros, se favorecerá la oxidación mediada por Cl^- [40] y compite con la oxidación mediada por HO^\bullet .

Generalmente en la mayoría de estudios a nivel laboratorio usan soluciones sintéticas de un tipo de contaminante (mezcla de contaminantes) y un electrolito soporte que contiene concentraciones de sales los cuales permiten aumentar la conductividad iónica de la misma sin embargo muchas veces esta concentración es quizás mucho más alta que en muchos efluentes. Por otro lado estas mismas sales se pueden oxidar como es el caso del sulfato y generar persulfatos en los ánodos del tipo no activos.

Martínez-Huitle *et al.*, 2015 [40] mencionan que adicionar grandes concentraciones de sales a un efluente real no es una práctica que se tenga que hacer y se debe evitar porque es otra fuente de contaminación aunque secundaria.

I.4.3.8 Temperatura

Este parámetro no ha sido muy estudiado en comparación con algunos otros, sin embargo, el efecto de la temperatura sobre la eficiencia total del proceso tiene poca influencia en el proceso EO bajo la acción de los HO• sin embargo algunos autores mencionan que aumentando la temperatura se favorece el transporte de masa hacia los electrodos debido a la disminución de la viscosidad del medio. También han demostrado que el aumento de la temperatura disminuirá la concentración de ozono y oxígeno disuelto. Por lo tanto, es importante establecer el peso que tiene cada una de estas variables sobre la eficiencia global del sistema [40].

I.5 Combinación de ozonación (O₃) y electro-oxidación (EO)

En la mayoría de los casos, los procesos convencionales de ozonación y POA's se combinan con al menos uno de los procesos de tratamiento aguas mostrados en la **Fig. 6**. Por ejemplo, para un buen tratamiento del agua potable, la ozonación generalmente es seguida por una filtración o un post-tratamiento microbiológico para eliminar el material particulado y subproductos asimilables, respectivamente. Pero a veces, el agua ozonizada todavía se acaba de tratar con un desinfectante adicional (cloro o dióxido de cloro) para evitar la propagación o la re-contaminación en el sistema de distribución. Por lo tanto, todos los efectos y subproductos de la ozonación deben finalmente calificarse en combinación con el post-tratamiento seleccionado y considerando el sistema de distribución de agua [45].

El proceso acoplado EO/O₃ actualmente ha sido utilizado en varios trabajos para la eliminación de contaminantes orgánicos en soluciones sintéticas y en distintos efluentes industriales. La eliminación de contaminantes en soluciones acuosa por ejemplo en la mineralización del p-nitrofenol [38], en el tratamiento de colorantes como el rojo congo [52] y en la eliminación del ácido oxálico en solución [73] y por otra parte en el tratamiento de aguas residuales [37,74-75], en reutilización de aguas residuales textiles [76], para la eliminación de colorantes en efluentes de mezclilla [77], tratamiento de las aguas residuales con colorante anaranjado II [78] y eliminación de productos farmacéuticos de efluentes secundarios [79], por mencionar algunos. Esta nueva tecnología ha mostrado intensificar las eficiencias tanto de degradación, como

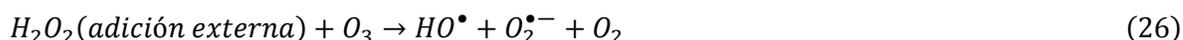
eliminación de DQO y COT como en la reducción del tiempo de tratamiento. Además, esta combinación ha sido evaluada con mucho éxito los últimos años. Debido a lo anterior varias ventajas que permiten el uso de esta tecnología por ejemplo la disminución en costo de consumo de energía.

La combinación de los procesos de electro-oxidación/ozonación (EO/O₃) permiten incrementar la generación de los radicales libres y hacerlos más eficientes, es por esta razón han surgido nuevos procesos como la peroxonación (H₂O₂ con adición externa/O₃) y le electro-peroxonación (H₂O₂ electrogenerado *in situ* /O₃), a continuación se abordarán ambas tecnologías.

I.5.1 Electro-peroxonación (E-peroxonación)

Para mejorar la eficiencia de la mineralización de contaminantes, el ozono es usado a menudo en combinación con otras tecnologías como H₂O₂, UV y TiO₂ en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de colorantes [80]. Particularmente, el uso de O₃ y H₂O₂ juntos se denomina proceso de **Peroxonación**. La peroxonación tiene un efecto sinérgico significativo sobre la mineralización orgánica. Esta sinergia se debe principalmente a que O₃ puede reaccionar con H₂O₂ para formar radicales hidroxilo (HO[•]) (**Ec. 26**) [81], que es un oxidante muy potente y pueden oxidar la mayoría de los solutos orgánicos a tasas muy altas que pueden acercarse a los límites de control de difusión.

La adición externa de H₂O₂ en los procesos de ozonización puede, por lo tanto, aumentar considerablemente las eficiencias de la mineralización de contaminantes [78, 82]. Además, el H₂O₂ y el O₃ no producen contaminantes secundarios porque dejan solo H₂O y O₂ como sub-productos [62]. Por lo tanto, los procesos de peroxonación se han considerado una tecnología de oxidación avanzada eficaz y respetuosa con el medio ambiente para el tratamiento de aguas residuales [82].



Sin embargo, los procesos de peroxonación convencionales requieren de H₂O₂ externo, que es inseguro para transportar, almacenar y manipular debido a su alta reactividad. Por lo tanto, es deseable que el H₂O₂ se genere *in situ* a velocidades controlables en los sistemas de peroxonación. Y es por ello que se ha desarrollado un proceso denominado ELECTRO-PEROXONACIÓN (E-peroxono (EP)) que puede conducir la reacción de peroxonación usando H₂O₂ electro-generado *in situ* [83]. En el proceso de E-peroxono, el O₃ se produce a partir de O₂ utilizando un generador de ozono, que es el mismo que en los procesos convencionales de ozono y peroxonación. Este efluente del generador de ozono (es una mezcla de gas O₃ y O₂) y se introduce en un reactor o en una celda electroquímica que tiene un cátodo principalmente de carbono-politetrafluoretileno (carbono-PTFE), que puede convertir electroquímicamente el O₂ en H₂O₂ en solución ácida (**Ec. 26**) [80,84] y HO₂⁻ (que es la base conjugada de H₂O₂) en la base (**Ec. (27 y 28)**) [62]



El H₂O₂ /HO₂⁻ electro-generado *in situ* reacciona con el O₃ burbujeado para producir HO[•], que a su vez oxida los contaminantes orgánicos.

Por lo tanto, al usar el O₂ que de otro modo se desperdiciaría en la ozonización convencional o en los procesos de peroxonación para producir electroquímicamente H₂O₂ *in situ*, el proceso de E-peroxonación puede conducir la reacción de peroxonación electroquímicamente para la degradación de contaminantes sin la adición de H₂O₂ externo [80].

El proceso de EP representa una combinación simple de procesos convencionales de ozonización y electrólisis, pero puede lograr una mejor mineralización de contaminantes que los dos procesos individualmente [85]. En un estudio preliminar realizado por Yuan y colaboradores en 2013, en donde compara el grado de mineralización del azul de metileno por ozonación, electrólisis y EP. El grado de mineralización de los procesos EP, ozonación y electrólisis fueron determinados mediante la disminución de COT de 93%, 22% y el 15%

respectivamente [85]. Los resultados indican que el proceso de EP es muy eficaz para mineralizar compuestos orgánicos refractarios al ozono y, por lo tanto, puede proporcionar una forma atractiva de tratar las aguas residuales de colorantes sintéticos.

I.5.1.1 Propiedades de la e-peroxonación

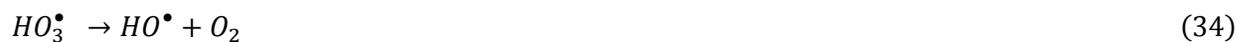
En el proceso de E-peroxonación, el ozono se produce de la misma manera que en el proceso de peroxonación convencional. El punto principal de la E-peroxonación es el uso de cátodos basados en el carbono para producir H_2O_2 a partir del oxígeno en la mezcla de gases burbujeados (O_3 y O_2). Por lo tanto, el H_2O_2 puede producirse electroquímicamente mediante el uso de O_2 , que es el gas predominante (> 90-95% v/v) en la mezcla de gas O_3 y O_2 burbujeado. Esto proporciona generación *in situ* de H_2O_2 a velocidades controlables sin desperdiciar O_2 . Se puede decir que el proceso de E-peroxonación es un proceso conveniente, rentable y seguro en comparación con el proceso convencional de peroxonación [48].

I.5.1.2 Mecanismo de producción de H_2O_2 y HO^\bullet

El proceso de E-peroxonación requiere una fuente de alimentación de energía (fuente de poder), un generador de ozono y un reactor equipados con un ánodo y un cátodo.

A pesar de que el proceso de electrólisis- O_3 tiene un gran potencial para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos en comparación con cada uno de esos procesos individuales, todavía hay problemas en el uso del proceso debido a generadores de ozono ineficientes (que convierten el gas O_2 en gas O_3). Los generadores de ozono convierten una pequeña cantidad de O_2 a O_3 , y esto significa cantidades significativas de gas de O_2 de desecho y un alto consumo de energía. El proceso de E-peroxonación, relativamente nuevo, propone la utilización eficiente de gas O_2 para electrogenerar H_2O_2 (**Ec. 26**) cuya base conjugada (**Ec. 27 y 28**) puede reaccionar con gas O_3 burbujeado para formar HO^\bullet y sus derivados (**Ec. 29-35**). La reacción entre H_2O_2 y O_3 es lenta ($k < 0.01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), pero la de su base conjugada es rápida ($k = 5.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Debido a esta gran diferencia en las constantes de velocidad, O_3 puede reaccionar con H_2O_2 cuando está presente solo en forma de HO_2^- [48].





Además, se puede observar la re-formación de H_2O_2 , que proporciona una mayor eliminación de contaminantes y un aumento en el rendimiento de producción de HO^{\bullet} , de acuerdo con las siguientes ecuaciones (**Ec. 36-37**)



Se ha supuesto que dos moléculas de HO^{\bullet} se producen por cada H_2O_2 consumido en la reacción de peroxonación. Sin embargo, en estudios recientes, la formación de HO^{\bullet} ha sido modificada al suponer que la formación de HO_5^- (**Ec. 38**) es seguida por la transferencia de electrones en la **Ec. 30**, y la transformación de $O_3^{\bullet-}$ en HO^{\bullet} debe continuar a través de las **Ec. 40 y 41** en lugar de las **Ec. 33 y 34** [48,86].



En conclusión, las evidencias experimentales han demostrado que la eficiencia de la formación de HO^{\bullet} del proceso de peroxonación es solo del 50% [48].

I.5.1.3 Ventajas del tratamiento de agua con E-peroxonación

El proceso recientemente desarrollado, E-peroxonación, tiene muchos beneficios en comparación con los otros métodos de oxidación avanzada mencionados anteriormente.

Una ventaja distintiva del proceso de E-peroxonación es que se puede adaptar fácilmente desde el sistema de ozonación convencional simplemente instalando un par de electrodos en el

generador de ozono existente, además requiere un mínimo costo de capital cuando ya se cuenta con los procesos individuales.

Su eficacia en la eliminación de compuestos recalcitrantes mediante la producción efectiva de especies radicales, la generación *in situ* de H_2O_2 y la ausencia de adición química externa pueden considerarse ventajas del proceso de E-peroxonación.

Hoy en día, este nuevo proceso se comenzó a utilizar como un proceso de oxidación avanzada para la eliminación de productos químicos no biodegradables.

Además, cuando se considera el tratamiento con agua potable, el proceso de E-peroxonación puede inhibir la formación de bromato comparando el proceso de ozonación individual.

En resumen, los estudios que compararon los procesos de E-peroxonación, electrólisis y ozonación indican que la E-peroxonación es la más eficiente entre ellos. Específicamente, el HO^\bullet generado electroquímicamente se adsorbe en la superficie del ánodo. Además, de la capacidad de producción de HO^\bullet de E-peroxonación junto con la generación de H_2O_2 *in situ* hace que el proceso sea más efectivo en comparación con los otros procesos individuales.

I.5.2 Combinación de POA's aplicados a la degradación de compuestos contaminantes

Actualmente existe un sin número de procesos individuales y acoplados, siendo éstos últimos los más eficientes, en la **Tabla 10**, se puede observar como diferentes autores hacen combinaciones de estas tecnologías para la degradación de compuestos que van desde colorantes, aguas residuales, fármacos, compuestos orgánicos, entre otros.

Tabla 10. Estudios recientes sobre la transformación de diferentes productos durante la aplicación de POA's.

Tipo de Contaminante	Condiciones de Operación	Resultados	Referencias
Agua residual Textil	Celda electroquímica: área superficial de 500 cm ² , Volumen: 4000 mL, pH: 7.0, Voltaje: 6 V y Corriente: 40 A.	Procesos de EO y la ozonación removieron más del 80% del color.	[76]
Solución de rojo Congo (CR)	<p>Electro-oxidación:</p> <p>Electrodos: BDD (ánodo) y acero inoxidable (cátodo), ambos circulares (10 cm diámetro)</p> <p>Área geométrica: 78 cm², Distancia de los electrodos: 0.9 cm.</p> <p>Celda electroquímica: tanque de vidrio</p> <p>Volumen: 0.6 L, j: 30 mA cm⁻²</p> <p>Electrolito soporte: 5 g L⁻¹ Na₂SO₄</p> <p>Ozonación:</p> <p>Reactor: burbuja semi-bach,</p> <p>Volumen total: 2.5 L, Flujo constante: 0.5 L min⁻¹, Producción promedio de O₃: 1 g h⁻¹.</p> <p>Volumen tratado: 2 L, pH:12 ± 0.1</p> <p>Temperatura: 25 °C</p>	<p>Ozonación: 85% y 81% de DQO y TOC respectivamente.</p> <p>EO ≥ 99.9 of DQO y TOC</p>	[52]
Agua residual Industrial	<p>EO: j: 40 mA cm⁻², pH 7, Electrodo de hierro configuración paralelo monopolar, Área anódica total: 99 cm²</p> <p>EO-O₃: pH 7 y j: 20 mA cm⁻²</p> <p>Ozonación: 18 °C temperatura, pH 7, concentración de ozono en fase gas 5 ± 0.5 mg L⁻¹</p>	<p>EO: removió 43% DQO, BOD₅: 42%</p> <p>Ozonación: redujo el 60% de DQO y BOD₅</p> <p>EO-O₃: redujo DQO 84%, BOD₅ 79%, color 95%, turbidez 96% y coliformes totales (99%).</p>	[37]

Tipo de Contaminante	Condiciones de Operación	Resultados	Referencias
Agua residual Industrial	<p>Volumen del reactor de vidrio 1.5 L , Temperatura 18 °C, Electrodo: DDB soportado sobre un sustrato de niobio.</p> <p>Area superficial: 50 cm², Densidad de corriente: 30 mA cm⁻², pH 8.24, Concentración de O₃: 5±0.5 mg L</p>	<p>Electro-oxidación:</p> <p>Reducción de DQO de 99.9% en 140 min.</p> <p>Ozonación: reducción de DQO de 45% en 120 min.</p> <p>Proceso acoplado: removió color, turbidez y DQO de 99.9% en 60 min.</p>	[75]
Agua residual industrial compleja: ramos farmacéuticos, automotrices, colorantes, textiles, alimenticios y químicos.	<p>Volumen del reactor de vidrio 1.0 L</p> <p>Temperatura: 18 °C</p> <p>Electrodos: 4 electrodos de hierro monopolares en paralelo</p> <p>Área superficial: 15 cm²</p> <p>Superficie anódica total (A_a): 60 cm²</p> <p>pH 7.5</p> <p>Adición electroquímica de hierro</p>	<p>Tratamiento electroquímico bajo condiciones de operación de pulso: Remoción de DQO de 28% en 60 min.</p> <p>Ozonación con pulso de Hierro: remoción de DQO de 48% después de 36 min.</p> <p>Proceso EO-ozonación: Con pulsos de energía redujo DQO a 80% después de 44 min.</p>	[74]
Agua residual de la industria de colorantes	<p>Reactor: modo batch</p> <p>Volumen: 2.5 L</p> <p>Electrodos: 2 aluminio plates</p> <p>Area superficial active: 343 cm²</p> <p>Corriente: 0.1 A</p> <p>Densidad de corriente: 0.2915 mA cm⁻²</p> <p>Tiempo de reacción: 120 min</p>	<p>Ozonación: removió el 64% color, 78% turbidez y 3% DQO.</p> <p>Electrocoagulación (EC): removió el 22% de color, turbidez 21% y DQO 9%.</p> <p>Proceso integrado: redujo 65% de color, 76% turbidez y 37% DQO.</p>	[77]

Tipo de Contaminante	Condiciones de Operación	Resultados	Referencias
Solución acuosa de un colorante naranja II, colorante azoico	Reactor: columna acrílica sin división Volumen tratado: 400 mL Concentración inicial: 200 mg L ⁻¹ Flujo constante: 0.4 L min ⁻¹ Ánodo: placa de Pt de área superficial 1 cm ² Cátodo: electrodo de carbon-PTFE con área superficial 10 cm ² (2 cm x 5 cm) Electrolito soporte: 0.05 M Na ₂ SO ₄ Tiempo de tratamiento: 90 min.	Proceso de E-peroxonación: Decoloración se complete en 4 min Redujo COT a 95.7% en 45 min. Ozonación: eliminó COT a 55.6% en 90 min. Electrólisis: removió COT a 15.3% en 90 min.	[78]
Solución acuosa de p-nitrofenol (PNP)	Concentración inicial: PNP 139 mg L ⁻¹ Volumen tratado: 300 mL Tipo de reactor: Columna acrílica no dividida (5 cm diámetro x 25 cm alto) Ánodo: DDB con área superficial de 12.5 cm ² Flujo de O ₃ : 0.2 L min ⁻¹ Cátodo: Placa de Pt (área expuesta 2 cm ²) Distancia entre los electrodos: 3 cm Electrolito soporte: 0.1 M NaCl Tiempo de tratamiento: 60 min Corriente: 100 mA	Procesos de Electrólisis-O ₃ : Removió el 91% de COT Electrólisis: removió el 20% de COT Ozonación: removió 44% de COT Orden de eficiencia de degradación del PNP fue Electrólisis-O ₃ > ozonación > electrólisis	[38]

Tipo de Contaminante	Condiciones de Operación	Resultados	Referencias
Solución acuosa de ácido oxálico	<p>Concentración inicial de ácido oxálico (AO): 180 mg L⁻¹</p> <p>Volumen tratado: 400 mL</p> <p>Reactor: Columna acrílica sin división</p> <p>Flujo constante: 0.4 L min⁻¹</p> <p>Ánodos: platino(Pt) o DDB</p> <p>Cátodo: carbon-PTFE y acero inoxidable</p> <p>Área: 20 cm² y 12.5 cm² respectivamente</p> <p>Electrolito soporte: 0.05 M Na₂SO₄</p> <p>Densidad de corriente: 20 mA cm⁻²</p> <p>Distancia entre los electrodos: 2 cm</p> <p>Corriente: 100-500 mA</p> <p>Voltaje: 3.9-9.0 V (Pt) y 6.1-11.4 V (DDB)</p> <p>Temperatura: 20 ± 1 °C</p>	<p>Proceso electrolólisis-O₃ con DDB como ánodo removió el 97% de COT en 2 h.</p> <p>Proceso electrolólisis-O₃ con Pt como ánodo y acero inoxidable como cátodo removió el 70.2% de COT en 2 h</p> <p>Proceso de E-peroxonación usando Pt como ánodo y carbon-PTFE</p> <p>Como cátodo removió el 95.3% de COT después de 1 h.</p> <p>Rango de eficiencia de eliminación del COT:</p> <p>E-peroxonación (ánodo de Pt y cátodo de carbon-PTFE) > O₃- electrolisis (Pt y acero inoxidable como cátodo) > electrolisis (ánodo de Pt y cátodo de acero inoxidable) > ozonación.</p>	[73]
Muestras de efluentes secundarios	<p>Reactor: columna acrílica sin división (5 cm diámetro, 25 cm altura)</p> <p>Flujo constante: 0.25 L min⁻¹</p> <p>Electrodos: (ánodo) una placa de Pt (2 x 3 cm²) y (cátodo) un electrodo de carbon-politetrafluoretileno (carbon-PTFE) (2 x 5 cm²)</p> <p>Corriente constante: 80 mA</p> <p>Temperatura: 27 ± 1 °C</p> <p>Concentración de fase gas O₃: 6 mgL⁻¹</p>	<p>Electrolisis < 10% de la degradación de la muestra SE-1 en 15 min.</p> <p>Para la muestra farmacéutica con ozonación eficiencia de ≥95% en 15 min.</p> <p>Proceso de Electro-peroxonación: 100% de remoción en todas las muestras farmacéuticas en < 10 min, generando in situ H₂O₂.</p>	[79]

Tipo de Contaminante	Condiciones de Operación	Resultados	Referencias
Efluente real de la industria destilera	Proceso de electro-coagulación Volumen del reactor: 1000 ml Tipos de electrodos: Hierro (18 x 6 cm ²) como ánodo y cátodo. Área superficial: 50 cm ² Volumen: 750 ml Temperatura: 30 ± 2°C. Flujo constante de ozono: 15 L min ⁻¹	Proceso de EC asistida con O ₃ : Removió color 100% de remoción de color y 97.50% de DQO. Proceso de EC asistida con O ₃ >EC>ozonación en remoción de color y DQO.	[87]
Solución acuosa de Fenol	Electro-oxidación- Ozonación: Reactor: de flujo ascendente con difusor de gas de vidrio poroso (0.2 mm de tamaño de poro) Volumen del reactor: 1000 ml Tipos de electrodos: DDB (20.0 x 2.5 cm) como ánodo y cátodo. Área superficial: 50 cm ² Volumen: 900 ml Temperatura: 20 ± 2°C. Flujo constante de ozono: 0.05 L· min ⁻¹ pH 7.0 ± 0.5 Densidad de corriente: 20, 40, 60 mA·cm ⁻² Concentración de ozono: 5 ± 0.5 mg· L ⁻¹ Corriente: 1, 2 y 3 A	Proceso de EO-O ₃ : Removió COT 99.8% Proceso de EO asistida con O ₃ : Removió COT a 99.74% Electro-oxidación: Removió COT a 92.31% Ozonación: Removió COT a 39.74% Proceso de EO asistida con O ₃ >EC>ozonación en el grado de mineralización del fenol	[88]

Por otro lado, también es importante realizar un análisis sobre los procesos de O₃, EO, EP sobre la toxicidad en las diferentes muestras tratadas. A continuación se muestran los trabajos que realizaron estudios de toxicidad durante cada proceso.

Bakheet *et al.*, 2013 [78] realizó estudios sobre la toxicidad aguda del proceso de ozonación y de la E-peroxonación sobre aguas residuales de colorante naranja II mediante bioensayos con

Microtox, después de 15 minutos de exposición, se midió la disminución de la bioluminiscencia de *Vibrio fischeri*. Los resultados del proceso de ozonación (90 min) exhibió una toxicidad considerable para la bacteria luminiscente *V. fischeri* (79.2% de inhibición de la bioluminiscencia) y la alta eficiencia de mineralización de la E-peroxonación (90 min) mostró solo una leve toxicidad para las bacterias (11.2% de inhibición de la bioluminiscencia), concluyendo así que el proceso de E-peroxonación es capaz de proporcionar una alternativa efectiva y amigable con el medio ambiente para el tratamiento de aguas residuales.

Wang *et al.*, 2015 [83] evaluó la toxicidad aguda de la solución 1,4-dioxano y se determinó mediante bioensayos de Microtox. La toxicidad aguda para 1,4-dioxano aumentó significativamente en los primeros 15 minutos de tratamiento con E-peroxonación. La toxicidad de la solución luego disminuyó progresivamente a medida que el tratamiento con la E-peroxonación prosiguió (20% de inhibición a 120 min), lo que indica que los subproductos tóxicos se eliminan continuamente de la solución. Para la ozonización y la electrólisis, que degradaron 1,4-dioxano mucho más lentamente en comparación con la E-peroxonación, la toxicidad de la solución se incrementó gradualmente durante el tratamiento, llegando a la conclusión de una acumulación de compuestos intermedios tóxicos en la solución y sugiere que, cuando se tratan aguas residuales de 1,4-dioxano, es deseable un alto grado de mineralización para minimizar los riesgos potenciales de los subproductos derivados del mismo 1,4-dioxano..

Turkay *et al.*, 2017 [89] La toxicidad de las muestras de aguas grises no tratadas y tratadas se realizó utilizando la descomposición de la bioluminiscencia en la bacteria emisora de luz *V. fischeri*. Las aguas no tratadas mostraron una tasa de inhibición del 80,64%. La toxicidad fue menor después del tratamiento con electro-oxidación con burbujeo de O₂, ozonación y procesos de E-peroxonación. Sin embargo, la reducción en la toxicidad es más pronunciada con la E-peroxonación y la ozonación, ya que las tasas de inhibición se reducen a 22.45% y 25.45%, respectivamente.

Shen *et al.*, 2017 [90] evaluó la toxicidad aguda de la solución de dioxano por medio del proceso de fotoelectro-peroxonación (PEP) se determinó también mediante bioensayos con Microtox. Los resultados durante la degradación de 1,4-dioxano por el proceso de PEP, la toxicidad aguda de la solución de 1,4-dioxano aumentó significativamente del 27% de

inhibición de la bioluminiscencia en la bacteria emisora de luz *V. fischeri* hasta el 90% de inhibición después de un tratamiento de 5 minutos. Manteniéndose así durante los primeros 30 minutos del proceso de PEP, luego disminuyó considerablemente al 29.2% después de 45 minutos del tratamiento con PEP.

Al igual que otros autores como Meshref *et al.*, 2017 [91] en el tratamiento con ozono y peroxonación en la degradación de ácidos nafténicos y Li *et al.*, 2014 [92] en el tratamiento de la solución acuosa del fármaco antiinflamatorio (ibuprofeno), también hacen uso del método de Microtox para determinar mediante bioensayos con *V. fischeri* la tasa de toxicidad de la solución o agua residual tratada.

Sin embargo, cabe resaltar que hasta el momento en que se inició el proyecto no había nada sobre toxicidad del fenol y 4-clorofenol durante los tratamientos de O₃, EO y EP, por tal motivo la toxicidad se convirtió en uno de los objetivos del trabajo.

CAPÍTULO II



JUSTIFICACIÓN

CAPÍTULO II. JUSTIFICACIÓN

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 industrias de diversos giros (químico, metal-mecánico, curtiduría, textil, farmacéutico, plásticos, alimenticio, automotriz, entre otras) 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, algunas con propiedades nocivas para la salud y el medio ambiente; entre los compuestos que se pueden encontrar en los ríos hay metales pesados altamente tóxicos como plomo, metabolitos de productos farmacéuticos, herbicidas, pesticidas y compuestos fenólicos entre otros. Muchos de ellos no están regulados por las normas mexicanas (NOM 001 y 002).

Desde 2006 la empresa Reciclagua Ambiental, S.A. de C.V. se ha encargado del tratamiento de las aguas residuales de esta empresas, Reciclagua es una empresa sectorizada a la Secretaría de Medio Ambiente del Estado de México; sin embargo, no ha cumplido en ningún momento su objetivo de prevenir la contaminación. Ha sido hasta hoy un negocio entre la industria y el gobierno para permitir la descarga de contaminantes tóxicos al río Lerma.

Para demostrar el origen industrial de esta contaminación y su gravedad, en mayo de 2013, Greenpeace documentó la situación de las cuencas de los ríos Lerma, en el Estado de México, y del Atoyac, en Puebla [30], y demostró que en la planta tratadora de aguas residuales (PTAR) Reciclagua hubo descargas de varios contaminantes (como el fenol) al río Lerma, además demostró la presencia de fenol en sedimento, y en el mismo río Lerma.

Es importante contar con una PTAR, que cuente con la tecnología adecuada para eliminar cualquier sustancia contaminante. Reciclagua no es una solución para frenar el aporte de contaminantes industriales al río Lerma; al contrario, muchos de los compuestos que producen efectos adversos a la salud que fueron encontrados en el río son emitidos por esta planta, debido a que su tecnología es incapaz de eliminar estas sustancias.

Es importante desarrollar un plan inmediato de acción en el que se establezca la infraestructura apropiada para garantizar el cumplimiento de las normas ambientales mediante una mayor transparencia con respecto a las inspecciones y sanciones, planeación y auditorías obligatorias, investigación y apoyo para la innovación en química verde, provisión de asesoría técnica e

incentivos financieros adecuados a las empresas que cumplan con el tratamiento de sus aguas residuales.

Por lo anterior es importante hacer uso de diferentes tratamientos para eliminar estos contaminantes. En este contexto han surgido los POA's que pueden ser aplicadas para resolver problemas de contaminación del agua. Estos procesos están basados en la destrucción de los contaminantes por medio de especies químicas conocidas como radicales hidroxilos, los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. Estos radicales provocan reacciones de oxidación que atacan a los contaminantes y disminuyen su concentración en el agua hasta lograr reducirlos a especies inocuas como H_2O y CO_2 . En lo que respecta a los procesos de oxidación tradicionales, éstos pueden crear productos intermediarios que presentan una toxicidad igual o mayor que el compuesto inicial.

Este trabajo pretende demostrar la viabilidad del uso de tres sistemas para el tratamiento de compuestos fenólicos (fenol y 4-CPh) como la ozonación (O_3), Electro-oxidación (EO) y la Electro-peroxonación (EP), maximizando la eficiencia de producción del radical hidroxilo y la generación de otros oxidantes que incrementen la eliminación de los contaminantes en solución acuosa, así mismo determinar el mecanismo y subproductos de degradación de la solución acuosa del fenol y 4-clorofenol y de la toxicidad de las soluciones después de los tratamientos mencionados.

CAPÍTULO III



HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

III.1 HIPÓTESIS

El tratamiento de Electro-peroxonación promoverá la completa degradación de los compuestos fenólicos en solución acuosa y por ende la disminución de la toxicidad del agua tratada en un tiempo de 60 min.

III.2 OBJETIVOS

III.2.1 GENERAL

Evaluar la disminución de concentración compuestos fenólicos presentes en agua por medio de la combinación de procesos de oxidación avanzada (POA's).

III.2.2 ESPECÍFICOS

1. Degradar al fenol y 4-clorofenol mediante un proceso electroquímico combinado ozono (O_3) y electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB).
2. Determinar COT, concentración de fenol y 4-clorofenol mediante UHPLC.
3. Realizar la degradación e identificación de los subproductos de degradación del fenol y 4-clorofenol presentes en agua sintética mediante la técnica analítica de Cromatografía Líquida de Ultra-Alta Resolución (UHPLC)
4. Establecer, entre los procesos de ozonación, electro-oxidación y electro-peroxonación, cuál es el más eficiente en términos de remoción de toxicidad.

CAPÍTULO IV



MATERIALES

Y

MÉTODOS

CAPÍTULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1 Solución de fenol y 4-clorofenol:

Se prepararon soluciones iniciales de 4-clorofenol ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$) y fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) en soluciones de Na_2SO_4 0.05 M para obtener una concentración de 100 mg L^{-1} , respectivamente.

IV.2 Remoción de 4-CPh mediante los procesos de ozonación, electro-oxidación y E-peroxonación

La eliminación de 4-CPh se estudió en tres entornos químicos diferentes, ozonación (O_3), electro-oxidación (EO) y proceso de E-peroxonación (EP). El montaje experimental básico consistió en una columna de burbujeo de flujo ascendente (de vidrio) enchaquetada de 1.5 L (**Fig. 10**). En el caso de los procesos de ozonación y E-peroxonación, la columna de burbujeo se alimentó continuamente por el fondo y a través de un filtro poroso (tamaño de poro de 0.2 mm) con una mezcla de O_3 y aire. La velocidad de flujo de esta mezcla se controló a 0.150 L min^{-1} mediante un rotámetro ($0\text{-}0.2 \text{ L min}^{-1}$) y la cantidad de O_3 en esta mezcla fue de $6.5 \pm 0.3 \text{ mg L}^{-1}$. Esta mezcla provino de un generador de ozono (generador de tecnología Pacific Ozone). El exceso de ozono gas de la salida de la columna de burbujeo fue eliminado mediante un destructor de ozono marca Pacific ozone (Heated catalytic ozone destruct, modelo d41202, con número de serie 1687), en el cual el ozono residual (O_3) se cataliza nuevamente en oxígeno (O_2) a través de un proceso catalítico.

Los tratamientos de EO y EP se llevaron a cabo en condiciones galvanostáticas ($j=60 \text{ mA cm}^{-2}$) utilizando una fuente de alimentación de corriente directa. Para hacerlo, se colocaron en el reactor un par de electrodos de diamante dopados con boro (DDB) (película DDB soportada sobre un sustrato de niobio). Cada electrodo tenía 20 cm por 2.5 cm con un área superficial de

50 cm². La distancia entre los electrodos fue de 1 cm. El electrolito soporte usado fue una solución de Na₂SO₄ 0.05 M.

Todos los experimentos se realizaron por triplicado con 1.3 L de una solución de 4-CPh (100 mg L⁻¹ concentración inicial) y pH inicial de 7.0. Esta variable no se controló, pero se estableció su evolución con el tiempo de reacción. La temperatura se mantuvo constante a 20 ± 2 °C haciendo circular agua a través del enchaquetado de la columna de burbujeo.

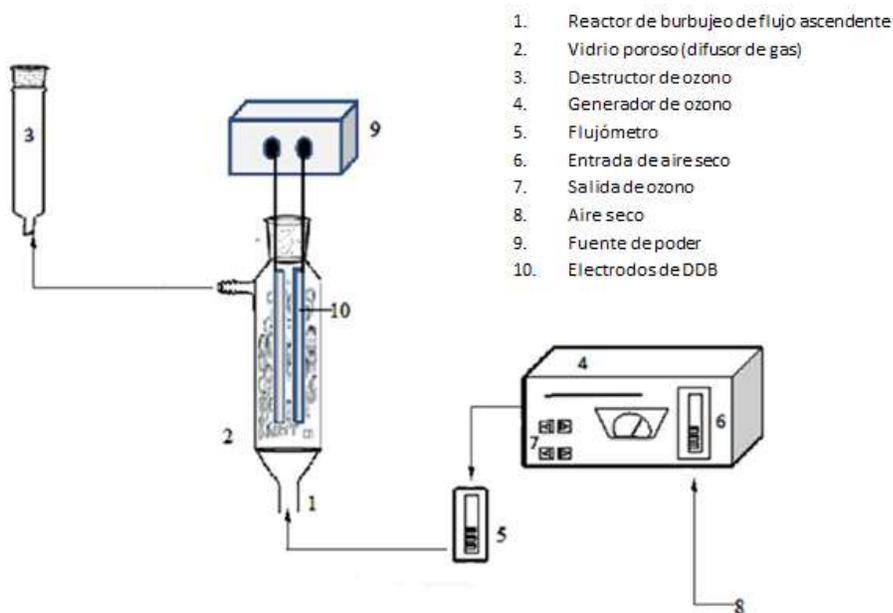


Figura 10. Esquema general del sistema combinado electro-oxidación y ozonación para la degradación del fenol [88,93].

IV.3 Métodos Espectrofotométricos de UV-Vis para cuantificar Fenol

IV.3.1 Curva de calibración para determinar fenol en agua de acuerdo con NMX-AA-050-SCFI-2001[94] .

El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro de arreglo de diodos, Perkin Elmer modelo Lambda 25, con resolución de 2 nm con una precisión de longitud de onda ≤ 0.5 nm y una

precisión fotométrica ≤ 0.005 A a 1.2. Las celdas utilizadas fueron de cuarzo con un paso óptico de 1 cm y volumen de 3 mL.

Todos los reactivos usados en este método fueron grado reactivo analítico.

- ✚ Fenol (Merck lote 207289-R, Pureza 99.5 %).
- ✚ Ferrocianuro de potasio (J. T. Baker lote 323664-A, Pureza 99 %).
- ✚ 4 – aminoantipirina (Sigma Aldrich lote 070M0169V, Pureza 99.9%).
- ✚ Hidróxido de amonio (J. T. Baker lote M-31984).
- ✚ Agua destilada.

Inicialmente se prepararon 100 mL de una *solución patrón de fenol* con una concentración de 500 mg L^{-1} , de acuerdo con las siguientes cantidades:

Fenol (g)	0.05
Aforar con agua (mL):	100

Se prepararon las disoluciones de trabajo utilizando la solución patrón. En la **Tabla 11**, se indican las cantidades exactas para preparar siete disoluciones de 10 mL cada una, pero con diferentes concentraciones de fenol.

Tabla 11. Disoluciones de trabajo de fenol

Solución de trabajo	Concentración de fenol (mg L^{-1})	Volumen solución patrón (mL)	Aforar con agua a (mL)
1	0	0	10
2	0.5	0.01	10
3	1	0.02	10
4	2	0.04	10
5	3	0.06	10
6	4	0.08	10
7	5	0.1	10

Preparar las disoluciones de los aditivos.

1. 10 mL de una disolución 0.5 M de amoniaco concentrado (NH₃).

NH₄OH al 28.82 % de NH₃ (mL) 0.6786
Aforar con agua (mL): 10

2. 10 mL de una disolución 2 % peso/volumen de 4 – aminoantipirina.

4 - Aminoantipirina (g) 0.2
Aforar con agua (mL) 10

3. 10 mL de una solución 8 % peso/volumen de ferrocianuro de potasio (K₃Fe(CN)₆).

K₃Fe(CN)₆ (g) 0.8
Aforar con agua (mL) 10

Se agregaron a las siete disoluciones de fenol los aditivos en solución que se indican en la **Tabla 12:**

Tabla 12. Soluciones para preparar la curva de calibración del fenol con el método de 4-aminoantipirina.

Concentración de fenol (mg L ⁻¹)	Solución de NH ₃ (ml)	Solución de 4 – aminoantipirina (mL)*	Solución de K ₃ Fe(CN) ₆ (mL)**
0	0.25	0.1	0.1
0.5	0.25	0.1	0.1
1	0.25	0.1	0.1
2	0.25	0.1	0.1
3	0.25	0.1	0.1
4	0.25	0.1	0.1
5	0.25	0.1	0.1

* Después de adicionar mezclar bien y agregar K₃Fe(CN)₆.

** Mezclar perfectamente la disolución con los tres aditivos.

Después de 15 min de haber concluido la preparación de las disoluciones, leer su absorbancia a 510 nm. Se realizó por triplicado para verificar la confiabilidad de los datos obtenidos (**Anexo B**).

IV.3.2 Curva de calibración para determinar fenol en medio acuoso [94]

Se prepararon 3 soluciones *estándares de trabajo* pesando 100 mg de fenol en 100 mL de agua desionizada para obtener una concentración de 1000 mg L⁻¹. Posteriormente se realizaron diluciones para obtener las siguientes concentraciones 100, 80, 60, 40, 20 mg L⁻¹ (**Tabla 13**). Finalmente se obtienen los espectros de absorción UV-Vis, la máxima absorbancia del fenol se presentó a la longitud de onda de 270 nm y se realizó el análisis de datos (**Anexo A**)

Tabla 13. Concentraciones y volúmenes del *estándar de trabajo* para la curva de calibración del Fenol

Concentración Fenol (mg L ⁻¹)	Volumen estándares de trabajo (μL)	Aforo a volumen con agua (mL)
0	0	10
20	200	10
40	400	10
60	600	10
80	800	10
100	1000	10

IV.4 Curva de calibración para determinar 4-CPh en medio acuoso [94]

Se prepararon 3 soluciones *estándares de trabajo* pesando 100 mg de 4-CPh en 100 mL de agua desionizada para obtener una concentración de 1000 mg L⁻¹. Posteriormente se realizaron diluciones para obtener las siguientes concentraciones 100, 80, 60, 40, 20 mg L⁻¹ (**Tabla 14**). Posteriormente, se obtienen los espectros de absorción UV-Vis, la máxima absorbancia del 4-CPh se presentó a la longitud de onda de 282 nm y se realizó el análisis de datos (**Anexo C**).

Tabla 14. Concentraciones y volúmenes de los *estándares de trabajo* para la curva de calibración del 4-CPh.

Concentración 4-CPh (mg L ⁻¹)	Volumen del Std trabajo 4-CPh (μL)	Aforo a volumen con agua (mL)
0	0	10
20	200	10
40	400	10
60	600	10
80	800	10
100	1000	10

IV.4 Método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de subproductos aromáticos [88].

La cuantificación del fenol, 4-CPh y la determinación de los subproductos aromáticos producidos durante la oxidación de los compuestos fenólicos se llevó a cabo por cromatografía líquida de ultra-alta resolución (UHPLC), utilizando un equipo UHPLC Marca Thermo Scientific, Modelo Vanquish, equipado con detector DAD y UV, automuestreador a 4 °C, bomba cuaternaria, compartimento de columna con control de temperatura a 25 °C. El volumen de inyección fue de 5 μL con una tasa de flujo de fase móvil de 1 a 1.3 mL min⁻¹ (**Tabla 15**). La fase móvil fue una mezcla de agua:metanol (v:v) 80:20 y 5 mM (213 microlitros) de H₂SO₄. La separación y detección de los compuestos se consiguió mediante una columna Ascentis® Express C-18 (Supelco), 3 cm x 4.6 mm y 2.7 μm, con longitud de onda de 246 y 280 nm. El software utilizado para el análisis de datos fue Chromeleon 7.

Tabla 15. Tasa de flujo en la columna para subproductos aromáticos.

Tiempo (min)	Flujo (mL min ⁻¹)	Fase Móvil (%)
0	1.05	100
6	1.1	100
10	1.1	100

IV.5 Método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de ácidos carboxílicos [88].

La determinación de los ácidos carboxílicos producidos durante la oxidación de los compuestos fenólicos se llevó a cabo por UHPLC. El volumen de inyección fue de 5 μL con una tasa de flujo de fase móvil de 0.5 mL min^{-1} . La fase móvil fue una mezcla de buffer de Fosfato de potasio monobásico (1.2 g en 1 litro de agua) volumen de 970 mL y metanol 30 mL a pH de 2.3 con ácido fosfórico a flujos y proporciones de fase móvil como se observa en la **Tabla 16**. La separación y detección de los compuestos se consiguió mediante una columna Zorbax (Eclipse® XDB C-18, 15.0 cm de longitud y 4.6 mm en diámetro, Agilent) y a una longitud de onda de 210 nm. El software usado para el análisis de datos fue Chromeleon 7. Temperatura de 25 ° C en la columna y 4 ° C en el automuestrador.

Tabla 16. Tasa de flujo en la columna para subproductos carboxílicos.

Tiempo (min)	Flujo (mL min^{-1})	Fase Móvil (%)	Metanol (%)
0	0.5	96.5%	3.5%
11	0.5	96.5%	3.5%

IV.6 Determinación de oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto fue monitoreado usando un medidor portable multi-parámetros que mide pH, conductividad, oxígeno disuelto (OD) de la marca HACH, clave HQ40d.

IV.7 Carbono Orgánico Total (COT)

El carbono total (TC), carbono orgánico total (TOC) y el carbono inorgánico (IC) por sus siglas en inglés se determinaron mediante un analizador TOC-5050 Shimadzu (Shimadzu Corporation). Esta técnica se basa en la combustión completa de la muestra con una corriente de oxígeno puro. La combustión se produjo a 680 °C en un horno que contiene un catalizador de platino soportado en alúmina. Para cada una de las determinaciones se realizaron las curvas estándar a diferentes concentraciones (100 y 1000 mg L^{-1}). Estas curvas se almacenan en el equipo para que éste realice la determinación y cuantificación de cada muestra.

IV.8 Determinación de Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂) *in situ* por espectrofotometría UV-Vis [95].

Algunos autores han demostrado que el fundamento de esta técnica es la formación de un complejo entre el peróxido de hidrógeno y el reactivo de sulfato de titanio (Ti⁴⁺) dando lugar a la formación del ácido pertitánico observando un color amarillento en la solución que contiene H₂O₂ (**Ec. 42**).



Para obtener el **reactivo de sulfato de Ti⁴⁺** fue necesario colocar a digestión 1 g de dióxido de titanio anhidro con 100 mL de ácido sulfúrico grado reactivo (H₂SO₄) durante 15-16 horas sobre un baño a temperatura de 150 °C. Posteriormente se deja enfriar la solución, se diluye con 4 partes (por volumen) de agua destilada y se filtra con un material de asbesto antes de usarse.

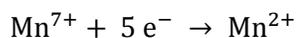
Solución estándar de H₂O₂. Se realizó diluyendo 20 mL de H₂O₂ (proveedor Fermont lote 147551) al 30 % en 1 litro de agua (Solución std de trabajo) destilada y se estandarizó por titulación con permanganato de potasio.

Para calcular la concentración teórica del peróxido de hidrógeno en la solución estándar se realizó el siguiente cálculo:

$$20 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \times \left(\frac{1.1 \text{ g}}{1 \text{ mL}}\right) \times \left(\frac{30 \%}{100 \text{ g}}\right) = \left(\frac{1 \text{ mol}}{34.01 \text{ g}}\right) = 0.19 \sim 0.2 \text{ M en 1 litro de solución}$$

Valoración del Permanganato de potasio (KMnO₄)

Se realizó la preparación de la solución de **KMnO₄** (proveedor Hach lote 13BO) con P.M. 158.04 g/mol



$$\text{KMnO}_4 \text{ 0.1 N} = \left(\frac{158 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ KMnO}_4}{5 \text{ mol}}\right) = 31.6 \text{ g}$$

Por lo tanto se pesaron 3.16 g de KMnO₄ en 1 litro de agua destilada para obtener 0.1 N. Para su valoración se secó oxalato de sodio J.T. Baker lote 44438-G pureza de 99.96 % P.M.

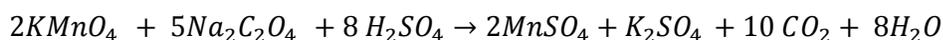
134.004 g/mol, durante 2 horas a 120 °C. Posteriormente se pesaron por triplicado 100 mg de oxalato de sodio seco en un matraz erlenmeyer de 250 mL y 100 mL de agua destilada más 1 mL de H₂SO₄ concentrado y se calentó a ebullición, para que posteriormente se titulara con la solución volumétrica de KMnO₄ 0.1 N, obteniéndose los siguientes resultados (**Tabla 17**).

Tabla 17. Datos de pesos y volúmenes consumidos en la valoración de solución volumétrica de KMnO₄ 0.1 N.

Wt (g)	V (mL)
oxalato de sodio	KMnO ₄
1. 0.1003	15.1
2. 0.1025	15.5
3. 0.1014	15.2

Valoración de H₂O₂ con la solución volumétrica de KMnO₄ 0.0991 N

Partiendo de las siguientes reacciones,



Peso oxalato de sodio real/ PM

$$Wt_1 = 0.1003/134.004 \text{ g/mol} = 7.4849 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$Wt_2 = 0.1025/134.004 \text{ g/mol} = 7.6490 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$Wt_3 = 0.1014/134.004 \text{ g/mol} = 7.5669 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Promedio} = 7.5669 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$7.4849 \times 10^{-4} \text{ mol } C_2O_4^{2-} \times \left(\frac{2 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } C_2O_4^{2-}} \right) = \frac{2.9956 \times 10^{-4} \text{ mol } MnO_4^-}{0.0151 \text{ L}} = 0.0198 \text{ M}$$

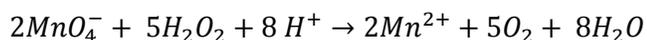
$$7.6490 \times 10^{-4} \text{ mol } C_2O_4^{2-} \times \left(\frac{2 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } C_2O_4^{2-}} \right) = \frac{3.0596 \times 10^{-4} \text{ mol } MnO_4^-}{0.0155 \text{ L}} = 0.0197 \text{ M}$$

$$7.5669 \times 10^{-4} \text{ mol } C_2O_4^{2-} \times \left(\frac{2 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } C_2O_4^{2-}} \right) = \frac{3.0268 \times 10^{-4} \text{ mol } MnO_4^-}{0.0152 \text{ L}} = 0.0199 \text{ M}$$

Promedio: 0.0198 M valor real de la concentración de $KMnO_4$

Determinación de la concentración real del H_2O_2

Teniendo en cuenta la siguiente reacción y cada valor real de Molaridad del $KMnO_4$ determinados anteriormente, se tiene la siguiente reacción:



En la **Tabla 18**, se muestran los volúmenes consumidos de $KMnO_4$ para la valoración del peróxido de hidrógeno.

Tabla 18. Volúmenes (mL) de $KMnO_4$ consumidos para la valoración de peróxido de hidrógeno

V (mL)
75.9
75.9
75.7

[mmol $KMnO_4$] = **M $KMnO_4$** x Volumen gastado de $KMnO_4$ en mL

[mmol $KMnO_4$]₁ = **0.0198 M x 75.9 mL = 1.5028 mmol**

[mmol $KMnO_4$]₂ = **0.0197 M x 75.9 mL = 1.4952 mmol**

[mmol $KMnO_4$]₃ = **0.0199 M x 75.7 mL = 1.5064 mmol**

Para valorar la solución estándar de H_2O_2 se tomó una alícuota de 20 mL de la solución std de trabajo de H_2O_2 en 100 mL de agua destilada + 10 mL de H_2SO_4 6 N, titulando con el $KMnO_4$ 0.0198 M

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_1 = 1.5028 \text{ mmol MnO}_4^- \times \left(\frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol MnO}_4^-} \right) = 3.757 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

$$\left(\frac{3.757 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{20 \text{ mL}} \right) = 0.1879 \text{ M H}_2\text{O}_2$$

$$0.1879 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ H}_2\text{O}_2 \times 1 \text{ L} = 0.1879 \text{ mol} = \left(\frac{0.1879 \text{ mol}}{0.02 \text{ L}} \right) = 9.395 \text{ M H}_2\text{O}_2$$

Para tener la concentración de H₂O₂ en mg L⁻¹:

$$0.1879 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \left(\frac{34.01 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \right) \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 6390.479 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_2 = 1.4952 \text{ mmol MnO}_4^- \times \left(\frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol MnO}_4^-} \right) = 3.738 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

$$\left(\frac{3.738 \text{ M H}_2\text{O}_2}{20 \text{ mL}} \right) = 0.1869 \text{ M H}_2\text{O}_2$$

$$0.1869 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ H}_2\text{O}_2 \times 1 \text{ L} = 0.1869 \text{ mol} = \left(\frac{0.1869 \text{ mol}}{0.02 \text{ L}} \right) = 9.345 \text{ M H}_2\text{O}_2$$

Para tener la concentración de H₂O₂ en mg L⁻¹:

$$0.1869 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \left(\frac{34.01 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \right) \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 6356.469 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_3 = 1.5064 \text{ mmol MnO}_4^- \times \left(\frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol MnO}_4^-} \right) = 3.766 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

$$\left(\frac{3.766 \text{ M H}_2\text{O}_2}{20 \text{ mL}} \right) = 0.1883 \text{ M H}_2\text{O}_2$$

$$0.1883 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ H}_2\text{O}_2 \times 1 \text{ L} = 0.1883 \text{ mol} = \left(\frac{0.1883 \text{ mol}}{0.02 \text{ L}} \right) = 9.415 \text{ M H}_2\text{O}_2$$

Para tener la concentración de H_2O_2 en mg L^{-1} :

$$0.1883 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \left(\frac{34.01 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}_2} \right) \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 6404.083 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Promedio de la $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (M)}]$: 9.385 M

Promedio de la $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}]$: 6383.677 mg L^{-1}

Habiendo determinado la concentración de la solución estándar de H_2O_2 se realizó la curva de calibración de acuerdo a la **Tabla 19**.

Tabla 19. Preparación de la Curva de calibración de Peróxido de Hidrógeno para lectura en Espectroscopia UV-Vis

Concentración de H_2O_2 (mg L^{-1})	Reactivo Ti^{4+} (mL)	Solución estándar H_2O_2 (μL)	Aforo con agua (mL)
0	3	0	10
1.8	3	3	10
5	3	7.5	10
10	3	15	10
15	3	22	10
20	3	30	10
25	3	37	10
30	3	45	10

Se utilizó un equipo de Espectroscopia UV-Vis marca PerkinElmer Model Lambda 25 para la estandarización de la solución estándar y la cuantificación del peróxido de hidrógeno *in situ* en cada muestra.

Después de haber concluido la preparación de las soluciones, se leyeron sus absorbancias a la longitud de onda de 408 nm y se realizó por triplicado.

Nota: Para un desarrollo máximo del color se requieren 3 volúmenes del reactivo Ti^{4+} por 7 de la solución muestra, mezclar perfectamente y leer en el equipo de Espectroscopia UV-Vis, si existe presencia de H_2O_2 la solución final se tornará a un color amarillo.

Con los resultados obtenidos de Absorbancia, se utilizó la **curva de calibración (Anexo D)** y se obtuvieron las concentraciones de peróxido de hidrógeno en cada muestra.

IV.9 Determinación de Cloruros por Cromatografía de Iones

La cuantificación de los aniones (cloruros y sulfatos) en las muestras durante la oxidación de los compuestos fenólicos se llevó a cabo por cromatografía de iones (CI), utilizando un equipo Marca Thermo Scientific, Modelo Dionex Aquion, autosampler Dionex As-DV, equipado con un detector de Conductividad Eléctrica (ECD). El volumen de inyección fue de 125 μL con una tasa de flujo de fase móvil de 1.5 mL min^{-1} . La fase móvil usada fue NaOH 30 mM. La separación y detección de los compuestos se consiguió mediante una columna AS11-HC- 4 μm , diámetro 4 mm, tamaño de partícula 9.0 μm , tamaño de poro 2000Å, longitud de 250 mm P/N 052960. Se utilizó un supresor aniónico Dionex™ AERS™ 500 de 4 mm, diámetro de 4.8 cm, longitud 12.1 cm, Amperaje máximo de 500 mA, número de parte 082540. El software utilizado para el análisis de datos fue Chromeleon 7.

IV.10 Bioensayo con *Lactuca sativa* [88, 96]

Veinte semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) se colocaron en placas de cultivo (placa de Petri) que contenían 5 ml de cada muestra, y luego se colocaron en una incubadora a temperatura y oscuridad constantes, durante 5 días para una adecuada germinación. El procedimiento de prueba se resume en la **Tabla 20**. La germinación de la semilla y la longitud de la raíz más larga producida por las semillas se midieron después de 120 h de exposición. Una raíz visible se utilizó como la definición operativa de germinación de semillas (**Fig. 11**). Los porcentajes de germinación relativa de la semilla (RSG) (**Ec. 43**), crecimiento relativo de la raíz (GRR) (**Ec. 44**) y el índice de germinación (GI) (**Ec. 45**) después de la exposición con la muestra se calcularon de la siguiente manera [88, 97-98].

$$RSG (\%) = \frac{\text{número de semillas germinadas en la muestra}}{\text{número de semillas germinadas en el control}} \times 100 \quad (43)$$

$$GRR (\%) = \frac{\text{media de la longitud de la raíz en la muestra}}{\text{media de la longitud de la raíz en el control}} \times 100 \quad (44)$$

El índice de germinación GI se calculó por medio de la ecuación 19,

$$GI (\%) = \frac{RSG \times GRR}{100} \quad (45)$$

Donde:

Valores de GI (%) cercanos a 0 indican alta toxicidad o máxima fitotoxicidad (H)

Valores de GI (%) cercanos o mayores a 50 % indican una toxicidad moderada (M)

Valores de GI (%) cercanos o iguales a 100 % indican baja o nula toxicidad (L).

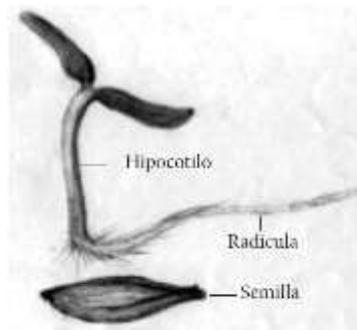


Figura 11. Elongación de la raíz e hipocotilo de la semilla de lechuga [96].

Tabla 20. Resumen de las condiciones de prueba de germinación de semillas

Prueba de germinación de semillas (<i>Lactuca sativa</i>)	
Tipo de prueba	Estática
Temperatura	22 °C± 2 °C
Luz	No
Placas de cultivo	Cajas de Petri con un disco de papel Whatman No. 1
Volumen de la prueba	5 mL
Número de semillas	20
Réplicas	3 por cada muestra
Control positivo	Zn (II) (ZnSO ₄ .7 H ₂ O)
Control negativo	Agua desionizada y solución de Na ₂ SO ₄ 0.1 M
Muestras	Tiempos de reacción: 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 minutos
Procesos evaluados	Ozonación, Electro-oxidación y E-peroxonación
Duración de la prueba	120 h

Se realizaron los siguientes cálculos:

- Promedio y desviación estándar de la elongación de la radícula y del hipocotilo de las plántulas de cada repetición
- Porcentaje de inhibición del crecimiento de la radícula y del hipocotilo con el promedio de elongación para cada dilución respecto del promedio de elongación del control negativo
- Porcentaje de inhibición en la germinación.
 - Aceptabilidad de resultados: germinación > 90%
 - Germinación 5 mm de longitud

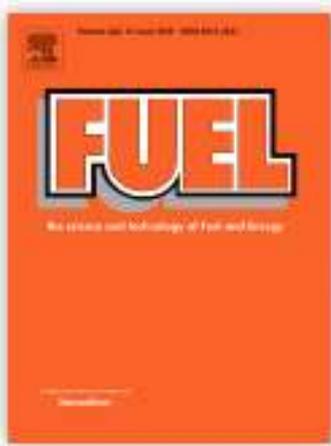
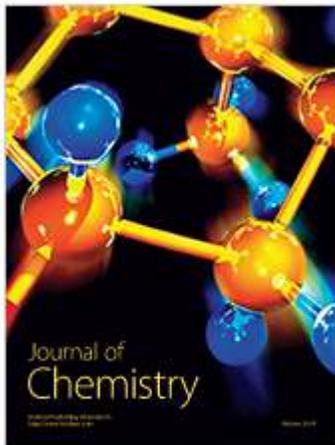
CAPÍTULO V



RESULTADOS

CAPÍTULO V. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados publicados en dos artículos, el primero en la revista Fuel con factor de impacto 4.601 y el segundo en Journal of Chemistry con factor de impacto 1.300.

Primer Artículo	Segundo Artículo
	
ISSN: 0016-2361	
	



Full Length Article

Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: Phenol degradation



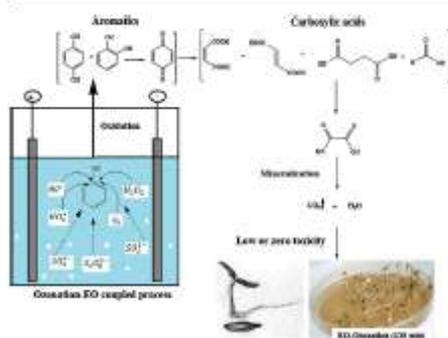
Deysi Amado-Piña, Gabriela Roa-Morales*, Carlos Barrera-Díaz, Patricia Balderas-Hernandez, Rubí Romero, Eduardo Martín del Campo, Reyna Natividad*

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CIQS, UAEM-UNAM, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, UAEMex, Carretera Toluca-Atzacamalco, km 14.5, C.P. 50200 Toluca, Mexico

HIGHLIGHTS

- O_3 -EO enhances by 2.5 times the mineralization of phenol when compared to O_3 alone.
- O_3 -EO reduces by half the time to achieve a phenol mineralization >90%.
- Ozonation alone fails on phenol mineralization and on diminishing toxicity.
- Toxicity onto *Lactuca sativa* is only eliminated by the coupled treatment (O_3 -EO).

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2016

Received in revised form 23 October 2016

Accepted 26 October 2016

Available online 3 November 2016

Keywords:

Ozone

BDD

AOPs

Ozone-BDD coupled process

Root elongation (RE)

Germination Index (GI)

Electroperoxidation

ABSTRACT

The degradation of phenol was studied under three chemical environments, ozonation (O_3), electro-oxidation (EO) and ozonation-electro-oxidation (O_3 -EO) coupled process. The parent compound concentration was established by UV-Vis spectrophotometry while the by-products were identified by HPLC. This allowed proposing a mechanism of phenol oxidation during the coupled process. This coupled process was found to practically mineralize all phenol (TOC removal = 99.8%) under pH 7.0 ± 0.5 and at a current density of 60 mA cm^{-2} , 0.05 L min^{-1} flowrate, ozone concentration of $5 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$. Furthermore, it was found that the coupled process is practically twice faster than the EO process alone to achieve a high degree of mineralization. In this sense, it was concluded that ozone alone only partially mineralizes the phenol molecule and mainly leads to the formation of aliphatic compounds. In addition, the toxicities of phenol and its degradation products were established by using a bioassay with lettuce seeds. It was concluded that, unlike ozonation, the coupled oxidation process not only mineralizes the organic molecule but also completely eliminates the toxicity of the treated phenolic solution.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Some main organic pollutants of water are oil, gasoline, plastics, pesticides, solvents and detergents, among many other water-soluble and water-insoluble chemicals that threat human health

* Corresponding authors.

E-mail addresses: groam@uaemex.mx (G. Roa-Morales), reynamr@gmail.com (R. Natividad).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.117>

0016-2361/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Research Article

Comparison of AOPs Efficiencies on Phenolic Compounds Degradation

Lourdes Hurtado,¹ Deysi Amado-Piña,¹ Gabriela Roa-Morales,¹ Ever Peralta-Reyes,² Eduardo Martín del Campo,³ and Reyna Natividad¹

¹Chemical Engineering Lab, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México, km 14.5 Toluca-Atzacomulco Road, 50200 Toluca, MEX, Mexico

²Instituto de Ecología, Universidad del Mar, Ciudad Universitaria S/N, 70902 Puerto Ángel, OAX, Mexico

³Chemical Engineering Department, Faculty of Chemistry, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esq. Paseo Tollocan s/n, 50120 Toluca, MEX, Mexico

Correspondence should be addressed to Reyna Natividad; reynanr@gmail.com

Received 23 July 2016; Revised 11 October 2016; Accepted 20 October 2016

Academic Editor: Sedat Yurdakal

Copyright © 2016 Lourdes Hurtado et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In this work, a comparison of the performances of different AOPs in the phenol and 4-chlorophenol (4-CP) degradation at lab and pilot scale is presented. It was found that, in the degradation of phenol, the performance of a coupled electro-oxidation/ozonation process is superior to that observed by a photo-Fenton process. Phenol removal rate was determined to be $0.83 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for the coupled process while the removal rate for photo-Fenton process was only $0.52 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Regarding 4-CP degradation, the complete disappearance of the molecule was achieved and the efficiency decreasing order was as follows: coupled electro-oxidation/ozonation > electro-Fenton-like process > photo-Fenton process > heterogeneous photocatalysis. Total organic carbon was completely removed by the coupled electro-oxidation/ozonation process. Also, it was found that oxalic acid is the most recalcitrant by-product and limits the mineralization degree attained by the technologies not applying ozone. In addition, an analysis on the energy consumption per removed gram of TOC was conducted and it was concluded that the less energy consumption is achieved by the coupled electro-oxidation/ozonation process.

1. Introduction

Water detoxification is an important issue that demands the immediate development and implementation of effective technologies able to abate pollutants in industrial wastewater. While no strict regulation about industrial wastewater could be applied to reduce the amounts of dangerous chemicals incorporated into water, the alternative is to follow the remedial route for degradation of pollutants and research needs to be done in this sense [1–3]. Among the numerous pollutant species, phenol and its derivatives deserve special attention due to its extended use, high toxicity, and its resistance to complete mineralization. Phenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) is employed as a raw material in the synthesis of innumerable chemical products as dyes, resins, and pharmaceuticals [4, 5]. One of the main phenol derivatives is 4-CP that is also widely

employed in different industries [6, 7]. Phenolic compounds exposed to environment without any control can result in its transformation to more dangerous degradation products. The conventional wastewater treatment methods (i.e., filtration, centrifugation, sedimentation, coagulation, and aerobic or anaerobic processes) do not represent a real option to completely eliminate toxic aromatic compounds. As alternative, the advanced oxidation processes (AOPs) have emerged and received special attention due to the possibility to be helpful in the transformation of organic compounds into carbon dioxide and water at moderate operation conditions by means of potent oxidant agents and low cost and widely available reagents [8–11]. These processes have been successfully applied to water treatment for phenolic compounds removal and some of them are Fenton [12], photo-Fenton [13], electro-Fenton [4], electro-Fenton-like [14], anodic oxidation

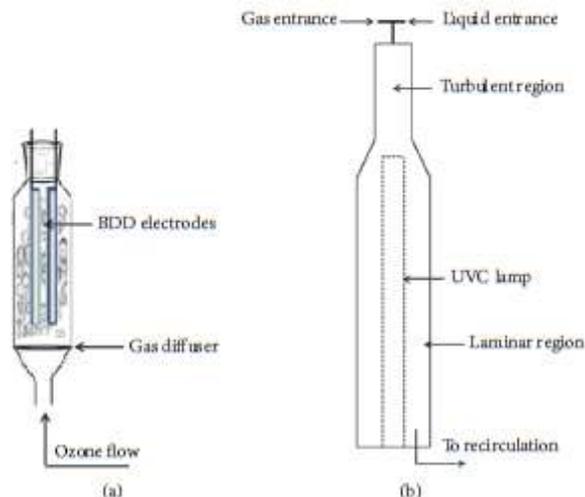


FIGURE 1: (a) Upflow bubble column reactor for coupled electro-oxidation/ozonation process. (b) Cocurrent downflow bubble column used for photocatalytic process for 4-CP degradation.

[15], photo-electro-Fenton [1], peroxycoagulation [16], H_2O_2 electrogenerated [17], photocatalysis [18], and ozonation [19] processes. Electrochemical oxidation is a promising clean technology that involves the production of hydroxyl radicals through anodic/cathodic reactions taking place at the electrodes [9, 11]. Ozonation process is also considered as a potent and clean technology to mineralize organic matter [20]. Ozone toxicity at the levels employed for organic degradation processes can be considered as low. A Fenton process involves the use of H_2O_2 which also is considered as a nontoxic reagent due to its decomposition gives inert compounds as oxygen and water [21]. Metallic reagents (Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cu^{2+}/Cu^+) are also low cost and wide availability materials to conduct Fenton and Fenton-like processes [1]. Heterogeneous photocatalysis involves the activation of chemical reactions by light and implies the use of semiconductors as catalyst which normally are prepared from cheap metals [22]. All the aforementioned processes can be operated under mild conditions (room temperature and atmospheric pressure) reducing energy consumption cost and giving priority to environmental safety. Despite the variety of AOPs, in this work we focus on the degradation of phenolic compounds (phenol and 4-chlorophenol) by the following technologies: coupled electro-oxidation/ozonation, photo-Fenton, photocatalysis, and electro-Fenton-like processes performed at lab and pilot scale. It is worth clarifying that the results presented here for every treatment were chosen as the best ones in terms of phenolic compound mineralization from a set of experiments that have been reported elsewhere [23–26] by our group. Therefore, this work mainly aims to identify the most promising technology among the studied ones by comparing them in terms of mineralization efficiency and energy consumption per removed gram of total organic carbon at the best conditions previously reported for each process.

2. Materials and Methods

2.1. Reagents. Phenol (C_6H_5OH) was purchased from Merck. Reagent grade 4-CP (ClC_6H_4OH) and 4-aminoantipyrine ($C_{11}H_{13}N_3O$) were purchased from Sigma-Aldrich. Solutions of phenolic compounds at different concentrations were prepared with deionized water. Potassium ferrocyanide ($C_6N_6FeK_3$) was obtained from Baker. Hydrotalcite-like compound (MgAlZn 5%) used as photocatalyst was prepared according to the procedure described in a previous work [24]. H_2O_2 solution was provided by Ferment (30.2% purity).

2.2. Phenolic Compounds Oxidation

2.2.1. Coupled Electro-Oxidation/Ozonation. Oxidation of phenolic compounds by a coupled method was conducted in an upflow bubble column reactor adapted as electrochemical cell with two BDD (boron doped diamond) electrodes ($20\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$) working as anode and cathode separated at a distance of 1 cm. Figure 1 depicts a schematic representation of the reaction system. Superficial area of electrodes was equal to 50 cm^2 and reaction volume was 1L of solution. 0.1M Na_2SO_4 was employed as support electrolyte and the initial concentration of phenol/4-CP to be degraded was 100 ppm. Ozone was produced in a Pacific Ozone Technology ozone generator by electric discharge. The ozone concentration in the gas stream at the inlet of the reactor was determined to be $5 \pm 0.05\text{ mg L}^{-1}$. Gas was fed at a flow rate of 0.05 L min^{-1} rate and was continuously supplied to the reactor through a porous gas-plate diffuser placed at the bottom of the reactor. In a typical experiment the reactor was operated in batch mode regarding the liquid phase and it was performed at room temperature. In the case of phenol degradation a current density of 60 mA/cm^2 was applied to the BDD

electrodes while 30 mA/cm^2 was the current density applied when 4-CP degradation was conducted. The applied potential value in this process was 11.25 V. The results presented here were obtained with experiments where the pH was initially adjusted at 7.0 by means of H_2SO_4 and/or NaOH analytical grade. This pH, in the range of 3 to 12, was found to be the one maximizing the mineralization of the phenolic compounds. For the same reason the applied densities were selected. The whole set of results are to be published elsewhere [26]. Samples were analysed by UV-vis spectroscopy, HPLC, and TOC.

2.2.2. Photo-Fenton Process. Degradation of phenolic compounds aqueous solutions ($C_0 = 100 \text{ ppm}$) was also performed by Photo-Fenton process in a jacketed Pyrex glass vessel of 0.1 L coupled with a UVP Pen-Ray lamp ($\lambda = 254 \text{ nm}$) located at its centre. Dimensions of the reactor were 2.5 cm internal diameter and 20 cm length. Iron reagent was provided through pillared iron clays at a catalyst concentration equal to 0.8 kg m^{-3} . Further details about pillared iron clays preparation and reaction system operation can be consulted in Martín del Campo et al. [23]. A typical experiment was performed at room temperature. The initial pH value was adjusted at 2.8 at all experiments by means of H_2SO_4 addition since it is well known that photo-Fenton process performs the best at acidic conditions. A stoichiometric amount of H_2O_2 was added to the system. A control experiment to elucidate the interaction of hydrogen peroxide with phenol and 4-CP was conducted. The change concentration was less than 2% after 120 min even when an amount of 20 times the stoichiometric amount of hydrogen peroxide was added to a 4-CP aqueous solution. After studying the effect of initial hydrogen peroxide concentration and pillared clay loading, it was concluded [23] that the highest mineralization degree was attained when using the stoichiometric amount of hydrogen peroxide and 0.8 g L^{-1} of pillared clay. Therefore, the calculations presented here are those obtained with the results at such conditions. Samples were periodically withdrawn and analysed by UV-vis spectroscopy and with the TOC analyser.

2.2.3. Heterogeneous Photocatalysis. Photooxidation of 4-CP ($C_0 = 80 \text{ ppm}$) was conducted at pilot scale in a cocurrent downflow bubble column (CDBC) in which 14 L of a contaminated solution was treated. This reactor was coupled with a HITECH NNI 400/147 XL UVC lamp ($\lambda = 254 \text{ nm}$) (Figure 1). A hydrotalcite-like compound (MgZnAl 5%) was used as photocatalyst at a concentration equal to 1.2 kg m^{-3} . According to the fabricant, the intensity of the light emitted by the employed lamp at a distance of 1 m is $1100 \mu\text{W cm}^{-2}$. Temperature was kept constant during the entire experiment (298 K), pH was not adjusted at any moment of the experiment and basic conditions were observed at the end of it. In this case the effect of pH was not studied. Still, it is worth pointing out that hydrotalcites should not be used under acidic pH since get diluted. Further details about this device and its operation are available in Martín del Campo et al. [24]. The reaction was followed by UV-vis spectroscopy and TOC analysis.

2.2.4. Electro-Fenton-Like Process. This process was conducted in a cylindrical undivided electrochemical cell. Two pairs of electrodes were employed (the same material was used for anode and cathode). A pair of them made of graphite (superficial area: 50 cm^2) was adapted for H_2O_2 electrogeneration in situ and two copper electrodes (superficial area: 50 cm^2) were placed in order to provide, by applying pulses of current, metallic ions to catalyse the H_2O_2 dissociation (four 40 mA/cm^2 current pulses, 5 minutes each, every 30 minutes). Graphite electrodes were continuously energized with a current density of 4 mA/cm^2 . The reaction volume was 0.85 L and consisted in a solution of Na_2SO_4 (0.05 M) and 4-CP ($C_0 = 100 \text{ ppm}$). The applied potential value for this process was 8 V. At all experiments, pH was adjusted at 3.0 and temperature was kept constant during the entire experiment (291 K). These conditions were found to provide the highest mineralization degree in a comprehensive study previously conducted [25]. In such a report the effect of several variables on mineralization degree was studied. These variables were type of H_2O_2 dissociation catalyst (Fe or Cu), oxygen flowrate, number and length of current pulses applied to iron or copper electrodes, and current density. Chemical analysis included both, HPLC and TOC analysis.

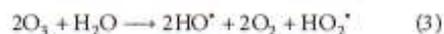
2.3. Chemical Analysis. Phenol absorbance measurements were performed in a Perkin Elmer Lambda 25 UV-vis spectrophotometer ($\lambda = 510 \text{ nm}$) by the reaction of phenol with 4-aminoantipyrine in the presence of potassium ferricyanide 4-CP concentration which was determined in the same device but the absorbance was taken at $\lambda = 280 \text{ nm}$. Mineralization of phenol and 4-CP solutions treated by the coupled EO/ O_3 and EFL was quantified in a Shimadzu TOC-L_{CPN} device. The samples from the PF and PC treatments were analysed in an Apollo Modd 9000 TOC Analyser. The main reaction intermediates were identified and quantified by HPLC in a Waters 1015 equipment operating in isocratic mode. For the analysis of carboxylic acids, an Edipse XDB C18 column was employed and the mobile phase (0.6 mL min^{-1}) was composed of water:acetonitrile:phosphoric acid in an 89.9:10:0.1 ratio. In the case of aromatic by-products, the chemical analysis required an Ascentis C18 column and a mobile phase (1 mL min^{-1}) composed of methanol: water in an 80:20 ratio acidified by 5 mM of H_2SO_4 . The UV detector was configured at 210 nm to quantify carboxylic acids and at 280 nm to quantify aromatic compounds.

3. Results and Discussion

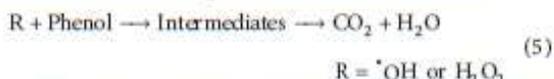
3.1. Phenol Degradation. Degradation of phenol was performed by two different AOPs: coupled electro-oxidation/ozonation process (EO/ O_3) and photo-Fenton process (PF). These processes were evaluated after 60 min of treatment. It was found that the coupled treatment reached 100% of phenol degradation while by PF it was less efficient with only 36% of degradation of initial phenol and increased to 67% after 120 min. Furthermore, it is worth noticing that the reaction volume in the coupled EO/ O_3 is about 10 times higher than that treated by photo-Fenton process.

The superior performance of the coupled process is expected since the synergetic effect of two coupled AOPs accelerates the degradation of the model compound. If the reaction time in photo-Fenton process was extended, probably the same degradation as that with the coupled process could be achieved.

The common element in the aforementioned processes is the oxidation of phenol molecule by means of hydroxyl radical according to (1)-(2) for EO [27], (3) for ozonation [27], and (4) for photo-Fenton process [11]. Oxidation through electrochemical process can follow two routes depending on the oxidizing agent: by hydroxyl radical produced by anodic oxidation (see (1)) or by hydrogen peroxide produced by cathodic reduction (see (2)). In ozonation two degradation routes can also be distinguished, direct oxidation of organic compounds due to the electrophilic character of O_3 and indirect oxidation by production of hydroxyl radicals (see (3)) although at a pH of 7 no preference for direct or indirect oxidation has been reported [27]. Finally, in photo-Fenton process the hydroxyl radical is produced by interaction of peroxide with light and iron reagent (see (4))



After hydrogen peroxide or hydroxyl radical is produced, this species reacts with phenol molecule oxidizing it towards intermediates or directly to carbon dioxide and water:



Due to the single or multiple possible degradation pathways for each treatment, differences in the concentration profiles as well as in the mineralization of the molecule were expected. This fact was confirmed and Figure 2 depicts normalized phenol concentration profiles of two representatives study cases: coupled EO/ O_3 and photo-Fenton processes.

As expected, degradation routes of EO/ O_3 and PF exhibit important differences. Degradation rate is considerably slower in the latter process which may require excessive reaction time to achieve competitive results against other technologies. Phenol degradation rate was determined as function of the total organic carbon (TOC) decay in the coupled EO/ O_3 . Thus, for this system,

$$-r_{\text{TOC}} = 1.3501 \text{ (mg TOC/L min)}. \quad (6)$$

The use of the Mineralization Current Efficiency for the comparison of the performances of electrochemical processes is widely accepted. In our case and on the basis of total organic carbon measurements, we also introduce this parameter according to the equation proposed by Professor Brillas' group [28] which is presented below:

$$\text{MCE} = \frac{rFV(\text{Initial TOC} - \text{Final TOC})}{4.23 \cdot 10^7 mIt} \cdot 100, \quad (7)$$

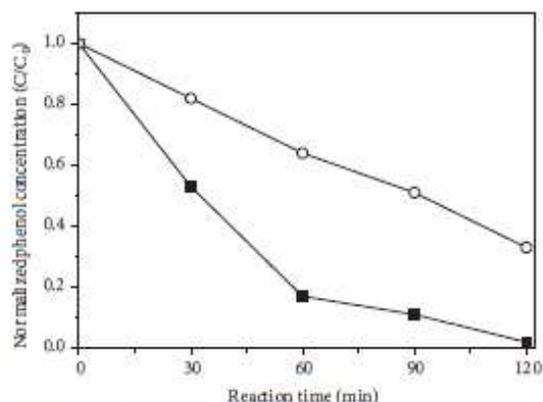


FIGURE 2: Phenol concentration temporal evolution obtained by EO/ O_3 (■) and photo-Fenton (○) processes. Reaction conditions: EO ($j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$; pH = 7); photo-Fenton ($C_{\text{cat}} = 0.8 \text{ kg m}^{-3}$; pH = 2.8).

where n is number of consumed electrons, F is Faraday constant (96487 C mol^{-1}), V is electrolyte volume (L), TOC is total organic carbon (mg L^{-1}), m is number of carbon atoms in the phenolic molecule (6), I is current (A), and t is time (h).

For phenol degradation (C_6H_6O), $n = 28$ according to the following chemical equation:



Finally, we calculate the MCE for the coupled EO/ O_3 and results are presented in Table 1.

As the final step of the phenol degradation study, the by-products generated in the coupled EO/ O_3 were identified. It was found that, in the first 10 min of treatment, aromatic compounds (hydroquinone, benzoquinone, and catechol) are formed and after 120 min practically they have disappeared by its degradation to carboxylic acids (oxalic, maleic, succinic, fumaric, and formic). Table 2 summarizes the identified by-products as well as its retention times and concentrations after 10 minutes (aromatic compounds) and 20 minutes (carboxylic acids) for the EO/ O_3 coupled process.

3.2. 4-CP Degradation. The second phenolic compound to be degraded by AOPs was 4-CP. This molecule was elected to assess the performance of heterogeneous photocatalysis catalysed by MgAlZn 5% hydrotalcite-like compound (PC: MgAlZn 5%) and photo-Fenton process (PF) and Electro-Fenton-like process (EFL) in which H_2O_2 is also electro-generated in situ and coupled electro-oxidation/ozonation process (EO/ O_3). The response variables for comparison among the four treatments were molecule degradation followed by UV-vis spectroscopy and mineralization degree by TOC analysis. For the former case the time evolution of 4-CP is presented in Figure 3 during a 180 min period.

From this concentration profiles comparison, we can observe important differences among AOPs. The total degradation of the model molecule is reached by both, EFL and

TABLE 1: MCE for the phenol degradation by coupled EO/O₃ process.

TOC _{ind} (mg TOCL ⁻¹)	TOC _{2h} (mg TOCL ⁻¹)	<i>j</i> (mA cm ⁻²)	MCE (%)
82.3	0.14	60	14.3

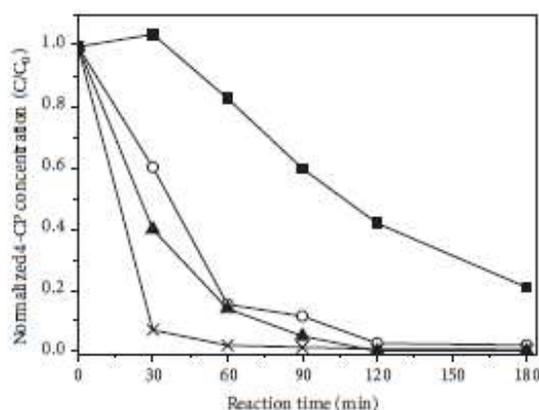
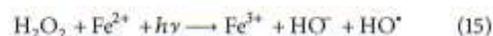
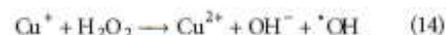
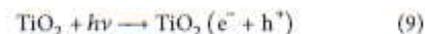


FIGURE 3: Temporal evolution of 4-CP concentration obtained by the following treatments: PC: Mg/ZnAl 5% (■), PF (○), EFL (▲), and EO/O₃ (×). Reaction conditions: EFL (*j* at copper electrodes = 40 mA cm⁻², *j* at graphite electrodes = 4 mA cm⁻², and C₀ = 100 ppm); PC (C_{Cat} = 1.2 kg m⁻³; C₀ = 80 ppm); PF (C_{Cat} = 0.8 kg m⁻³; C₀ = 100 ppm); EO/O₃ (*j* = 30 mA cm⁻²; C₀ = 100 ppm).

EO/O₃ treatments, and it can be observed that since 120 min no signal of 4-CP was detected. By means of PF almost the total degradation is attained. If we contrast these results with those obtained for phenol degradation, the Cl⁻ substituent present in 4-CP molecule appears to favour degradation process as has been reported by Pera-Titus and coworkers [11]. Photocatalytic process also was successfully applied to 4-CP degradation although no complete degradation was attained in 180 min. The perception that no degradation is occurring in PC process during the first 30 min can be explained by an electronic effect that modifies the UV absorbance spectrum and already has been reported in photocatalytic process as a photoinduced period associated with reactions that imply free-radicals formation [29]. It is beyond the scope of this work to explore the effect of variables like catalyst concentration or light intensity among others but further details of this process can be consulted in Martín del Campo et al. [24].

The following chemical reactions (see (9)–(15)) are intended to explain the different performance obtained by employing the referred processes in the 4-CP degradation. Coupled EO/O₃ involved reactions have been previously presented (see (1)–(3)). Regarding photocatalytic process, it starts with the excitation of a semiconductor, giving place to the generation of hole-electron pairs (see (9)) that are the precursors for hydroxyl radical formation (see (10)). This radical species can directly oxidize organic matter (see (5)) or also form hydrogen peroxide (see (11)) that also decomposes

to hydroxyl radical (see (12)) [24, 30]. Hydroxyl radical formed by any pathway reacts with organic matter producing intermediates that could be finally oxidized to carbon dioxide and water. For EFL treatment, the reactions involved in the production of hydroxyl radical are given by (B)–(H) [25]. It must be noticed that in this case the hydrogen peroxide required in (H) is in situ produced. Finally, photo-Fenton process also requires the generation of hydroxyl radicals and (15) illustrates this interaction [11]



If one compares the complexities of the hydroxyl radical production pathway by EO/O₃, EFL, PC, and PF, it is clear that, in EFL and PF, radical production is benefited by the continuous regeneration of copper and iron species, respectively. By coupling EO/O₃, the total degradation is quickly reached and may be ascribed to the different non-competitive pathways whereby hydroxyl radical is produced. In contrast, in the photocatalytic process, it is not possible to control the selectivity of hydroxyl radical to perform direct oxidation in addition to troubles related to hole-electron pair recombination.

As a complementary step of the comparison procedure, TOC analysis was conducted to establish the mineralization degree attained by the different methods as well as energy consumption required to mineralize one gram of total organic carbon. This parameter was calculated as follows [28]:

$$\text{EC} \left(\text{kWh} \frac{\text{g}^{-1}}{\text{TOC}} \right) = \frac{E_{\text{cell}} I t}{V (\text{Initial TOC} - \text{Final TOC})} \quad (16)$$

where E_{cell} is voltage applied to the cell, V is electrolyte volume (L), TOC is total organic carbon (mg L⁻¹), I is current (A), and t is time (h).

Figure 4 shows the results corresponding to mineralization rate and energy consumption on the basis of TOC removal by every assessed treatment, that is, EO/O₃, EFL, PC, and PF.

Total mineralization was only achieved by the coupled EO/O₃ after 100 min of treatment. In the studied treatment time, none of the other technologies were able to transform the whole organic matter to carbon dioxide and water which is a reminder of the well-known persistence of the 4-CP by-products generated through AOPs. In Figure 4, it is also worth noticing that interesting enough the process offering the less energy consumption is the coupled process EO/O₃. Furthermore, the calculated value suggests the process can

TABLE 2: Concentration and retention time of by-products of the phenol oxidation in a EO/O₃ coupled process.

	By-product	Retention time (min)	Concentration (ppm)
Aromatic by-products after 10 min of treatment	Benzoquinone	0.961	18
	Catechol	1.228	30
	Hydroquinone	4.988	1
Carboxylic by-products after 20 min of treatment	Oxalic	2.222	8.5
	Formic	2.638	6
	Maleic	3.121	7
	Succinic	3.332	5
	Fumaric	3.588	2

TABLE 3: Calculation of MCE for the 4-CP degradation by electrochemical processes.

Process	TOC _{ind} (mg TOCL ⁻¹)	TOC _{4h-2h} (mg TOCL ⁻¹)	t (h)	j (mA cm ⁻²)	MCE (%)
Coupled EO/O ₃	59.37	0	1.5	30	23
EFL	64	19.2	2	40	92

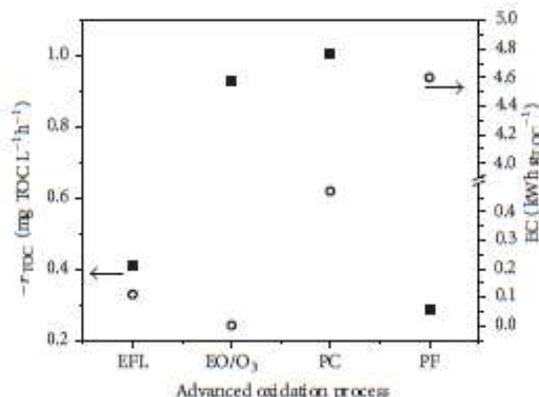


FIGURE 4: Mineralization rate of 4-CP molecule and energy consumption by EFL, EO/O₃, PC; MgZnAl 5%, and PF. Reaction conditions: EFL ($j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{TOC}_0 = 64 \text{ ppm}$); PC ($C_{\text{cat}} = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$; $\text{TOC}_0 = 56 \text{ ppm}$); PF ($C_{\text{cat}} = 0.8 \text{ kg m}^{-3}$; $\text{TOC}_0 = 70 \text{ ppm}$); EO/O₃ ($j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{TOC}_0 = 59 \text{ ppm}$).

be conducted aided by solar cells which could considerably reduce the cost of the process. Also, from Figure 4, it can be concluded that the cocurrent downflow bubble column reactor is a promising technology that might be worthy to assess as electrochemical reactor to conduct the coupled process (EO/O₃) with the additional advantage of reducing the waste of ozone.

Analogous to phenol degradation, the MCE was determined for the electrochemical processes (coupled EO/O₃ and EFL) according to the following reaction:

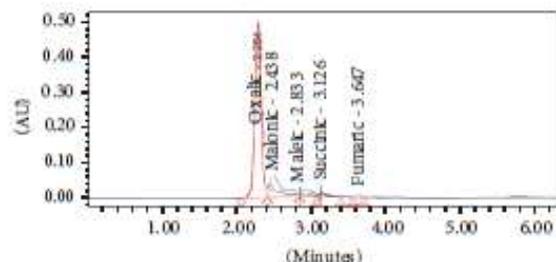
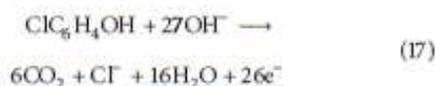


FIGURE 5: Chromatogram of 4-CP degradation by-products after 30 min of EFL treatment.

Results about MCE for electrochemical processes are presented in Table 3.

The efficiency of the coupled process is lower than the obtained for the EFL which almost reaches 100% of efficiency. It is worth clarifying that, in the case of EFL, the used current density to calculate MCE was the one applied to the graphite electrodes which was one order of magnitude lower than the one applied to the BDD in the coupled process.

Although by EFL and PF the model molecule was apparently destroyed (see Figure 3), it was only converted to smaller compounds that cannot be completely mineralized by the process and this implies the necessity to perform a post-treatment to reach a higher mineralization. Study of the recalcitrant by-products responsible of the partial mineralization was the final step of this work. This study was performed only for EFL. The side products of 4-CP degradation presents after 30 min of treatment were oxalic, malonic, maleic, succinic, and fumaric acids and Figure 5 exhibits a typical chromatograph in which all of them were identified at the referred time. Oxalic acid was present in higher amount and after 120 min was not possible to mineralize it by EFL. In contrast to phenol degradation, here only hydroquinone was detected as aromatic intermediate.

Stability of oxalic acid appears to be the major obstacle to perform a complete mineralization of a phenolic compound. Further research in this sense should be conducted. Still, it is expected that the results presented in this work help to improve the existing knowledge in degradation processes of phenolic compounds through different AOPs.

4. Conclusions

Phenol degradation and 4-CP degradation by different advanced oxidation processes were conducted and compared. Important differences in efficiency and in energy consumption were found. Among the studied AOPs, the process that fully mineralizes both phenolic compounds is the coupled electro-oxidation/ozonation process. By this treatment, 100% degradation of phenol is achieved in only 60 min while TOC is removed at a rate of $1.3501 \text{ mg TOC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A complete mineralization is achieved after 100 min. 4-CP is totally degraded and mineralized also by the coupled method although the highest TOC removal rate was found with the photocatalytic process ($\sim 1.0 \text{ mg TOC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) performed at pilot scale. Photo-Fenton with pillared clays was found to be the less efficient process among the studied ones. In terms of energy consumption, the coupled process outperforms the other ones since it exhibited the lowest energy consumption level. Still, the cocurrent downflow contact reactor emerges as a promising technology to conduct advanced oxidation processes.

Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

Acknowledgments

The authors are grateful to CONACYT for financial support through Project 68305. Lourdes Hurtado is grateful to CONACYT for Scholarship no. 24012. The technical support of Citlalit Soto is also acknowledged.

References

- [1] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview," *Desalination*, vol. 299, pp. 1–15, 2012.
- [2] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poullos, and D. Mantzavinos, "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 83, no. 6, pp. 769–776, 2008.
- [3] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, "Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview," *RSC Advances*, vol. 2, no. 16, pp. 6380–6388, 2012.
- [4] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 1–9, 2012.
- [5] G. Hurwitz, P. Pornwongthong, S. Mahendra, and E. M. V. Hoek, "Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 240, pp. 235–243, 2014.

- [6] X. Lu, J.-H. Fan, and L.-M. Ma, "Elimination of 4-chlorophenol in aqueous solution by the bimetallic Al-Fe/O₂ at normal temperature and pressure," *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, pp. 274–284, 2014.
- [7] A. Karcı, "Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: the state of the art on transformation products and toxicity," *Chemosphere*, vol. 99, pp. 1–18, 2014.
- [8] M. A. Oturan and J.-J. Aaron, "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 23, pp. 2577–2641, 2014.
- [9] C. A. Martínez-Huitle and S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 12, pp. 1324–1340, 2006.
- [10] J. M. Poyatos, M. M. Muñoz, M. C. Almecija, I. C. Torres, E. Hontoria, and F. Osorio, "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 205, no. 1–4, pp. 187–204, 2010.
- [11] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 47, no. 4, pp. 219–256, 2004.
- [12] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014.
- [13] C. Catrinescu, D. Arsene, P. Apopei, and C. Teodosiu, "Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC," *Applied Clay Science*, vol. 58, pp. 96–101, 2012.
- [14] M. Munoz, Z. M. De Pedro, G. Pliego, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Chlorinated byproducts from the fenton-like oxidation of polychlorinated phenols," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 40, pp. 13092–13099, 2012.
- [15] E. Brillas, R. Saucedo, and J. Casado, "Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-fenton, photoelectro-fenton, and peroxi-coagulation processes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 3, pp. 759–765, 1998.
- [16] S. Vasudevan, "An efficient removal of phenol from water by peroxi-electrocoagulation processes," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 2, pp. 53–57, 2014.
- [17] S.-H. Cho, A. Jang, P. L. Bishop, and S.-H. Moon, "Kinetics determination of electrogenerated hydrogen peroxide (H₂O₂) using carbon fiber microelectrode in electroenzymatic degradation of phenolic compounds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, no. 1–3, pp. 253–257, 2010.
- [18] K. Elghniji, O. Hentati, N. Maik, A. Mahfoudh, and M. Ksibi, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, no. 3, pp. 479–487, 2012.
- [19] P. Van Aken, R. Van den Broeck, J. Degreve, and R. Dewil, "The effect of ozonation on the toxicity and biodegradability of 2,4-dichlorophenol-containing wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 280, pp. 728–736, 2015.
- [20] W. H. Glaze, J.-W. Kang, and D. H. Chapin, "The chemistry of water treatment processes involving O₃ one, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, 1987.

- [21] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann et al., "The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment—novel developments," *Catalysis Today*, vol. 53, no. 1, pp. 13–144, 1999.
- [22] A. Di Paola, E. Garcia-López, G. Marci, and L. Palmisano, "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211–212, pp. 3–29, 2012.
- [23] E. Martín del Campo, R. Romero, G. Roa, E. Peralta-Reyes, J. Espino-Valencia, and R. Natividad, "Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC," *Fuel*, vol. 138, pp. 149–155, 2014.
- [24] E. Martín del Campo, J. S. Valente, T. Pavón, R. Romero, Á. Mantilla, and R. Natividad, "4-Chlorophenol oxidation photocatalyzed by a calcined Mg-Al-Zn layered double hydroxide in a co-current downflow bubble column," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 20, pp. 11544–11552, 2011.
- [25] G. Santana-Martínez, G. Roa-Morales, E. Martín del Campo, R. Romero, B. A. Frontana-Urbe, and R. Natividad, "Electro-Fenton and Electro-Fenton-like with in situ electrogeneration of H_2O_2 and catalyst applied to 4-chlorophenol mineralization," *Electrochimica Acta*, vol. 195, pp. 246–256, 2016.
- [26] D. Amado-Piña, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz et al., "Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: phenol degradation," *Fuel*, 2015.
- [27] C. Qiu, S. Yuan, X. Li et al., "Investigation of the synergistic effects for p-nitrophenol mineralization by a combined process of ozonation and electrolysis using a boron-doped diamond anode," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 280, pp. 644–653, 2014.
- [28] E. Brillas, I. Sirés, and M. A. Oturan, "Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 109, no. 12, pp. 6570–6631, 2009.
- [29] J. S. Valente, F. Tzompantzi, and J. Prince, "Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO_2/MgAl layered double hydroxides," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, no. 1–2, pp. 276–285, 2011.
- [30] J. C. Garcia, J. L. Oliveira, A. E. C. Silva, C. C. Oliveira, J. Nozaki, and N. E. de Souza, "Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, no. 1–2, pp. 105–110, 2007.

CAPÍTULO VI



DISCUSIÓN GENERAL

CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN GENERAL

La combinación de los procesos electro-oxidación (EO) y ozonación (O_3) para electro-generar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) *in situ* denominado E-peroxonación propicia como resultado una sinergia que aumenta en gran medida la tasa de la mineralización de fenol y 4-CPh debido principalmente al ozono, H_2O_2 y a la generación del radical hidroxilo que son especies oxidantes muy fuertes capaces de eliminar completamente a estos compuestos fenólicos.

En cuanto al tratamiento del fenol por la EO, se reduce el 97.7% de DQO y el 92.1% de COT. Además, requiere, un tiempo relativamente largo (120 minutos) para eliminar al fenol y la toxicidad final de la solución fue moderada. Por otro lado, el proceso de O_3 reduce el 63.3% de la DQO y el 39.7% de COT a tiempos de tratamiento muy largos (>120 minutos) estos resultados sugieren que la degradación y mineralización del fenol es parcial cuando solo se aplica el tratamiento de ozonación de forma individual, también es importante resaltar que la toxicidad de la solución tratada mediante O_3 es altamente tóxica después de los 90 minutos de tratamiento, debido a la generación de subproductos de degradación del fenol (compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos).

Cuando se utiliza el proceso O_3 -EO acoplado, la reducción máxima de DQO fue de 98.0% y 98.5% de COT y además ocurre en la mitad del tiempo en relación a los procesos individuales. Más aún, es importante resaltar que la toxicidad de la solución tratada mediante EP es nula. Las condiciones en las cuales se establecieron los mayores porcentajes de DQO y COT se lograron con un pH de 7.0 ± 0.05 , concentración de ozono $5 \pm 0.5 \text{ mgL}^{-1}$, densidad de corriente 60 mAcm^{-2} y temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.05$.

A partir del análisis de UHPLC, se establecieron los productos de degradación y se propuso una vía de degradación de fenol durante el proceso acoplado O_3 -EO. Se estableció además que la relativa baja eficiencia del proceso de ozonación se debe a su incapacidad para degradar al ácido oxálico. Abajo se discute el tema de remoción de toxicidad con mayor detalle.

Por otro lado, bajo las mismas condiciones se logró eliminar el valor inicial de COT de la solución 4-CPh de 56.1 mgL^{-1} , esto se alcanzó después de 120 min de tratamiento. La reducción de COT fue del 37.9%, 95.0% y > 99.99% para O_3 , EO y EP respectivamente.

La prevalencia de compuestos clorados puede descartarse no solo por los resultados de HPLC (por ejemplo, 4-CPh y 4-clorocatecol) sino también por la concentración de iones cloruro que se determinó mediante el método de cromatografía iónica (IC). En este sentido, cabe destacar que la concentración teórica de iones de cloro calculada fue de $27.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ mientras que la concentración máxima determinada experimentalmente fue de 15.6, 11.2 y $4.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada proceso EP, O_3 y EO, respectivamente; es decir que a los 90 minutos de tratamiento para cada proceso sólo el 57%, 41% y 16% del cloro se encuentra en su forma oxidada.

Se determinó también la ruta para la degradación de 4-clorofenol (4-CPh) mediante el sistema combinado de EP. La ruta de degradación se propuso de la siguiente manera: la posición del carbono de hidroxilación (C-2) del 4-CPh condujo a la formación de 4-clorocatecol y después de que se estableció que el 4-CPh se desclora a fenol y catecol. Más tarde, la hidroxilación en la posición de carbono (C-4) del fenol condujo a formación de la hidroquinona y la p-benzoquinona. Mientras que un HO^\bullet ataca en la posición del carbono (C-4) de 4-CPh produciendo hidroquinona con pérdida de Cl^- . La hidroquinona fue consecutivamente deshidrogenada a p-benzoquinona. Con la oxidación de la benzoquinona, se propició la apertura del anillo, condujo a la formación de ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácidos maleico, malónico, succínico y fumárico, que corresponden a la degradación del ácido oxálico, ácido acético y ácido fórmico formado adicionalmente.

Finalmente se alcanzaron los productos finales de dióxido de carbono y agua correspondientes a la mineralización. Este mismo proceso siguió la ruta del fenol sin la descloración debido a la ausencia de éste en la molécula del fenol.

A diferencia de la EO y la O_3 , después de los primeros 5 minutos de aplicar el tratamiento EP se observa la aparición de p-benzoquinona. En realidad, los subproductos con las concentraciones más altas fueron p-benzoquinona, 4-clorocatecol y fenol. Sin embargo, la p-benzoquinona y el 4-clorocatecol se degradan fácilmente después de 30 min y el fenol después de 75 minutos.

Las concentraciones de ácido acético, malónico, fórmico y oxálico encuentran un máximo en alrededor de 30 min y luego se degradan fácilmente después de 105 min. En concordancia, después de 75 min, solo permanecen ácidos malónicos, succínicos, maleicos y oxálicos solo durante unos pocos minutos más y, por lo tanto, el pH aumenta a 6 y la toxicidad se elimina totalmente después de 105 minutos.

Finalmente se determinó la toxicidad final de la solución tratada en cada tratamiento y el efecto sobre el índice de germinación (GI) para observar cómo influye cada tipo de tratamiento sobre la germinación de la semilla de lechuga en su germinación y también los efectos que cada uno de los subproductos de degradación tiene sobre el GI. Vale la pena recordar que los valores GI cercanos al 100% (toxicidad baja o nula) están asociados a una alta germinación de la semilla y alargamiento de la radícula y están asociados a una toxicidad mínima o inexistente.

El proceso EP para 4-CPh conduce a un $GI > 90\%$ después de 105 min de tratamiento, seguido del proceso electroquímico ($GI = 30\%$) y finalmente el proceso de ozonación con $GI = 20\%$ (el crecimiento y desarrollo de la semilla se inhibió parcialmente) al final de tratamiento. Y finalmente los resultados del GI para fenol para cada tratamiento fueron los siguientes EP $GI > 99.9\%$ después de 70 min de tratamiento, seguido del proceso electroquímico ($GI = 50\%$) y finalmente el proceso de ozonación con $GI = 0\%$; es decir, sin crecimiento ni desarrollo de la semilla.

CAPÍTULO VII



CONCLUSIONES

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES

La evaluación de la disminución de concentración de compuestos fenólicos presentes en agua por medio de los procesos individuales de ozonación (O_3), electro-oxidación (EO) y de la combinación de procesos de oxidación avanzada (POA's) como la E-peroxonación (EP), permitió establecer la eficiencia de cada proceso y por ende la disminución de la toxicidad del agua tratada a los 60 y 120 minutos de tratamiento.

La combinación de EO con O_3 puede proporcionar una forma simple de mejorar la eficiencia del proceso de los sistemas EO y O_3 existentes para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con contaminantes fenólicos. En cuanto al orden de eficiencia de proceso se tienen $EP > EO > O_3$.

La mediante la determinación del COT se logró establecer el grado de mineralización y la identificación de los subproductos de degradación de los contaminantes fenólicos presentes en solución acuosa se realizó mediante la técnica analítica de Cromatografía Líquida de Ultra-Alta Resolución (UHPLC), ambas técnicas permitieron establecer que en el sistema EP se mineraliza mucho más rápidamente al fenol y 4-CPh que en los procesos individuales EO y O_3 . Mientras que en el proceso de ozonación condujo a la degradación de fenol y 4-CPh pero no a su mineralización y por lo tanto es ineficiente también en disminuir toxicidad. La renuencia de ácido oxálico para ser oxidado por EO u ozonación solo puede ser superado por la combinación de ambos procesos individuales, es decir por el proceso de E-peroxonación.

El proceso de E-peroxonación reduce y elimina prácticamente el contaminante orgánico (fenol y 4-CPh) y los productos de su oxidación.

Los ácidos carboxílicos que son resistentes a la oxidación adicional de O_3 pueden mineralizarse con HO^\bullet producido a partir de múltiples fuentes (oxidación de H_2O en el ánodo de BDD, reducción de O_3 en el cátodo, formación de H_2O_2 y reacciones de la cadena de regeneración de HO^\bullet).

Entre los tratamientos estudiados, solo el tratamiento E-peroxonación elimina completamente los efectos de toxicidad de la solución fenólica tratada en *Latuca sativa*. La toxicidad es ejercida principalmente por el ácido oxálico en la solución acuosa del fenol y para el 4-CPh la toxicidad es debida principalmente a los ácidos oxálico, acético y fórmico. Desde el punto de vista de la

toxicidad, el tratamiento de EO no se recomienda para las moléculas cuyo principal producto de degradación es el ácido oxálico.

Se establece la eficiencia del proceso en términos de remoción de toxicidad como EP>EO>ozonación sobre el IG de *Lactuca sativa*.

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

Como seguimiento del trabajo a futuro se recomienda los siguientes puntos:

- ✚ Para estudiar el efecto del proceso EP sobre los compuestos fenólicos, se recomienda realizarlos en mezcla, ya que los resultados mostrados en esta investigación se realizaron por separado.
- ✚ Para cuantificar la concentración de los radicales hidroxilos en el proceso, se recomienda el uso de un secuestrador específico para el HO[•], el ácido tereftálico, esto para lograr el establecimiento de las especies oxidantes formadas durante el tratamiento y tener en claro la capacidad de generación y consumo de los mismos en cada sistema.
- ✚ Es importante también el diseño de una nueva una celda electroquímica pero ahora dividida para poder tener una tasa alta de concentración de peróxido de hidrógeno con el proceso de EP.

FINANCIAMIENTO

El proyecto se desarrolló en las instalaciones del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM en el laboratorio de **Química Ambiental (I y II)** y contó con el apoyo financiero del **CONACYT** (proyecto de Ciencia Básica 168305 y de apoyo al fortalecimiento de la infraestructura 269093).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Vasudevan, M.A. Oturan, Electrochemistry : as cause and cure in water pollution — an overview, (2013). doi:10.1007/s10311-013-0434-2.
- [2] Carrera J., Aguas continentales, Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua., in: Inf. CSIC, D. Barceló (Coord.), CSIC, 2008: p. Cap. 1.
- [3] X. Yang, R. Zou, F. Huo, D. Cai, D. Xiao, Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol., J. Hazard. Mater. 164 (2009) 367–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.010.
- [4] X. Chen, G. Chen, Fabrication and Application of Ti/BDD for Wastewater Treatment, Synth. Diam. Film. Prep. Electrochem. Charact. Appl. (2011) 353–371. doi:10.1002/9781118062364.ch15.
- [5] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013 / 39 / EU, Environ. Int. 75 (2015) 33–51. doi:10.1016/j.envint.2014.10.027.
- [6] F.J. Beltrán, F.J. Rivas, O. Gimeno, Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water, J. Chem. Technol. Biotechnol. 80 (2005) 973–984. doi:10.1002/jctb.1272.
- [7] T. Poznyak, R. Tapia, J. Vivero, I. Chairez, Effect of pH to the decomposition of aqueous phenols mixture by effect of pH to the Decomposition of Aqueous Phenols Mixture by Ozone, 50 (2006) 28–35.
- [8] A. Krastanov, Z. Alexieva, H. Yemendzhiev, Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives, Eng. Life Sci. 13 (2013) 76–87. doi:10.1002/elsc.201100227.
- [9] M.L. Davì, F. Gnudi, Phenolic compounds in surface water, Water Res. 33 (1999) 3213–3219. doi:10.1016/S0043-1354(99)00027-5.
- [10] EPA, Current Drinking Water Standards. Office of Groundwater and Drinking Water, United States Environmental Protection Agency, in: USA, 1999.

- [11] ATSDR A for TS and DR. Public health statement, Resumen de salud pública Clorofenoles, CAS#: 95-57-8, 1999.
- [12] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments., *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 265–88. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045.
- [13] A.L. Buikema, M.J. McGinniss, J. Cairns, Phenolics in aquatic ecosystems: A selected review of recent literature, *Mar. Environ. Res.* 2 (1979) 87–181. doi:10.1016/0141-1136(79)90006-0.
- [14] ATSDR A for TS and DR. Public health statement, ATSDR - ToxFAQs™: Clorofenoles, 1999.
- [15] C.D.C. Atsdr, H.H. Sciences, ToxFAQs™ sobre el fenol., (n.d.) 1–2.
- [16] M. Weber, Manfred; Weber, Markus; Kleine-Boymann, Phenol, in: *Ullman's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, 2012: pp. 504–520. doi:10.1002/14356007.a19.
- [17] A. for T.S. and D.R. ATSDR, Public health statement. Phenol., in: 2008: p. CAS # 108-95-2.
- [18] Z.H. Li, T. Burt, R.S. Bowman, Sorption of ionizable organic solutes by surfactant modified zeolite, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3756–3760. doi:Doi 10.1021/Es990743o.
- [19] R.P. Morrison, R. & Boyd, Toxicological review Phenol, *Química orgánica.*, México, 1998.
- [20] N.C. Saha, F. Bhunia, A. Kaviraj, Toxicity of phenol to fish and aquatic ecosystems, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63 (1999) 195–202. doi:10.1007/s001289900966.
- [21] T.W. Schultz, G.W. Riggin, Predictive correlations for the toxicity of alkyl- and halogen-substituted phenols, *Toxicol. Lett.* 25 (1985) 47–54. doi:10.1016/0378-4274(85)90099-2.
- [22] P. Beltrame, P.L. Beltrame, P. Carniti, Inhibiting action of chloro- and nitro-phenols on biodegradation of phenol: A structure-toxicity relationship, *Chemosphere.* 13 (1984) 3–9. doi:10.1016/0045-6535(84)90003-1.

- [23] M. Pera-titus, V. Garc, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review, 47 (2004) 219–256. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.010.
- [24] U. S. Environmental Protection Agency, Toxicological review of Phenol, in: CAS No. 108-95-2, Washington D.C., 2002.
- [25] A.A. for T. and D.P. health Statement, ATSDR, (2015). https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/2015_atsdr_substance_priority_list.html.
- [26] Secretaría de Salud (SSA), Norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994, “salud ambiental, agua para uso y consumo humano-limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilizacion,” (2000).
- [27] O. Turkay, S. Barışçı, B. Öztürk, H. Öztürk, A. Dimoglo, Electro-Peroxone Treatment of Phenol: Process Comparison, the Effect of Operational Parameters and Degradation Mechanism, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) E180–E186. doi:10.1149/2.0431709jes.
- [28] R.E. Method, T. Testing, O.F. Organic, I. Pollutants, root elongation method for, 6 (1987) 409–414.
- [29] OMS, Phenol (EHC 161, 1994) - ipcs inchem, (1994). <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc161.htm>.
- [30] Greenpeace, Ríos tóxicos: Lerma y Atoyac La historia de negligencia continúa, 2013.
- [31] A. Rubio-Clemente, E. Chica, G. Peñuela, Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico, 2014. 16 (2014) 211–223. doi:10.1016/S1135-2523(12)60123- 3.
- [32] A. Emmanuel, M. Luigi, F. Giovanni, E.D. Van Hullebusch, N. Oturan, M.A. Oturan, A complete phenol oxidation pathway obtained during electro- Fenton treatment and validated by a kinetic model study Paper submitted to Applied Catalysis B: Environmental for consideration, Elsevier B.V. (2015). doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.014.

- [33] C. a. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 105–145. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.017.
- [34] R. Andreozzi, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today.* 53 (1999) 51–59. doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- [35] Brillas Enric and Martínez-Huitle Carlos Alberto, *Synthetic Diamond Films Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, New Jersey, 2011.
- [36] C.A. Martí, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment : direct and indirect processes { {, (2006) 1324–1340. doi:10.1039/b517632h.
- [37] L. a. Bernal-Martínez, C. Barrera-Díaz, C. Solís-Morelos, R. Natividad, Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 71–77. doi:10.1016/j.cej.2010.08.062.
- [38] C. Qiu, S. Yuan, X. Li, H. Wang, B. Bakheet, S. Komarneni, Y. Wang, Investigation of the synergistic effects for p-nitrophenol mineralization by a combined process of ozonation and electrolysis using a boron-doped diamond anode., *J. Hazard. Mater.* 280 (2014) 644–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.09.001.
- [39] M.A. García-morales, G. Roa-morales, C. Barrera-díaz, B. Bilyeu, M.A. Rodrigo, *Electrochemistry Communications Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O 3) in industrial wastewater treatment*, *Electrochem. Commun.* 27 (2013) 34–37. doi:10.1016/j.elecom.2012.10.028.
- [40] C.A. Martínez, M.A. Rodrigo, I. Sire, O. Scialdone, *Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants : A Critical Review*, (2015). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00361.
- [41] F. Centellas, C. Arias, M. Skoumal, A. Garrido, E. Brillas, R. Mari, Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with, 66 (2006) 228–240. doi:10.1016/j.apcatb.2006.03.016.

- [42] E.J. Rosenfeldt, P. Jen, S. Kullman, K.G. Linden, Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation, 377 (2007) 105–113. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.096.
- [43] F. Beltrán, Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, 1a ed., New York, Estados Unidos, 2003.
- [44] O. Chedeville, M. Debacq, M.F. Almanza, C. Porte, Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation, 57 (2007) 201–208. doi:10.1016/j.seppur.2007.04.004.
- [45] J. Hoigne, Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation, in: Springer-Verlag Berlin (Ed.), Qual. Treat. Drink. Water II, Hrubec, J., Berlin, 1998: pp. 84–141.
- [46] J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sa, Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater, 67 (2007) 832–838. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [47] J. Basiriparsa, M. Abbasi, High-efficiency ozone generation via electrochemical oxidation of water using Ti anode coated with Ni – Sb – SnO₂, (2012) 1011–1018. doi:10.1007/s10008-011-1440-6.
- [48] O. Turkay, Z.G. Ersoy, S. Barışçı, Review—The Application of an Electro-Peroxone Process in Water and Wastewater Treatment, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) E94–E102. doi:10.1149/2.0321706jes.
- [49] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, 6 (2006) 264–273. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003.
- [50] J.M. Poyatos, M.M. Muñio, M.C. Almecija, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : State of the Art, (2010) 187–204. doi:10.1007/s11270-009-0065-1.
- [51] N. Gedam, N.R. Neti, S.M. Kashyap, W. Technology, W.T. Division, N. Marg, Accepted Preprint Accepted Preprint, (n.d.).

- [52] M. Faouzi, N. Bensalah, A. Gadri, Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes, 168 (2009) 1163–1169. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.139.
- [53] I. Michael, Z. Frontistis, D. Fatta-kassinou, Removal of Pharmaceuticals from Environmentally Relevant Matrices by Advanced Oxidation Processes (AOPs), 2nd ed., Elsevier B.V., 2013. doi:10.1016/B978-0-444-62657-8.00011-2.
- [54] M. Vallejo, M. Fresnedo San Román, I. Ortiz, A. Irabien, Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment., Chemosphere. 118 (2015) 44–56. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.05.077.
- [55] G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, B. Ferreira, M. Valnice, B. Zanoni, Applied Catalysis B : Environmental Combination of photoelectrocatalysis and ozonation : A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization, "Applied Catal. B, Environ. 180 (2016) 161–168. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.013.
- [56] R. Daghrir, P. Drogui, J. Tshibangu, Efficient treatment of domestic wastewater by electrochemical oxidation process using bored doped diamond anode, Sep. Purif. Technol. 131 (2014) 79–83. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.048.
- [57] J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, Water. Air. Soil Pollut. 205 (2009) 187–204. doi:10.1007/s11270-009-0065-1.
- [58] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, The importance of electrode material in environmental electrochemistry, Electrochim. Acta. 54 (2009) 2018–2023. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045.
- [59] R. Amadelli, A. De Battisti, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, A.B. Velichenko, Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: Direct electrolysis and ozone mediated reactions compared, Electrochim. Acta. 46 (2000) 341–347. doi:10.1016/S0013-4686(00)00590-9.
- [60] M. Panizza, G. Cerisola, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, (2009) 6541–6569.

- [61] M.I. Litter, Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, *Environ. Chem.* 2 (2005) 325–366.
- [62] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 105–145. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.017.
- [63] P.C. Comninellis C., Electrochemical oxidation of fenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108.
- [64] M. Panizza, G. Cerisola, Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol Part 2 . Bulk electrolysis experiments, 49 (2004) 3221–3226. doi:10.1016/j.electacta.2004.02.036.
- [65] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, 46 (2001) 3573–3578.
- [66] G.S.A. Rangel, Reyna Natividad, Gabriela Roa, Ever Peralta, Solicitud de patentes “Reactor Electroquímico Multifásico de flujo Concurrente,” MX/E/2017/073618, 2017.
- [67] M. Hamza, S. Ammar, R. Abdelhedi, Electrochemical oxidation of 1,3,5-trimethoxybenzene in aqueous solutions at gold oxide and lead dioxide electrodes, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3785–3789. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.051.
- [68] H. Särkkä, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, SC, *JEAC.* (2015). doi:10.1016/j.jelechem.2015.06.016.
- [69] E. Guinea, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.-L. Cabot, E. Brillas, Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a boron-doped diamond electrode, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 459–468. doi:10.1016/j.apcatb.2009.01.004.
- [70] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *J. Electroanal. Chem.* 627 (2009) 41–50. doi:10.1016/j.jelechem.2008.12.017.

- [71] E.P. Melián, O.G. Díaz, J.M.D. Rodríguez, J. Araña, J.P. Peña, Adsorption and photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in TiO₂ suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone, *Appl. Catal. A Gen.* 455 (2013) 227–233. doi:10.1016/j.apcata.2013.02.007.
- [72] E.W.Æ.K.G. Æ, A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes, (2008) 329–337. doi:10.1007/s10800-007-9442-x.
- [73] H. Wang, S. Yuan, J. Zhan, Y. Wang, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang, Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process, *Water Res.* 80 (2015) 20–29. doi:10.1016/j.watres.2015.05.024.
- [74] L.A. Bernal-martínez, C. Barrera-díaz, R. Natividad, M.A. Rodrigo, Effect of the continuous and pulse in situ iron addition onto the performance of an integrated electrochemical – ozone reactor for wastewater treatment, *c* (2013) 133–140. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.067.
- [75] M. a. García-Morales, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, M. a. Rodrigo, Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment, *Electrochem. Commun.* 27 (2013) 34–37. doi:10.1016/j.elecom.2012.10.028.
- [76] D.A. Reckhow, A.M. Asce, Electrochemical Oxidation and Ozonation for Textile Wastewater Reuse, (2006) 324–330.
- [77] M.A. García, C.B.- Díaz, V.M. Miranda, P. Balderas, Integrated Advanced Oxidation Process (Ozonation) and Electrocoagulation Treatments for Dye Removal in Denim Effluents, 8 (2013) 8752–8763.
- [78] B. Bakheet, S. Yuan, Z. Li, H. Wang, J. Zuo, S. Komarneni, Y. Wang, Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater, *Water Res.* (2013) 1–10. doi:10.1016/j.watres.2013.07.042.

- [79] W. Yao, X. Wang, H. Yang, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang, Y. Wang, Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process, *Water Res.* 88 (2016) 826–835. doi:10.1016/j.watres.2015.11.024.
- [80] B. Bakheet, S. Yuan, Z. Li, H. Wang, J. Zuo, S. Komarneni, Y. Wang, Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater, *Water Res.* 47 (2013) 6234–6243. doi:10.1016/j.watres.2013.07.042.
- [81] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I, *Water Res.* 17 (1983) 173–183. doi:10.1016/0043-1354(83)90098-2.
- [82] M.M. Sein, W. Knolle, T.C. Schmidt, Degradation of Ozone-Refractory Organic Phosphates in Wastewater by Ozone and Ozone / Hydrogen Peroxide (Peroxone): The Role of Ozone Consumption by Dissolved Organic Matter, 44 (2010) 8248–8253.
- [83] H. Wang, B. Bakheet, S. Yuan, X. Li, G. Yu, S. Murayama, Y. Wang, Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1,4-dioxane by electro-peroxone process, *J. Hazard. Mater.* 294 (2015) 90–98. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.03.058.
- [84] P. Frangos, H. Wang, W. Shen, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang, Y. Wang, A novel photoelectro-peroxone process for the degradation and mineralization of substituted benzenes in water, 286 (2016) 239–248. doi:10.1016/j.cej.2015.10.096.
- [85] S. Yuan, Z. Li, Y. Wang, Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process, *Electrochem. Commun.* 29 (2013) 48–51. doi:10.1016/j.elecom.2013.01.012.
- [86] O. Turkay, S. Barişçi, M. Sillanpää, E-peroxone Process for the Treatment of Laundry Wastewater : A Case Study and 0 . 1567 μM in the E-peroxone , respectively . The $\bullet\text{OH}$ concentration was 0. 1872 μM in the ozonation , which is greater than E-peroxone . Significant amounts of $\bullet\text{OH}$ can be, *Biochem. Pharmacol.* (2017). doi:10.1016/j.jece.2017.08.012.
- [87] A. Bin, W. Daud, Integrated ozone - electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (2016). doi:10.1016/j.cep.2016.03.013.

- [88] D. Amado-Piña, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernandez, R. Romero, E. Martín del Campo, R. Natividad, Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: Phenol degradation, *Fuel*. 198 (2017) 82–90. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.117.
- [89] O. Turkay, S. Barışçı, M. Sillanpää, E-peroxone process for the treatment of laundry wastewater: A case study, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4282–4290. doi:10.1016/J.JECE.2017.08.012.
- [90] W. Shen, Y. Wang, J. Zhan, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Kinetics and operational parameters for 1,4-dioxane degradation by the photoelectro-peroxone process, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 249–258. doi:10.1016/J.CEJ.2016.10.111.
- [91] M.N.A. Meshref, N. Klamerth, M.S. Islam, K.N. McPhedran, M. Gamal El-Din, Understanding the similarities and differences between ozone and peroxone in the degradation of naphthenic acids: Comparative performance for potential treatment, *Chemosphere*. 180 (2017) 149–159. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.113.
- [92] X. Li, Y. Wang, S. Yuan, Z. Li, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process, *Water Res.* 63 (2014) 81–93. doi:10.1016/j.watres.2014.06.009.
- [93] L. Hurtado, D. Amado-piña, G. Roa-morales, E. Peralta-reyes, E. Martin, R. Natividad, Comparison of AOPs Efficiencies on Phenolic Compounds Degradation, 2016 (2016).
- [94] S. de Economía, NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba, México, 2001.
- [95] G. Eisenberg, Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15 (1943) 327–328. doi:10.1021/i560117a011.
- [96] G. Castillo Morales, Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L), in: *Ensayos Toxicológicos Y Métodos Evaluación Calid. Aguas. Estandarización, Intercalibración, Result. Y Apl.*, 1a. edición, México, 2004: pp. 71–79.

- [97] N.J. Hoekstra, T. Bosker, E.A. Lantinga, Effects of cattle dung from farms with different feeding strategies on germination and initial root growth of cress (*Lepidium sativum* L.), *Agric. Ecosyst. Environ.* 93 (2002) 189–196. doi:10.1016/S0167-8809(01)00348-6.
- [98] I. Walter, F. Martínez, V. Cala, Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses, *Environ. Pollut.* 139 (2006) 507–514. doi:10.1016/j.envpol.2005.05.020.
- [99] APHA/AWWA/WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Stand. Methods. 1000 (2012) 541. doi:ISBN 9780875532356.

ANEXOS



ANEXO A. Curva de Calibración del Fenol en medio acuoso

Tabla 1^a. Curvas de Calibración del Fenol en medio acuoso

Concentración mg L ⁻¹	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio	σ
20	0.32239	0.32139	0.32232	0.3220	0.001
40	0.6259	0.6234	0.6258	0.6250	0.001
60	0.96448	0.96448	0.96558	0.9648	0.001
80	1.25512	1.24562	1.25912	1.2532	0.007
100	1.56569	1.58756	1.57576	1.5763	0.011

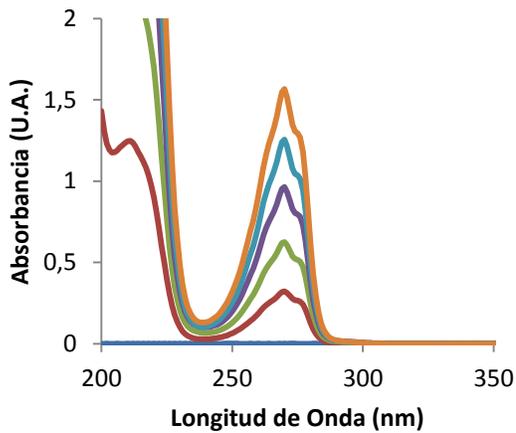


Figura 1^a. Espectro de absorción del Fenol en medio acuoso

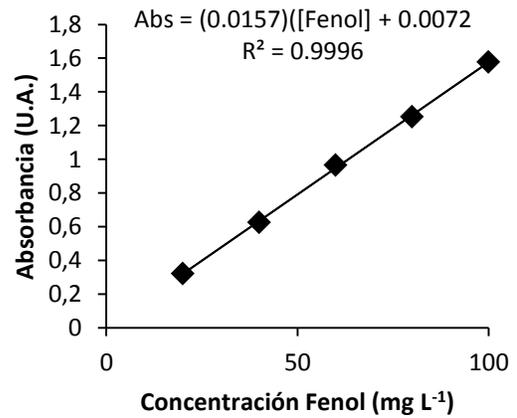


Figura 2^a. Curva de calibración del Fenol en medio acuoso

Tabla 2^a. Datos estadísticos de la Curva de Calibración para Fenol en medio acuoso

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.9998
Coeficiente de determinación R ²	0.9996
R ² ajustado	0.9996
Error típico	0.0122
Observaciones	5

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.9839	0.9839	6664.740	4.05099E-06
Residuos	3	0.00043	0.0001		
Total	4	0.9844			

	<i>Coefficiente s</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>
Intercepción	0.0072	0.0127	0.5688	0.60924	-0.0333
Variable X 1	0.01568	2	81.6378	4.05099E-06	0.0150

	<i>Coefficiente s</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Intercepción	0.0072	0.0478	-0.0333	0.0478
Variable X 1	0.0156	0.0162	0.0150	0.0162

ANEXO B. Curva de Calibración del Fenol de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001

Tabla 1^b. Curvas de Calibración del Fenol

Concentración (mg L ⁻¹)	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Prmedio	σ
0.5	0.06776	0.07541	0.0692	0.0707	0.004
1	0.14192	0.17216	0.13879	0.1509	0.018
2	0.28053	0.30683	0.28185	0.2897	0.015
3	0.42849	0.46768	0.42736	0.4411	0.023
4	0.56926	0.60175	0.58489	0.5853	0.016
5	0.71377	0.76209	0.7322	0.7360	0.024

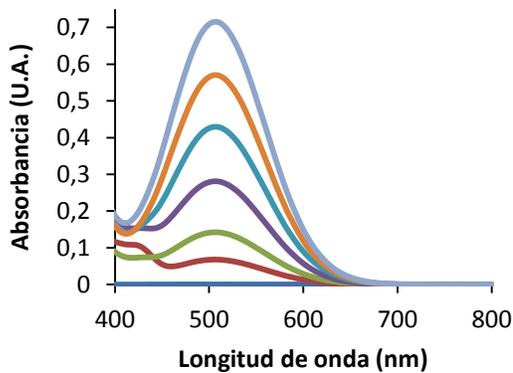


Figura 1^b. Espectro de absorción del fenol de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001

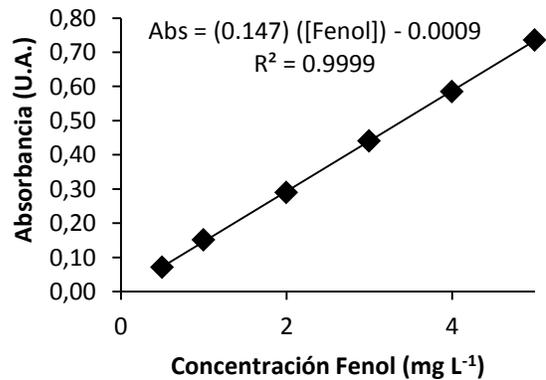


Figura 2^b. Curva de calibración del Fenol de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001

Tabla 2^b. Datos estadísticos de la Curva de Calibración para Fenol de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001

<i>Estadísticas de la regresión</i>					
Coefficiente de correlación múltiple		0.9999			
Coefficiente de determinación R ²		0.9998			
R ² ajustado		0.9998			
Error típico		0.0033			
Observaciones		6			

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.3288	0.3288	28524.0180	7.3727E-09
Residuos	4	4.6109E-05	1.1527E-05		
Total	5	0.3288			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>
Intercepción	-0.0009	0.0026	-0.3225	0.7631	-0.0081
Variable X 1	0.1470	0.0009	168.8905	7.3727E-09	0.1446

	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Intercepción	0.0064	-0.00812	0.0064
Variable X 1	0.1494	0.1446	0.1494

ANEXO C. Curva de Calibración para 4-CPh en solución acuosa

Tabla 1^o. Curvas de Calibración para 4-CPh

Concentración (mg L ⁻¹)	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio	σ
20	0.23446	0.23795	0.2195	0.2306	0.01
40	0.46769	0.47614	0.44313	0.4623	0.02
60	0.69702	0.7106	0.66732	0.6916	0.02
80	0.92928	0.95037	0.88737	0.9223	0.03
100	1.16465	1.18872	1.09014	1.1478	0.05

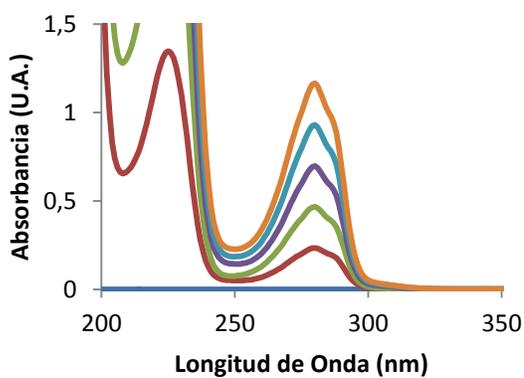


Figura 1^o. Espectro de absorción del 4-CPh

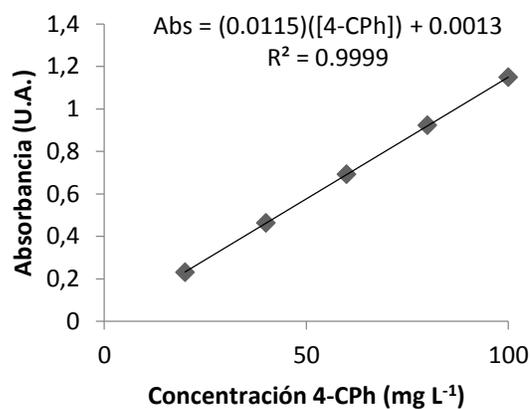


Figura 2^o. Curva de calibración del 4-CPh

Tabla 2^o. Datos estadísticos de la Curva de Calibración para 4-CPh

<i>Estadísticas de la regresión</i>					
Coefficiente de correlación múltiple		0.99994			
Coefficiente de determinación R ²		0.99998			
R ² ajustado		0.9999			
Error típico		0.00189			
Observaciones		6			

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.9242	0.9242	259873.9518	8.8841E-11
Residuos	4	1.4226E-05	3.5565E-06		
Total	5	0.9242			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>
Intercepción	0.0012	0.0013	0.9251	0.4072	-0.0025
Variable X 1	0.0114	2.2540E-05	509.7783	8.8841E-11	0.0114

	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Intercepción	0.005	-0.0025	0.0051
Variable X 1	0.0115	0.0114	0.0115

ANEXO D. Curva de Calibración para determinar peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

Tabla 1^d. Curvas de Calibración para H₂O₂

Concentración (mg L ⁻¹)	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio	σ
1.8	0.03068	0.02268	0.02668	0.0267	0.00
5	0.08561	0.07276	0.079185	0.0792	0.01
10	0.17548	0.15578	0.16563	0.1656	0.01
15	0.25856	0.22294	0.24075	0.2408	0.02
20	0.35587	0.29151	0.32369	0.3237	0.03
25	0.41964	0.35189	0.385765	0.3858	0.03
30	0.49716	0.39582	0.44649	0.4465	0.05

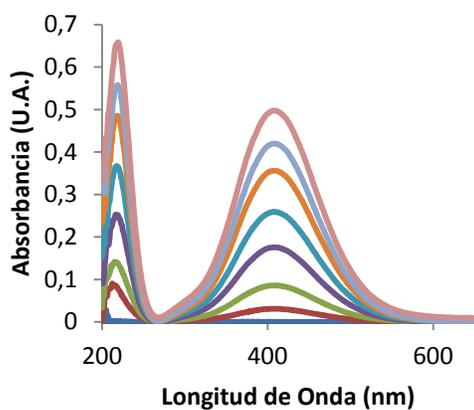


Figura 1^d. Espectro de absorción del H₂O₂

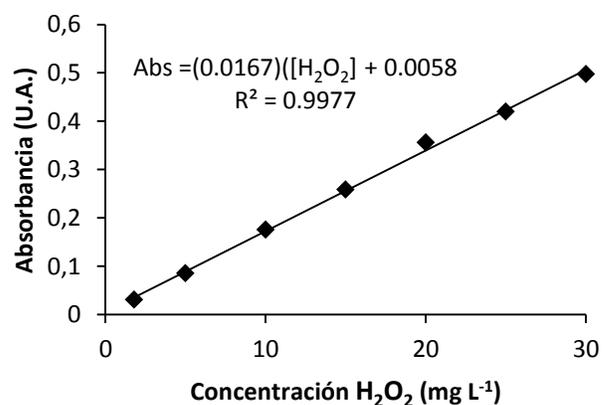


Figura 2^d. Curva de calibración del H₂O₂

Tabla 2^d. Datos estadísticos de la Curva de Calibración para H₂O₂

<i>Estadísticas de la regresión</i>					
Coefficiente de correlación múltiple		0.9988			
Coefficiente de determinación R ²		0.9976			
R ² ajustado		0.9972			
Error típico		0.0091			
Observaciones		7			
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.1806	0.1806	2166.0389	8.6495E-08
Residuos	5	0.0004	8.3400E-05		
Total	6	0.1811			
	<i>Coefficiente s</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>
Intercepción	0.0058	0.0064	0.9026	0.4081	-0.0107
Variable X 1	0.0166	0.0004	46.540	8.6495E-08	0.0157
	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>			
Intercepción	0.0224	-0.0107			
Variable X 1	0.0176	0.0157			

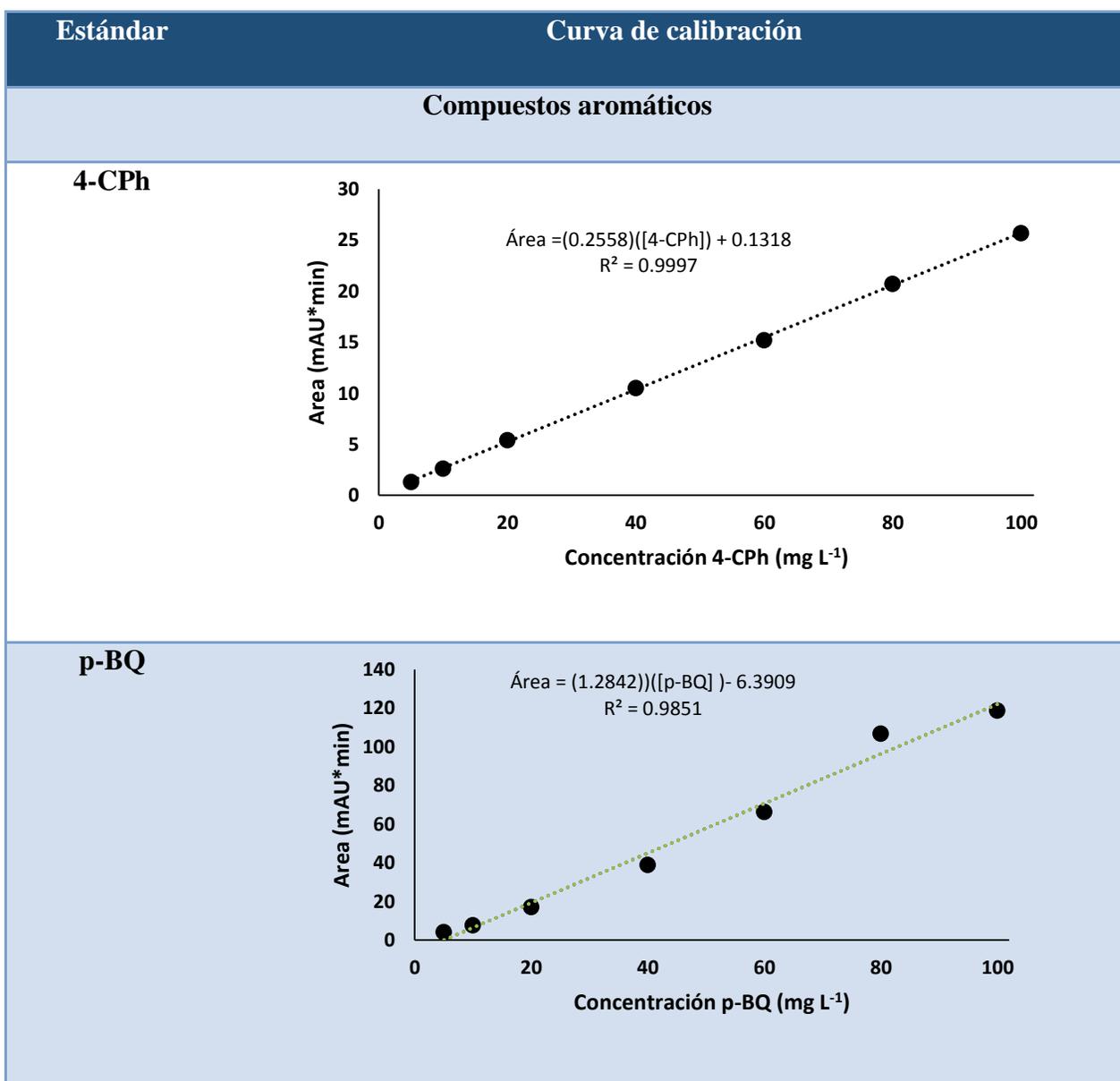
ANEXO E. Coeficientes de determinación de las curvas de Calibración del método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de subproductos de degradación del fenol y 4-CPh.

Tabla 1°. Coeficientes de determinación de las curvas de Calibración del método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de subproductos de degradación del fenol y 4-CPh.

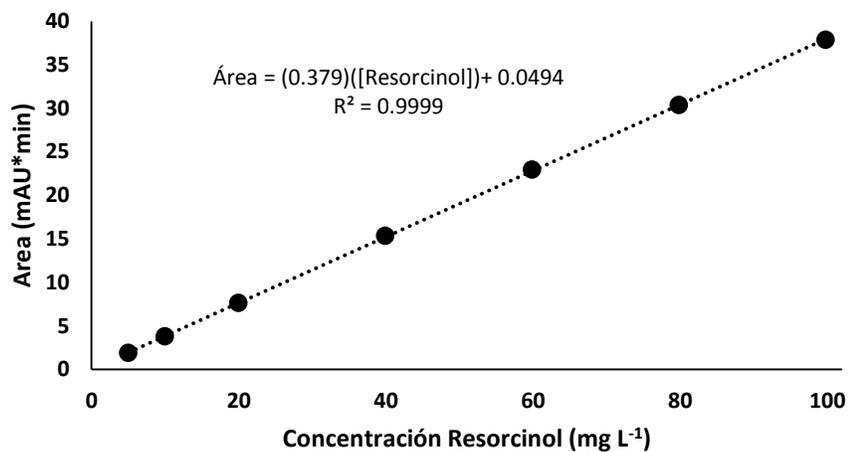
Tipo de estándar	Coeficiente de Determinación (r^2)
Compuestos aromáticos	
4-Clorofenol (4-CPh)	0.9997
p-BQ	0.9851
Fenol (Phe)	0.9999
4-Clorocatecol	0.9977
Catecol	0.9998
o-BQ (Resorcinol)	0.9999
Ácidos carboxílicos	
Oxálico	0.9951
Fórmico	0.9983
Succínico	0.9994
Malónico	0.9996
Acético	0.998

Fumárico	0.9983
HQ	0.9998
Maleico	0.9996

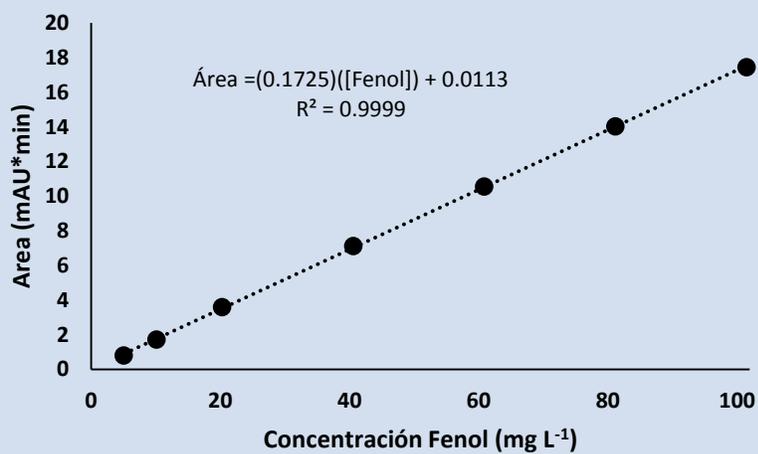
Tabla 2^e. Curvas de Calibración del método cromatográfico (UHPLC) para la determinación de subproductos de degradación del fenol y 4-CPh.



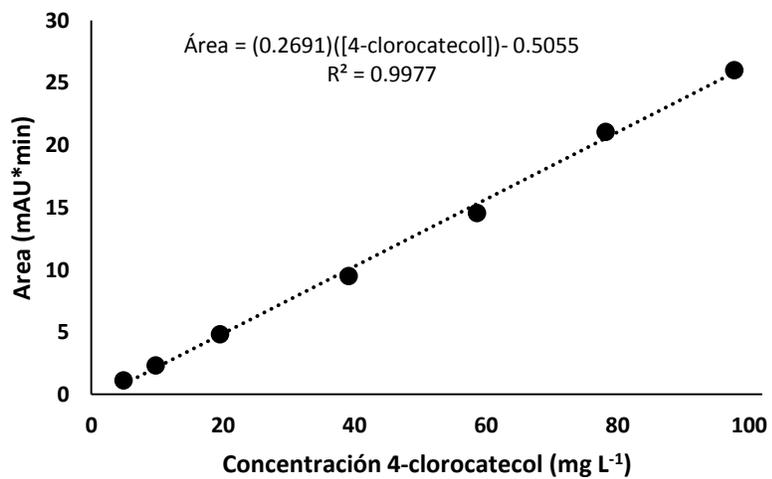
o-BQ



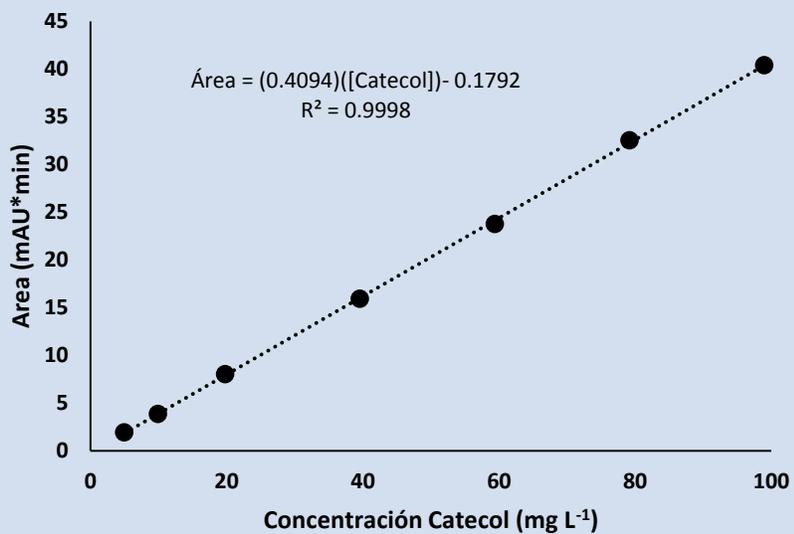
Fenol



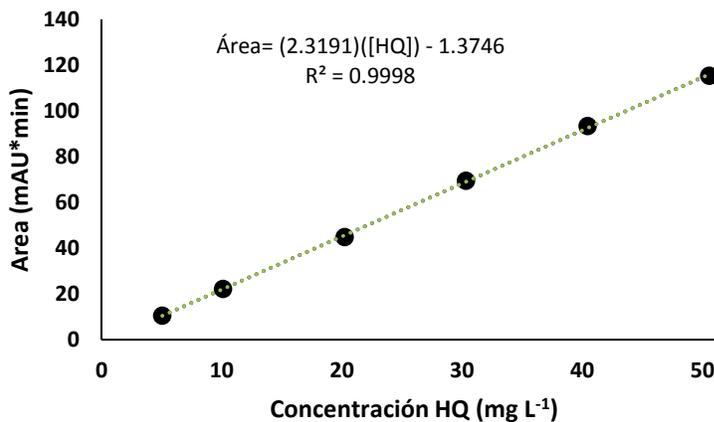
4-clorocatecol



Catecol

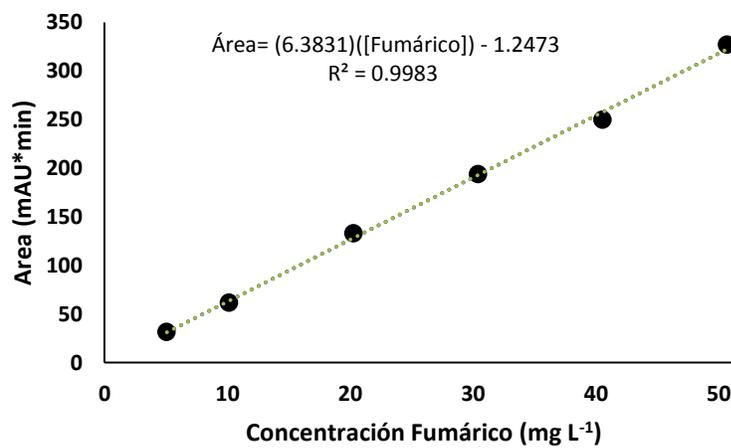


HQ

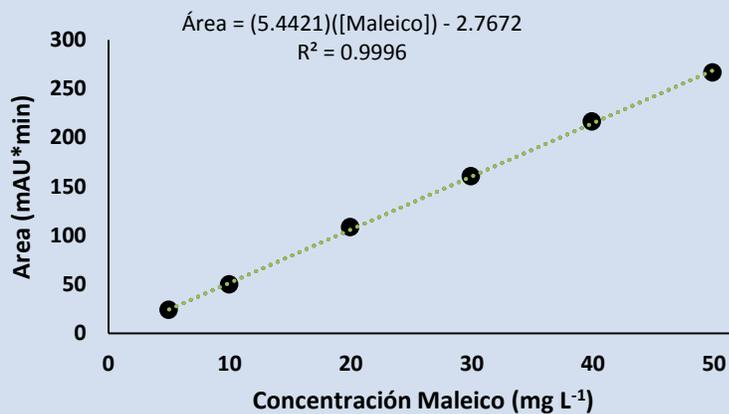


Ácidos carboxílicos

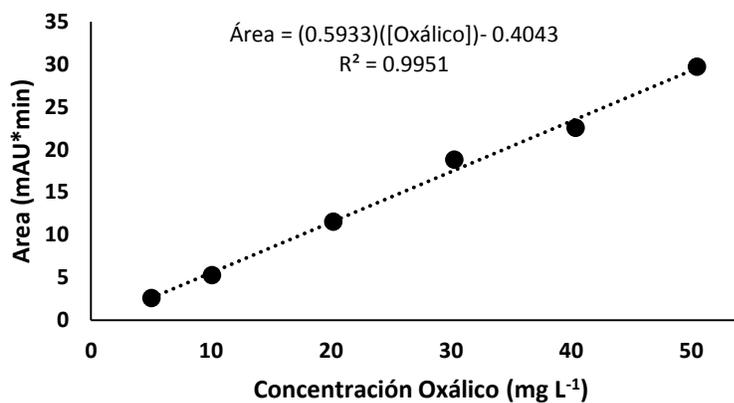
Fumárico



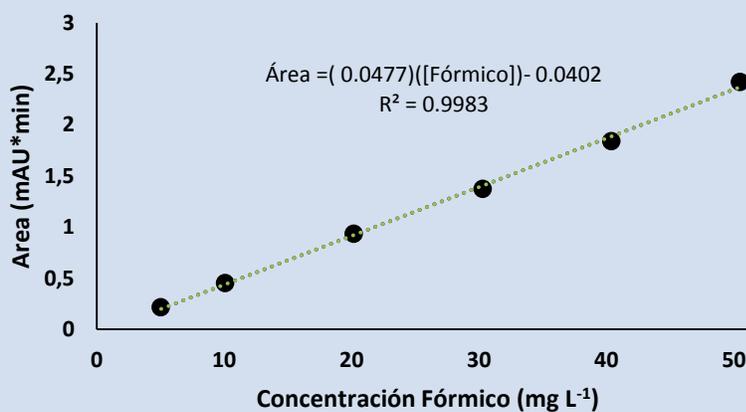
Maleico



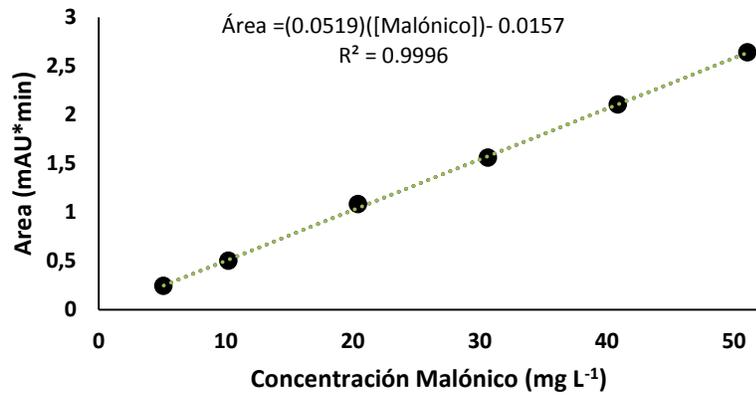
Oxálico



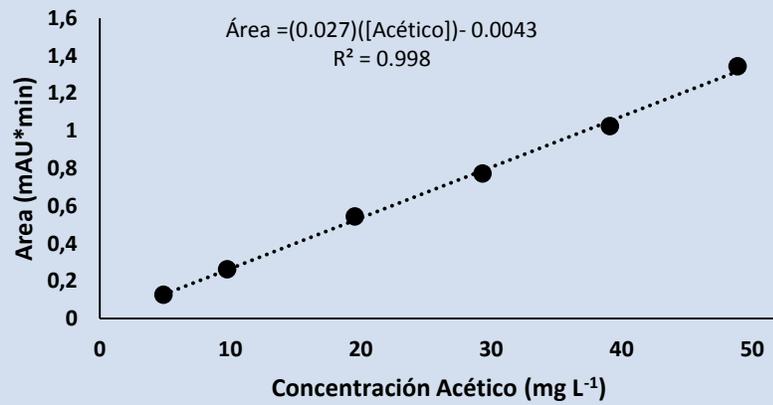
Fórmico



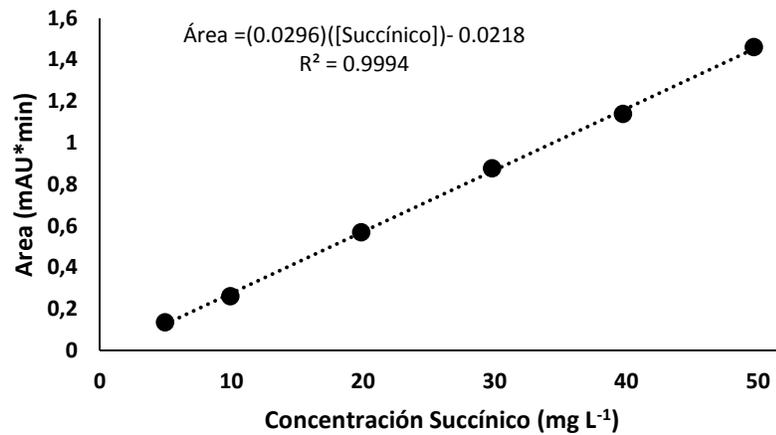
Malónico



Acético



Succínico



ANEXO F

DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE ACUOSA

El método de índigo es cuantitativo, selectivo y simple; además reemplaza a los métodos basados en determinación de oxidantes totales. Es aplicable a agua de lagos, ríos, aguas subterráneas conteniendo manganeso, agua subterránea extremadamente dura y agua residual tratada biológicamente [99].

Este método se basa en el siguiente principio: la disminución de la absorbancia es lineal con el incremento de la concentración de ozono. El coeficiente de adsorptividad específica a 600 nm es 0.02652 ± 0.01 . Se tiene conocimiento de que existen algunos compuestos que interfieren en la medición, tal es el caso del peróxido de hidrógeno y de los peróxidos orgánicos, que decoloran el reactivo de índigo muy lentamente. El peróxido de hidrógeno no interfiere si el ozono se mide en menos de 6 horas después de añadir los reactivos. Los peróxidos orgánicos pueden reaccionar con mayor rapidez. Fe (III) y Mn (II) no interfieren, sin embargo, en caso de ser oxidados por el ozono se pueden generar especies que decoloran el reactivo. El cloro también interfiere, y se puede enmascarar por el ácido malónico. El bromo, que puede formarse por la oxidación de Br⁻, interfiere (1 mol HOBr corresponde a 0.4 moles de ozono).

Material e Instrumental: Espectrofotómetro UV-Vis, matraces aforados de 100 mL, pipetas.

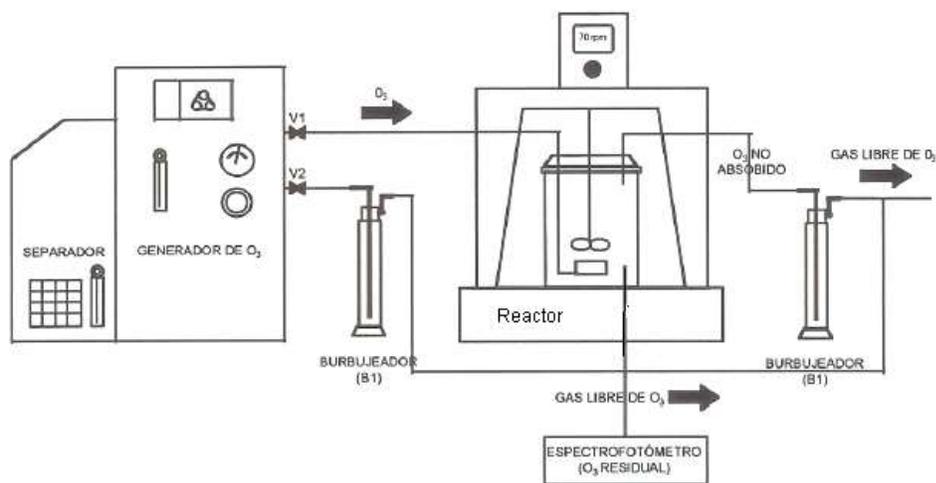


Figura 1^f. Generador de ozono acoplado al reactor.

Reactivos:

Solución madre de índigo:

En un matraz aforado de 1 litro, se agregó 500 mL de agua, 1 mL de ácido fosfórico concentrado y añadió, con agitación, 770 mg de trisulfonato potásico de índigo, se aforó con agua destilada. Una dilución de 1:100 exhibió una absorbancia de 0.02 cm a 600 nm. LA SOLUCIÓN MADRE ES ESTABLE POR CUATRO MESES ALMACENADA EN FRASCO ÁMBAR.

Reactivo I. En un matraz aforado de 1 L, se añadió 20 mL de solución madre, 10 g de fosfato monobásico de sodio y 7 mL de ácido fosfórico concentrado. Se diluyó hasta el aforo (almacenó en frasco ámbar).

Reactivo II. Se procedió como el reactivo índigo, añadiendo 100 mL de solución madre en lugar de 20 mL. ES ESTABLE POR UNA SEMANA ALMACENADA EN FRASCO ÁMBAR.

Procedimiento espectrofotométrico:

1. **Para un intervalo de concentración de ozono de 0.01 a 0.1 mg L⁻¹.** Se añadió 10 mL de reactivo de trisulfonato potásico de índigo (reactivo I) a 2 matraces aforados de 100 mL. Se llenó uno de ellos hasta al aforo con agua (blanco) y el segundo con la muestra a analizar. Se midió la absorbancia de las 2 soluciones a 600 nm lo antes posible, y siempre dentro de las cuatro horas siguientes.
2. **Para un intervalo de concentración de ozono de 0.05 a 0.5 mg L⁻¹.** Se procedió como en paso 1, pero se utilizaron 10 mL de reactivo índigo II en lugar del reactivo I. Y finalmente se midió preferentemente la absorbancia en celdas de 4 ó 5 cm.

Para concentraciones superiores a 0.3 mg L⁻¹ se procedió a utilizar el reactivo índigo II (10 mL) y diluyendo a 100 mL con agua destilada.

Para Muestras:

Se colocaron 10 mL del reactivo índigo II y 90 mL de la muestra mezcladas perfectamente y se leyeron en el equipo de UV-Vis, se calculó la concentración de ozono en fase acuosa mediante la ecuación 44.

CÁLCULOS Y RESULTADOS

Para conocer la concentración de ozono se procedió a realizar los siguientes cálculos:

$$[O_3]_R = (A_b - A_m) * \frac{(100)}{(0.02652)} * (V_m)(C) \quad (46)$$

Donde:

$[O_3]_R$ = Ozono residual en fase acuosa ($mg L^{-1}$)

A_b = Absorbancia del blanco

A_m = Absorbancia de la muestra

0.02652 =Factor de sensibilidad de 20,000 / cm para el cambio de absorbancia (600 nm) por mol de ozono añadido por litro.

V_m = Volumen de muestra (mL).

C = Recorrido de la luz en la celda, cm

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la calibración del generador de ozono a diferentes tiempos de ozonación mediante el método calorimétrico de índigo acorde a los métodos normalizados.

Tabla 1^f Curva de Calibración del trisulfonato potásico de índigo

Concentración ($mg L^{-1}$)	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Promedio	σ
0	0	0	0	0	0
1,1	0,02919	0,0299	0,02931	0,0294	0,003
2,2	0,05877	0,05639	0,05718	0,0574	0,001
3,3	0,087499	0,08515	0,08515	0,0859	0,001
4,4	0,11717	0,1185	0,11697	0,1175	0,0001

5,5	0,1509	0,14825	0,14453	0,1478	0,003
6,6	0,18187	0,17663	0,17257	0,1770	0,005
7,7	0,20802	0,20198	0,19808	0,2026	0,005

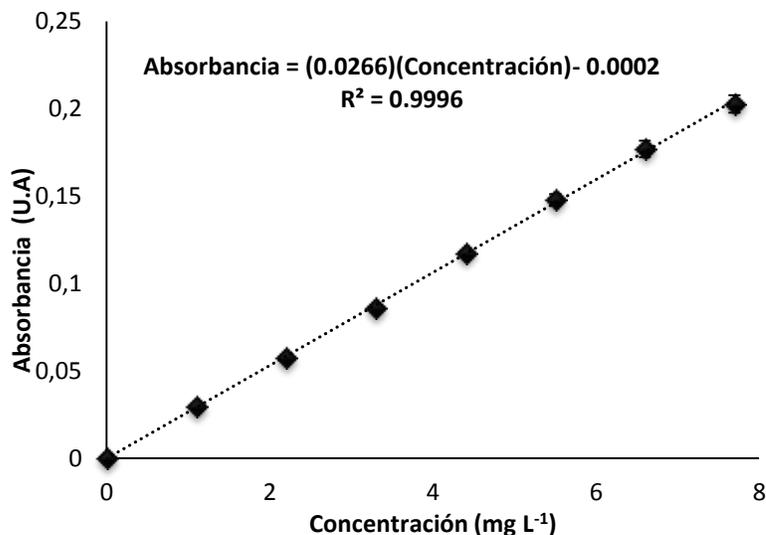


Figura 2^f Curva de calibración del trisulfonato potásico de índigo

(e) coeficiente de absortividad molar específica = 0.0265

En esta tabla se pueden observar los valores de las absorbancias obtenidas a los diferentes tiempos de muestreo.

Tabla 2^f Concentración de ozono ($\text{mg O}_3 \text{L}^{-1}$) obtenidos en la calibración del generador de ozono

Tiempo (min)	A (600 nm)	Diferencia (Muestra-blanco)	Diferencia \times 100 (a)	$f \times b \times v$ (b)	División (a/b)	$\text{mg O}_3 \text{L}^{-1}$
0	0.20692	0	0	2.394	0	0
1	0.04549	-0.16143	-16.143	2.394	-6.7431	6.7431
3	0.0511	-0.15582	-15.582	2.394	-6.5088	6.5087
5	0.04591	-0.16101	-16.101	2.394	-6.725	6.7255

7	0.04509	-0.16183	-16.183	2.394	-6.7598	6.7598
9	0.0582	-0.14872	-14.872	2.394	-6.2121	6.2121
11	0.05705	-0.14987	-14.987	2.394	-6.2602	6.2602
13	0.05704	-0.14988	-14.988	2.394	-6.2606	6.2606
15	0.04942	-0.1575	-15.75	2.394	-6.5789	6.5789
17	0.0591	-0.14782	-14.782	2.394	-6.1746	6.1746
19	0.04523	-0.16169	-16.169	2.394	-6.7539	6.7539
21	0.05834	-0.14858	-14.858	2.394	-6.2063	6.2063
					Promedio	6.4712
					Desv STD	0.2507

En donde:

$$f = 0.02652$$

b = (1cm) recorrido de la luz en la cubeta

v = (90 mL) volumen de la muestra