



**MEDIO AMBIENTE**  
SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES



# COORDINACIÓN DE GOBERNANZA DEL AGUA Y FORTALECIMIENTO DE CAPACIDADES

## SUBCOORDINACIÓN DE POSGRADO Y EDUCACIÓN CONTINUA

# T E S I S

## “EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS DE PEROXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTO-FENTON HETEROGÉNEO CON ESCORIA DE COBRE EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES EN EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL”

que para obtener el grado de

## Doctor en Ciencias y Tecnología del Agua

presenta

**Lilia Margarita Herrera Ibarra**

**Tutora: Dra. Alejandra Martín Domínguez**

**Co-Tutora: Dra. Rosa María Ramírez Zamora**

**Jiutepec, Morelos**

**Año 2023**

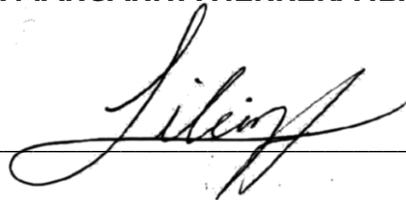
**F.C4.03.44.1**





Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos moral y patrimoniales de la obra titulada “EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS DE PEROXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTO-FENTON HETEROGÉNEO CON ESCORIA DE COBRE EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES EN EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL”, otorgo de manera gratuita y permanente al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, autorización para que fijen la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulguen entre su personal, estudiantes o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación.

**LILIA MARGARITA HERRERA IBARRA**



Jiutepec, Morelos, México, agosto 2023

F.C4.03.43.1



## DOCTORADO EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DEL AGUA

Ante el Jurado integrado por:

Dra. Alejandra Martín Domínguez

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Dra. María Teresa Orta Ledesma

Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago

Dr. Edson Baltazar Estrada Arriaga

Director de tesis

Dra. Alejandra Martín Domínguez

Co-Director de tesis

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Jiutepec, Morelos, México, agosto 2023

Instituto Mexicano de Tecnología de Agua



*A mi madre (†)*

*A mi padre*

*A mis hermanos*

*A mis sobrinos*

*“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza.  
Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: también es un niño  
colocado ante fenómenos naturales que lo impresionan  
como un cuento de hadas”.*

*Marie Curie*

# AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), por brindarme todos los recursos necesarios para llevar a cabo este estudio. Particularmente agradezco a la Coordinación de Calidad de Agua y Subcoordinación de Potabilización por prestarme sus instalaciones y equipos para el desarrollo del trabajo, así como a los tecnólogos del área por su apoyo y acertados consejos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Biotecnología UNAM campus Morelos por el préstamo de sus laboratorios para el desarrollo experimental de este estudio.

Desde luego, mi más sincero agradecimiento a la Dra. Alejandra Martín Domínguez y a la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, por dirigir la presente tesis y por sus invaluable aportaciones para el desarrollo de la misma.

Agradezco a los demás integrantes del jurado: Dra. Silvia Gelover Santiago, Dra. María Teresa Orta Ledesma y Dr. Edson Baltazar Estrada Arriaga, por todo su apoyo y valiosas aportaciones que enriquecieron y fortalecieron el presente documento.

A la Dra. Denhi Schnabel por su apoyo en la realización de las pruebas de toxicidad.

A mis familiares, amigos, compañeros y profesores, por ayudarme a cumplir esta meta y contribuir en mi formación académica.

Y, por último, quiero agradecer a todas las personas que de forma directa e indirecta colaboraron en la realización de este trabajo.

# RESUMEN

En la presente tesis se propuso la evaluación de dos sistemas de tratamiento tipo Fenton (Peroxidación electroquímica (PE) y Foto-Fenton Heterogéneo (FFH)), para el tratamiento de dos tipos de aguas residuales provenientes una planta industrial textilera ubicada en la ciudad de Puebla, México.

Como primera etapa de experimentación, y utilizando uno de los dos tipos de agua problema, se analizó en el laboratorio la aplicación de la PE como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales, con el fin de maximizar la remoción de carbono orgánico disuelto (COD), la demanda química de oxígeno (DQO) y la decoloración del efluente (medida como absorbancia a 609 nm). El proceso se combinó con etapas posteriores de floculación, sedimentación y filtración al vacío para eliminar los precipitados formados. Los valores de las variables estudiadas (pH, dosis de Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se optimizaron, utilizando la metodología de superficie de respuesta con un diseño central compuesto. Los resultados mostraron que las mejores condiciones de operación fueron 747 mg/L de Fe y 1225.95 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH 3. En estas condiciones, el proceso alcanzó una eliminación máxima de COD de 86.37% y del 80.95% para la DQO, así como una decoloración del 97.68%. El sistema PE se comparó con la aplicación individual de sus componentes (electrocoagulación y oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), utilizando las dosis de Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinadas como óptimas en el diseño de experimentos. La eficiencia de eliminación al aplicar la Electrocoagulación fue del 33.35% para el COD y de 67.75% para el color, mientras que el efecto de la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 49.86% para el COD y del 79.79% para el color, mostrando que la eficiencia del proceso PE es un efecto sinérgico del Fe y del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y no una suma de las eficiencias de los componentes individuales. Por último, se realizó un análisis económico del tratamiento, en el que se obtuvo un costo de 74.91 MXN/m<sup>3</sup>.

En la segunda parte del trabajo, utilizando el segundo tipo de agua de la textilera, se evaluó la capacidad catalítica de la escoria metalúrgica de cobre (ECu) en el proceso FFH bajo irradiación solar, con el fin de maximizar la eliminación de la DQO y la decoloración del efluente (medida como absorbancia a 515 nm). El estudio se realizó en un reactor tipo canal con recirculación del agua a tratar. Se evaluaron los valores de las variables estudiadas (pH; dosis de ECu, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y profundidad del líquido), utilizando un diseño de experimentos central compuesto. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando 80 g de ECu (133.3 g/L) depositados en el fondo del reactor, 6290 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 7 y una profundidad de líquido de 0.5 cm, expuesto en recirculación a radiación solar (128-160 W/m<sup>2</sup>) durante 240 min. En estas condiciones el proceso logró una decoloración total y una disminución del contenido de materia orgánica

(medida como DQO) de 85.7% a los 240 minutos de tratamiento. Además, se evaluó el efecto individual de los componentes del sistema, donde se observó que la aplicación de solamente Ecu presenta eficiencias de eliminación del 25 y 20% de color y DQO respectivamente. En el caso de solo aplicar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, las eficiencias medias de eliminación fueron de 49 y 32% del color y la DQO respectivamente. El solo ajuste del pH o la exposición a la luz solar natural, no tuvieron un efecto significativo en ninguna de las variables de respuesta. Además, se comprobó que el catalizador puede utilizarse hasta seis ciclos consecutivos sin alterar su eficiencia, sin ningún pretratamiento, o hasta nueve ciclos con un lavado intermedio.

Asimismo, se observó que la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual y sales disueltas en el efluente provoca toxicidad aguda con mortalidad de 100% para embriones de pez cebra, mientras que la Ecu y la luz solar no generan toxicidad alguna. Por último, se realizó un análisis económico en el que se obtuvo un costo de 173.61 MXN/m<sup>3</sup>.

Como última parte del estudio, se evaluó la adición de una etapa de ablandamiento previa al tratamiento FFH, el cual resultó en una disminución del costo a 155.23 MXN/m<sup>3</sup> (10.6%) con las mismas eficiencias de remoción. Sin embargo, la adición de este proceso no es conveniente ya que implicaría la adición de etapas de tratamiento que se traducen en costos de mantenimiento mayores.

Finalmente, al comparar ambas tecnologías se observó que la PE resulta ser más eficiente para la decoloración y degradación de materia orgánica de estos efluentes, al tener una relación: dosis consumida de oxidante / contaminante removido, mucho menor que en el FFH, además de resultar más económica.

**Palabras clave:** Peroxidación electroquímica, Foto-Fenton Heterogéneo solar, agua industrial textil, electrocoagulación, escoria de cobre, procesos avanzados de oxidación.

## ABSTRACT

This thesis proposed the evaluation of two Fenton-like treatment systems (Electrochemical Peroxidation (EP) and Heterogeneous Photo-Fenton (HPF)) for the treatment of wastewater from the textile industry. The model wastewater was collected from a textile industrial plant located in the city of Puebla, Mexico.

As a first experimental stage, the application of EP as an alternative for wastewater treatment was analyzed at laboratory scale to maximize the removal of dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD) and effluent discoloration (measured as absorbance at 609 nm). The process was combined with subsequent flocculation, sedimentation and vacuum filtration stages to remove the precipitates formed. The values of the variables studied (pH, Fe dosage and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) were optimized, using response surface methodology with a central composite design. The results showed that the best operating conditions were 747 mg/L Fe and 1225.95 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH 3. Under these conditions the process achieved a maximum COD removal of 86.37% and a decolorization of 97.68%, as well as 80.95% of COD. The EP system was compared with the individual application of its components (electrocoagulation and oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), using the doses of Fe and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determined as optimal in the design of experiments. The removal efficiency when applying electrocoagulation was 33.35% for COD and 67.75% for color, while the effect of oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 49.86% for COD and 79.79% for color, showing that the efficiency of the EP process is a synergistic effect of Fe and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and not a sum of the efficiencies of the individual components. Finally, an economic analysis was carried out and a cost of 74.91 MXN/m<sup>3</sup> was obtained.

The second part of the work evaluated the catalytic capacity of copper metallurgical slag (CS) for wastewater treatment using the HPF process under solar irradiation, in order to maximize COD removal and effluent decolorization (measured as absorbance at 515 nm). The evaluation was carried out in a channel-type reactor with recirculation of the water to be treated. The values of the variables studied (pH, CS and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doses, and liquid depth) were evaluated using a central composite design. The best results were obtained using 80 g of CS (133.3 g/L) deposited at the bottom of the reactor, 6290 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 7 and a liquid depth of 0.5 cm exposed to solar radiation (128-160 W/m<sup>2</sup>) for 240 min. Under these conditions, the process achieved a total decolorization and a decrease in organic matter content (measured as COD) of 85.7% after 240 minutes of treatment. In addition, the effect of the system components was evaluated,

where it was observed that the individual application of CS presents removal efficiencies of 25 and 20% of color and COD, respectively. In the case of the individual application of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the average removal efficiencies were 49 and 32% for color and COD, respectively. Adjustment of pH alone and its exposure to natural sunlight had no significant effect on any of the response variables. In addition, it was found that the catalyst can be used up to 6 consecutive cycles without altering its removal efficiency without any pretreatment, or up to 9 cycles with an intermediate wash. It was also observed that the presence of residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and dissolved salts in the effluent produces toxicity with 100% mortality for zebrafish embryos, while CS and sunlight do not generate any toxicity. Finally, an economic analysis was carried out, which showed a cost of MXN 173.61/m<sup>3</sup>. As the last part of the study, the addition of a softening stage prior to HPF treatment was evaluated, which resulted in a decrease in cost to 155.23 MXN/m<sup>3</sup> (10.6%), obtaining the same efficiencies as the individual process. However, the addition of this process is not convenient since it would imply the addition of treatment stages that result in higher maintenance costs.

Finally, when comparing both technologies, it is observed that EP is more efficient for the decolorization and degradation of organic matter in these effluents, since it has a much lower oxidant consumption/pollutant removal ratio than HPF and is also cheaper.

**Key words:** Electrochemical Peroxidation, Solar Heterogeneous Photo-Fenton, textile industrial wastewater, electrocoagulation, copper slag, advanced oxidation processes.

# ÍNDICE GENERAL

<b>SIMBOLOGÍA Y ABREVIATURAS</b>	<b>XIII</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>4</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
1.1 Industria textil y colorantes.....	5
1.1.1 Industria textil.....	5
1.1.2 Colorantes textiles .....	6
1.1.2.1 Clasificación química.....	7
1.1.2.2 Clasificación de los colorantes por su método de aplicación .....	8
1.2 Electrocoagulación (EC).....	10
1.2.1 Descripción general .....	10
1.2.2 Factores que afectan la EC.....	13
1.2.2.1 Densidad de corriente .....	13
1.2.2.2 Iones metálicos disueltos .....	14
1.2.2.3 Material de los electrodos .....	15
1.2.2.4 Régimen de operación: Continuo o por lotes.....	15
1.2.2.5 Tiempo de electrólisis.....	16
1.2.2.6 pH de la solución.....	16
1.2.2.7 Arreglo de los electrodos.....	16
1.2.3 Aplicación de la EC en la remoción de colorantes y tratamiento de efluentes textiles .....	17
1.3 Procesos avanzados de oxidación (POA).....	19
1.3.1 Descripción general .....	19
1.3.2 Poder de oxidación y reactividad del radical hidroxilo (HO•) .....	20
1.3.3 Plantas de tratamiento de procesos avanzados de oxidación existentes..	21
1.4 Reactivo de Fenton.....	23
1.4.1 Clasificación general de los procesos basados en el reactivo de Fenton....	25
1.4.2 factores que afectan los procesos basados en la reacción de Fenton.....	26
1.4.2.1 pH.....	27
1.4.2.2 Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	27
1.4.2.3 Dosis de Hierro.....	28
1.4.2.4 Medio de reacción (matriz de agua a tratar) .....	28
1.5 Procesos Avanzados de Oxidación Electroquímica (peoa) basados en la reacción fenton.....	29
1.5.1 Descripción general .....	29
1.5.2 Peroxidación electroquímica (PE).....	32
1.5.3 Aplicación de la peroxidación electroquímica en la remoción de colorantes y el tratamiento de efluentes textiles.....	33
1.6 Foto-Fenton Heterogéneo (FFH) .....	34
1.6.1 Descripción general .....	34

1.6.2	Catalizadores utilizados en el proceso Fenton Heterogéneo .....	37
1.6.2.1	Escoria de cobre como catalizador heterogéneo .....	38
1.6.3	Aplicación del proceso FFH.....	40
1.7	Diseño de experimentos.....	41
1.7.1	Etapas en el diseño de experimentos.....	42
1.7.2	Diseños factoriales.....	43
1.7.3	Diseños factoriales $2^k$ .....	43
1.7.4	Diseños factoriales fraccionados $2^{k-p}$ .....	44
1.7.5	Optimización de procesos con metodología de superficie de respuesta (MSR) .....	45
1.7.6	Diseño Central compuesto (DCC) .....	46
<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA</b>		<b>48</b>
2.1	Descripción general .....	48
2.2	Selección y caracterización del efluente textil.....	49
2.3	Determinación de parámetros complementarios .....	50
2.3.1	Concentración de $H_2O_2$ .....	50
2.3.2	Medición de irradiancia solar.....	51
2.4	Evaluación del proceso de PE .....	51
2.4.1	Unidad experimental .....	51
2.4.2	Pruebas exploratorias .....	53
2.4.2.1	Obtención de los límites eléctricos de operación.....	53
2.4.2.2	Aplicación de EC individualmente .....	54
2.4.2.3	Oxidación química con $H_2O_2$ individual (OQ).....	55
2.4.3	Diseño de experimentos.....	56
2.4.3.1	Descripción general.....	56
2.4.3.2	Factorial fraccionado $2^{5-1}$ para determinar factores significativos ....	58
2.4.3.3	Diseño central compuesto $2^2$ (etapa 1) para acercarse a zona de optimización.....	59
2.4.3.4	Diseño central compuesto $2^2$ (etapa 2) para determinar mejores condiciones de operación.....	60
2.4.4	Validación de modelo y evaluación de componentes individuales del sistema.....	61
2.4.5	Cálculo del volumen de lodos producidos.....	62
2.5	Evaluación del proceso FFH .....	62
2.5.1	Unidad experimental .....	62
2.5.2	Acondicionamiento de escoria metalúrgica .....	63
2.5.3	Pruebas exploratorias .....	63
2.5.3.1	DCC preliminar .....	63
2.5.3.2	Pruebas con fondo de reactor lleno de escoria y variando el tirante de agua .....	65
2.5.3.3	Experimentos control con variación de pH y dosis de $H_2O_2$ .....	66
2.5.4	Diseño de experimentos factorial $2^2$ para determinar factores significativos.....	66
2.5.5	DCC $2^2$ para determinar mejores condiciones de operación .....	67
2.5.6	Evaluación individual de los componentes del sistema.....	68
2.5.7	Evaluación de ciclos de uso de ECu.....	69

2.5.8	Evaluación de tamaño de partícula (ECu)	69
2.5.9	Pruebas de ablandamiento	70
2.5.10	Pruebas de Ecotoxicidad	71
2.6	Análisis económico	72
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN</b>		<b>73</b>
3.1	Caracterización del efluente textil	73
3.1.1	Parámetros fisicoquímicos	73
3.1.2	Absorbancia UV-Vis	75
3.2	Peroxidación electroquímica (PE)	77
3.2.1	Pruebas exploratorias	77
3.2.1.1	Límites eléctricos de operación	77
3.2.1.2	Aplicación de la electrocoagulación (EC) individualmente	78
3.2.1.3	Evaluación de la oxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OQ) individualmente	79
3.2.2	Diseños de experimentos para evaluación del proceso PE	81
3.2.2.1	Diseño factorial fraccionado (DFF) 2 <sup>5-1</sup>	81
3.2.2.2	Diseño central compuesto (DCC): etapa 1	85
3.2.2.3	Diseño central compuesto: etapa 2	87
3.2.3	Validación de modelo y contribución de procesos individuales	90
3.3	Foto Fenton Heterogéneo (FFH)	93
3.3.1	Pruebas exploratorias	93
3.3.1.1	Diseño central compuesto (DCC) preliminar	93
3.3.1.2	Evaluación con fondo de reactor lleno de ECu y 1 cm de tirante de agua	95
3.3.1.3	Evaluación con fondo de reactor lleno de ECu y 0.5 cm de tirante de agua	96
3.3.1.4	Experimentos control con variación de pH y dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97
3.3.2	Diseño Factorial	99
3.3.2.1	Resultados diseño factorial	99
3.3.2.2	Análisis estadístico	102
3.3.3	Diseño central compuesto (DCC)	105
3.3.3.1	Análisis estadístico	106
3.3.3.2	Optimización	109
3.3.4	Efecto individual de los componentes del sistema	113
3.3.5	Ciclos de uso de la escoria de cobre	116
3.3.6	Ciclos de uso de ECu con diferentes tamaño de partícula	118
3.3.7	Evaluación del proceso de ablandamiento como pretratamiento en el efluente textil	120
3.3.8	Análisis de ecotoxicidad	122
3.4	Análisis económico	124
3.4.1	Peroxidación electroquímica	124
3.4.2	Foto Fenton Heterogéneo	125
3.4.3	Comparación de costos	126
3.5	Comparativa de ambas tecnologías	127
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>		<b>129</b>
<b>REFERENCIAS</b>		<b>131</b>

# SIMBOLOGÍA Y ABREVIATURAS

°C	Grado centígrado	g	Gramo
$\lambda$	Longitud de onda	GL	Grados de libertad
a	Área efectiva de trabajo (m <sup>2</sup> )	h	Ancho de los electrodos (m)
A	Amper	h	Hora
abs	Absorbancia	h <sup>+</sup>	Hueco
a.m.	Antes del medio día	hpf	Hora post fecundación
ANOVA	Análisis de la varianza	HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
Ar	Compuesto orgánico aromático		
bar	Unidad de presión	hv	Energía de emisión de luz
COD	Carbón orgánico disuelto	i	Densidad de corriente (A/ m <sup>2</sup> )
C	Culombio	I	Intensidad de corriente (A)
C <sub>0</sub>	Concentración inicial	k	Constante de velocidad (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
C <sub>c</sub>	Concentración de coagulante	kg	Kilogramo
C <sub>f</sub>	Concentración final	kW	Kilowatt
cm	Centímetro	l	Largo de los electrodos (m)
CM	Cuadrado medio	L	Litro
COT	Carbón orgánico total	LS	Luz solar
CV	Color verdadero (Pt/Co)	m	Metro
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno	m <sup>2</sup>	Metro cuadrado
DCC	Diseño central compuesto	m <sup>3</sup>	Metro cúbico
DF	Diseño factorial	mA	Mili Amper
DFF	Diseño factorial fraccionado	MEA	Error medio absoluto
DQO	Demanda química de oxígeno	mg	Miligramo
DW	Estadístico de Durbin-Watson	min	Minuto
e <sup>-</sup>	Electrón	mL	Mililitro
E	Electrodo de sacrificio	mm	Milímetro
E°	Potencial estándar de oxidación	mol	Mol
EC	Electrocoagulación	mS	Milisiemen
ECu	Escoria de cobre	MSR	Metodología de superficie de respuesta
EF	Electro-Fenton		
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno	Mt	Millones de toneladas
ET	Efluente textil	n	No. De electrones intercambiados en la reacción
EUA	Estados Unidos de América		
eV	Electronvoltio	N	Normal
Exp	Experimento	nE	No, de electrodos totales
F	Constante de Faraday (96485 C/mol)	NE	No especificado
FH	Fenton Heterogéneo	nm	Nanómetro
FFH	Foto-Fenton Heterogéneo	NR	No reportado

---

OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OQ	Oxidación química con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
PE	Peroxidación electroquímica
PEOA	Proceso electroquímico de oxidación avanzada
pH	Potencial de hidrógeno
pK	Constante de equilibrio
PLA	Poliácido láctico
p.m.	Después del medio día
PM	Peso molecular (g/mol)
POA	Procesos avanzados de oxidación
Q	Caudal (L/s, L/min)
R	Resistencia eléctrica ( $\Omega$ )
RH	Compuestos orgánicos saturados
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundo
SC	Suma de cuadrados
SDT	Sólidos disueltos totales
SDV	Sólidos disueltos volátiles
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
STT	Sólidos totales
STV	Sólidos totales volátiles
t	Tiempo (s, min)
Ton	Tonelada
U	Unidad
$\mu\text{m}$	Micrómetro
$\mu\text{S}$	Microsiemen
$\mu\text{L}$	Microlitro
USD	Dólar estadounidense
UV	Radiación ultravioleta
V	Diferencia de potencial (Volts)
Vis	Visible
VM	Volumen total de muestra
vol	Volumen de agua a tratar (L)
VT	Volumen total de titulante
W	Watt o vatio
WMO	Organización Mundial de Meteorología

# INTRODUCCIÓN

La industria textil es el sector económico enfocado a la producción de telas, fibras, hilos y sus derivados, y es uno de los más importantes en todo el mundo; sin embargo, en términos de impacto ambiental, se estima que la industria textil ocupa el primer lugar a nivel global en consumo de agua y, además, es una de las principales fuentes de aguas residuales contaminadas (Bhatia *et al.*, 2017). Por lo regular, sus efluentes se caracterizan por contener grandes cantidades de colorantes, sales, ácidos, productos químicos y solventes limpiadores; además de ciertos componentes específicos como almidones, peróxidos, enzimas, metales y diversos compuestos orgánicos (Paździor *et al.*, 2019).

Debido a la presencia de las sustancias antes mencionadas, las aguas residuales textiles presentan altos valores en algunos parámetros fisicoquímicos de calidad del agua, tales como color, temperatura, salinidad, pH, carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos disueltos totales (SDT) y metales (Bener *et al.*, 2020; Hossain *et al.*, 2018). Entre los posibles daños ecológicos causados por descargar al ambiente un efluente con estas características sin un adecuado tratamiento previo, se encuentran: la disminución del crecimiento de la flora acuática, la supresión de la capacidad de reoxigenación de los arroyos, la contaminación del agua subterránea por lixiviación, problemas estéticos por la alta coloración y un alto grado de toxicidad que afecta a la vida acuática; esto último se debe a que se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos (Kaur *et al.*, 2018; Abbas *et al.*, 2018; Iqbal *et al.*, 2019). Desde este punto de vista, es necesario desarrollar y aplicar tecnologías de tratamiento capaces de eliminar los contaminantes de los efluentes textiles.

Algunos procesos que se han aplicado en el tratamiento de aguas residuales textiles son: coagulación/floculación (Dotto *et al.*, 2019), adsorción (Wang *et al.*, 2019), filtración con membranas (Yang *et al.*, 2020; Hassanzadeh *et al.*, 2017); procesos biológicos basados en bacterias (Aassila *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2018), hongos (Arikan *et al.*, 2019), algas (Pandya *et al.*, 2017) y enzimas (Nguyen *et al.*, 2016); y procesos electroquímicos tales como la electrocoagulación (EC) (Núñez *et al.*, 2019; Assémian *et al.*, 2018). Si bien es cierto que estas tecnologías han demostrado ser eficientes para la remoción de color, para la degradación de materia orgánica han dejado mucho que desear debido a sus bajos rendimientos (menores al 70% en su mayoría) (Samsami *et al.*, 2020). Por tal motivo, recientemente se han desarrollado varias técnicas que permiten dar solución a esta desventaja: los procesos avanzados de oxidación (POA por sus siglas en inglés).

Los POA son sistemas fisicoquímicos que involucran la formación *in situ* de radicales hidroxilo (HO•) y otras especies reactivas, con el fin de oxidar compuestos orgánicos mediante una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes y al aumento de biodegradabilidad de los efluentes (Mazivila *et al.*, 2019; Ghanbari y Moradi, 2017; Miklos *et al.*, 2018). La eficiencia de estos métodos radica en el alto potencial de oxidación de los HO• (2.8 V) (M'Arimi *et al.*, 2020; Gautam *et al.*, 2019).

Uno de los POA más populares es el proceso Fenton; esto debido a sus importantes ventajas, entre las que destacan: amplio rango de aplicación, fuerte capacidad anti interferente, fácil operación y rápida degradación y mineralización (Zhang *et al.*, 2019). En el proceso Fenton convencional, la generación de HO• ocurre a través de la transferencia de electrones entre iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al agregar estos compuestos químicos al sistema (Kaviya, 2020). La adición de agentes químicos a los reactores es una clara desventaja; es por ello que recientemente se han desarrollado los llamados Procesos Avanzados de Oxidación Electroquímica (PEOA). Estos permiten la generación *in situ* de uno o ambos componentes ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para que se lleven a cabo las reacciones Fenton, razón por la cual se consideran una tecnología prometedora (Zazou *et al.*, 2019; Moreira *et al.*, 2017).

Dentro de los PEOA, se encuentra la peroxidación electroquímica (PE), cuya aplicación en el tratamiento de aguas se lleva a cabo en celdas electrolíticas compuestas por un ánodo de sacrificio de hierro (o acero) para la electrogeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  (electrocoagulación) y un cátodo inerte donde se produce  $\text{H}_2$  a partir de la reducción del  $\text{H}_2\text{O}$ . Para completar el proceso se agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que tiene como finalidad propiciar las reacciones Fenton, a través de las cuales se generan los HO• requeridos en la oxidación de la materia orgánica (Brillas *et al.*, 2009).

Se han realizado diversos estudios relacionados con la aplicación de la PE en el tratamiento de efluentes textiles reales (Gilpavas *et al.*, 2019; Akshatha y Brahmaiah, 2016; Ghanbari y Moradi, 2015) y sintéticos (Suhan *et al.*, 2020; Malakootian y Moridi, 2017; Pekey, 2015), con eficiencias de remoción de color en un intervalo del 94 al 100% y de DQO del 56 al 84%, demostrando que es una tecnología eficaz para el tratamiento de estos. A pesar de ello, la mayoría de los trabajos se han efectuado en reactores discontinuos o por lotes (lo que modifica el pH de forma importante a medida que el tiempo de electrólisis aumenta), con agua sintética (que difiere mucho de las condiciones reales), o sin analizar los mecanismos que juegan un rol importante en la eliminación de los contaminantes (lo que limita la generalización de los resultados cuando se cambia el tipo de efluente).

Asimismo, se han estudiado los procesos Fenton heterogéneos (FH), que se basan en el uso de un catalizador sólido insoluble, o casi insoluble, como fuente de  $\text{Fe(II)}$ . Algunas

de las principales ventajas del proceso heterogéneo son que no se producen lodos, se puede operar con rangos de pH más amplios, y generalmente es fácil separar el catalizador de la solución (Zhu *et al.*, 2019). Por su parte, los procesos foto-Fenton heterogéneos (FFH) emplean, además, irradiación de luz visible o luz ultravioleta (UV), lo que permite aumentar de forma considerable la velocidad de reacción (Kiwi *et al.*, 1993). El sistema de ECu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se ha aplicado con éxito en la eliminación de compuestos orgánicos como analgésicos (Van *et al.*, 2020), antibióticos (Sun *et al.*, 2021), pesticidas (Cheng *et al.*, 2017) y colorantes (Nasuha *et al.*, 2017; Van *et al.*, 2019; Nguyen *et al.*, 2021). Además, este sistema se ha combinado con luz UV (proceso FFH) para la degradación de fenol (Huanosta-Gutiérrez *et al.*, 2012), contaminantes emergentes como el diclofenaco (Arzate-Salgado *et al.*, 2016) y pesticidas como el tiabendazol (García-Estrada *et al.*, 2020).

Como se puede observar, en los trabajos anteriores se ha utilizado agua sintética y se ha tomado como modelo un único colorante. Hasta donde sabemos, no se han publicado informes sobre el uso del proceso FH o FFH con ECu (ECu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Luz solar) para el tratamiento de un efluente textil, que es una matriz acuosa compleja con altos contenidos de color, así como de compuestos inorgánicos y orgánicos. Además, los procesos se han evaluado en condiciones de pH ácido (tres en su mayor parte), lo que implica la adición de reactivos externos y un aumento de los costes de tratamiento. Por otra parte, los catalizadores evaluados requieren un pretratamiento químico previo a su uso, lo que repercute en tiempo y recursos. También es importante destacar que no se ha evaluado la toxicidad del agua tratada ni los efectos del uso de la escoria, así como tampoco se han reportado los costos del tratamiento.

Bajo esta óptica, en el presente trabajo se propone la evaluación de los procesos de PE y FFH para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, con el fin de identificar el proceso que contribuye en mayor medida en la remoción de color, toxicidad, mineralización e incremento de la biodegradabilidad, y así contribuir a explicar la razón, además de la determinación de los costos de operación.

# HIPÓTESIS

El sistema FFH, utilizando ECu como catalizador tipo Fenton por sus propiedades fisicoquímicas, cristalinas y ópticas, tendrá iguales o mayores eficiencias que la PE en la remoción de color y materia orgánica (medida como COD y/o DQO) presentes en efluentes reales provenientes de la industria textil, a costos de operación accesibles a los industriales, para reciclar el agua de proceso y/o su vertido al ambiente cumpliendo con la normatividad nacional vigente.

# OBJETIVOS

## GENERAL

Demostrar que el sistema FFH con ECu es igual o más eficiente que la PE en la remoción de color y materia orgánica presentes en efluentes reales de la industria textil.

## ESPECÍFICOS

1. Determinar el proceso principal, de los que componen los sistemas PE y FFH, para la remoción de color y materia orgánica de un efluente textil
2. Analizar el efecto de las variables de estudio de los sistemas PE y FFH e identificar las que presenten influencia significativa en la remoción de color y materia orgánica en ambos procesos, definiendo las mejores condiciones para su operación
3. Determinar la factibilidad de reuso del catalizador utilizado (ECu), comparando la eficiencia del proceso por varios ciclos y diferente tamaño de partícula.
4. Evaluar la factibilidad de aplicación a escala real de los sistemas de estudio, mediante el cálculo de costos de operación y cumplimiento de la normatividad vigente de descarga o su reutilización en la industria.

# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 INDUSTRIA TEXTIL Y COLORANTES

### 1.1.1 INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil fue de las primeras industrias en desarrollarse; nació con la invención de la lanzadera voladora en 1733, la hilandería giratoria en 1764 y el telar eléctrico en 1784; después las telas y la ropa comenzaron a producirse en masa. La máquina de vapor mejorada de James Watt en 1775, la desmotadora de algodón de Eli Whitney en 1792 y la máquina de coser de Elias Howe en 1846, contribuyeron en gran medida al éxito de la industria textil. Hoy en día esta industria es un fenómeno global, compuesto por todas las empresas involucradas en el desarrollo, producción, fabricación y distribución de textiles (Bullón Pérez *et al.*, 2017).

Dentro de los sectores industriales que generan grandes cantidades de agua residual, la industria textil ocupa la segunda posición; además, sus efluentes son los que poseen una mayor concentración de color (ver Tabla 1).

**Tabla 1.** Volumen de agua contaminada generado en distintas actividades industriales (Anjaneyulu *et al.*, 2005)

Industria	Cantidad de agua generada	Concentración de color (Unidades HAZEN)
Azucarera	0.4 m <sup>3</sup> /Ton caña triturada	150-200
Cervecería	0.25 m <sup>3</sup> /Ton cerveza producida	200-300
Destilería	12 m <sup>3</sup> /Ton de alcohol producido	200-300
Curtido	28 m <sup>3</sup> /Ton de piel	400-500
Pulpa y papel	175 m <sup>3</sup> /Ton de papel	100-600
<b>Textil</b>	<b>120 m<sup>3</sup>/Ton de fibra</b>	<b>1100-1300</b>

En México, la producción y consumo de colorantes ha ido en aumento a causa de las altas demandas de productos textiles. Los datos reportados para la zona metropolitana del Valle de México señalan que las empresas textiles representan el 14% de las instaladas a nivel nacional, y las aguas residuales generadas llegan a 1,600,901 m<sup>3</sup>/año, de las cuales el 54% (861,937 m<sup>3</sup>/año) son descargadas sin tratamiento previo (Prato, 2009).

Los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones extremas en parámetros, tales como: demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad. Algunos de los parámetros característicos de estos efluentes se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros característicos de un efluente textil  
(Adaptada de Paździor *et al.*, 2019)

Parámetro	Unidades	Concentración
pH	-	8.30 - 12.25
DQO	g/L	0.74 - 12.00
COT	g/L	0.25 - 0.74
DBO	g/L	0.06 - 0.26
DBO/ DQO	-	0.08 - 0.35
STT	g/L	8.24 - 64.00
SST	g/L	0.20 - 0.44
Cloruros	g/L	23.00 - 26.00
Turbiedad	NTU	34.30 - 100
Conductividad eléctrica	mS/cm	2.30 - 78.40

### 1.1.2 COLORANTES TEXTILES

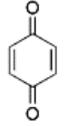
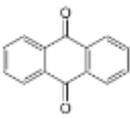
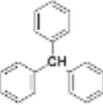
Un colorante o tinte es un compuesto orgánico que absorbe fuertemente luz en la región visible y puede adherirse con firmeza a las fibras en virtud de los enlaces químicos y físicos entre los grupos funcionales del tinte y los grupos funcionales de las fibras (Benkhaya *et al.*, 2020).

El primer colorante químico sintético existente fue la “mauveína” o púrpura de Perkin, desarrollado en 1856 en Inglaterra por William Henry Perkin. En 1858 fue descubierta la “Fuscina” por August Wilhelm von Hofmann y François-Emmanuel Verguin, considerado el primer colorante textil de la historia y el segundo colorante sintético descubierto (Benkhaya *et al.*, 2017). Actualmente, los tintes y pigmentos de acabado textil son numerosos y pueden alcanzar los 100,000 tipos en el mercado, de los cuales la producción mundial anual es de unas 700,000 toneladas (Berradi *et al.*, 2019).

Los colorantes son moléculas constituidas por la unión de una gran cantidad de anillos aromáticos y, en general, tienen dos componentes clave: los grupos cromóforos, responsables de producir color; y los grupos auxocromo, que no solo pueden complementar el cromóforo, sino también hacer la molécula hidrosoluble y mejorar su afinidad para unirse a las fibras. Los cromóforos determinan el color del tinte, mientras que los auxocromos determinan la intensidad de este (Gürses *et al.*, 2016).

El nombre “Cromóforo” viene del griego Cromo (color) y Foro (portador) que significa portador de color. Por su parte, el nombre “Auxocromo” se deriva del griego Auxo (aumentar) y Cromo (Color) que significa aumentar el color. Los principales grupos cromóforo y auxocromo de los colorantes textiles se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Principales grupos cromóforo y auxocromo de los colorantes textiles  
(Adaptada de Berradi *et al.*, 2019)

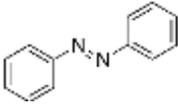
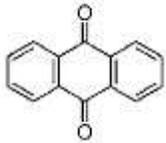
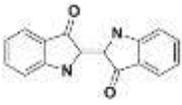
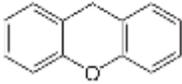
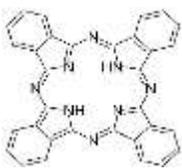
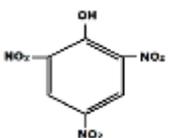
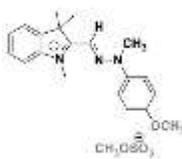
Grupos cromóforos		Grupos auxocromo	
Azo	$-N=N-$	Amino	$-NH_2$
Nitroso	$-N=O$	Metilamino	$N < \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}$
Carbonilo	$>C=O$	Dimetilamino	$N < \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$
Etilénico	$>C=C<$	Hidroxilo	$-OH$
Nitro		Alcoxilo	$-OR$
Sulfuro	$>C=S$	Carboxilo	$-COOH$
Cetona-Imina	$>C=NH$	Sulfónico	$-SO_3H$
Azometino		Sulfúrico	$-SR$
Disulfuro	$-S=S-$	Ácido (r: radical de ácido graso)	$-CO-r$
Paraquinona			
Ortoquinona			
Antraquinona			
Trifenilmetano			

Debido a la amplia variedad de colorantes existentes en la actualidad, estos pueden clasificarse por su estructura química, o bien, por el método con que se aplican en la industria (Soto, 2013).

### 1.1.2.1 CLASIFICACIÓN QUÍMICA

La clasificación química de los colorantes se basa en la estructura química, particularmente en la naturaleza del grupo cromóforo que contiene. En la Tabla 4 se muestra la clasificación general de las principales familias de colorantes existentes en la actualidad.

**Tabla 4.** Clasificación química de los colorantes  
(Adaptada de Berradi *et al.*, 2019; López *et al.*, 2007)

Familia	Grupo Cromóforo	Descripción
Azoicos		La producción anual de colorantes azoicos es de alrededor de 1 millón de toneladas. Aproximadamente el 70% de todos los colorantes utilizados en la industria son colorantes azoicos. Se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo (-N=N-) unidos a grupos aromáticos como benceno y naftaleno.
Antraquinona		Son la clase más importante después de los colorantes azoicos. Son quinonas tricíclicas derivadas del antraceno que se unen con uno o más grupos hidroxilo o amino.
Índigo		Son derivados del índigo. La adición de selenio, azufre y los homólogos de oxígeno al azul índigo causan efectos hipocrómicos significativos con colores que van del naranja al turquesa.
Xanteno		Están dotados de una fluorescencia intensa, su compuesto más conocido es la fluoresceína. Estos tintes son poco utilizados en la tintura de fibras, pero se usan en la fabricación de marcadores en accidentes marítimos o trazadores en ríos subterráneos.
Ftalocianina		Estos colorantes están formados por la unión de cuatro grupos isoindol (dos anillos fusionados, uno bencénico y el otro una piridina) mediante cuatro átomos de nitrógeno, dando lugar a un anillo de 16 átomos (ocho de nitrógeno y ocho de carbono), alternados con dobles enlaces conjugados.
Nitro		Son una familia de colorantes muy limitada y relativamente viejos, sin embargo, continúan en uso debido a su moderado precio. Son un grupo de colorantes incoloros cuando se encuentran aislados. Su estructura molecular se caracteriza por la presencia de un grupo nitro (-NO <sub>2</sub> ) en posición orto con respecto a un grupo electrondonador (grupos hidroxilo o amino).
Polimetino		También llamados cianinas, están constituidas por una cadena de polimetino unido en los extremos con varios heterocíclicos. Se clasifican en tintes neutros, catiónicos y aniónicos. En los extremos de su cadena poseen un grupo donador y un sustractor de densidad electrónica.

### 1.1.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES POR SU MÉTODO DE APLICACIÓN

Los métodos de aplicación de los colorantes varían según el tipo de tela en el que se utilicen. Cada tipo de fibra tiene un proceso de teñido diferente, por lo que se genera

una clasificación de acuerdo con la forma en que se aplican, tal y como se puede ver en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Clasificación de los colorantes de acuerdo con su método de aplicación (Adaptada de Castillo Cervantes, 2015; Berradi *et al.*, 2019)

Nombre	Fibras donde se aplica	Método de aplicación	Descripción
<b>Ácidos</b>	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel.	Baños de tinte neutros a ácidos.	Se conocen como colorantes aniónicos. Usados para teñir fibras que contienen un grupo amino (NH <sub>2</sub> ). La mayoría de los colorantes son azo, antraquinona o trifenilmetano.
<b>Básicos</b>	Papel, poliacrilonitrilos, nylon, poliéster y seda.	Baños de tintura básicos.	Se conocen como colorantes catiónicos. Son sales de bases orgánicas capaces de teñir directamente las fibras que contienen sitios aniónicos. Compuestos de estructuras diarilmetano, triarilmetano, antraquinona y azo.
<b>Directos</b>	Algodón, rayón, piel y nylon.	Inmersión de la fibra en un baño con un electrolito. Forma enlaces de hidrógeno.	No requieren ninguna forma de fijación (mordente). Se aplican directamente al baño que contiene la sal (cloruro de sodio o sulfato de sodio) y productos auxiliares que facilitan la humectabilidad de la fibra y la dispersión.
<b>Dispersos</b>	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos.	Con alta presión y temperatura. Unión por interacciones dipolares.	Son muy insolubles en agua y se aplican como un polvo fino disperso en el baño de tinte. Necesitan alta temperatura para difundirse en las fibras sintéticas y luego fijarse en la mismas.
<b>A la tina</b>	Algodón, lino, seda, rayón y lana.	Reducción con hidrosulfito de sodio, después de la impregnación se oxida.	Insolubles en agua. Se vuelven solubles por su reducción en medio muy alcalino, luego se oxidan con aire o con la adición de un agente oxidante. Buena resistencia a agentes de degradación (lavado y rayos solares).
<b>Reactivos</b>	Algodón, lana, seda y nylon.	Enlace covalente bajo la influencia del pH y la temperatura (generalmente altos).	Contienen grupos cromóforos azo, antraquinona y ftalocianina. Su nombre deriva de la presencia de una función química reactiva, del tipo triazina o vinilsulfona, asegurando la formación de un fuerte enlace covalente con las fibras. Son muy solubles en agua.
<b>Al azufre</b>	Algodón y rayón.	Reducción con sulfuro de sodio. Después de la impregnación se oxida.	Similares a los tintes a la tina. Presentan moléculas que contienen azufre y con alto peso molecular. Insolubles en agua, pero se solubilizan con una reducción en medio alcalino con sulfuro de sodio; después se oxidan a su estado insoluble.

El proceso de fijación de los colorantes en las telas se lleva a cabo en medio acuoso; aproximadamente se requieren 200 L de agua para producir 1 kg de producto textil (Ghaly *et al.*, 2014). Además, se estima que hasta un 50% de los colorantes usados en la industria textil permanecen en sus aguas residuales, lo cual se debe a una baja fijación en las telas (Rehman *et al.*, 2018). En la Tabla 6 se presentan los porcentajes aproximados de fijación de los colorantes en las telas según el método de aplicación.

**Tabla 6.** Grado de fijación de los colorantes textiles (López, 2015)

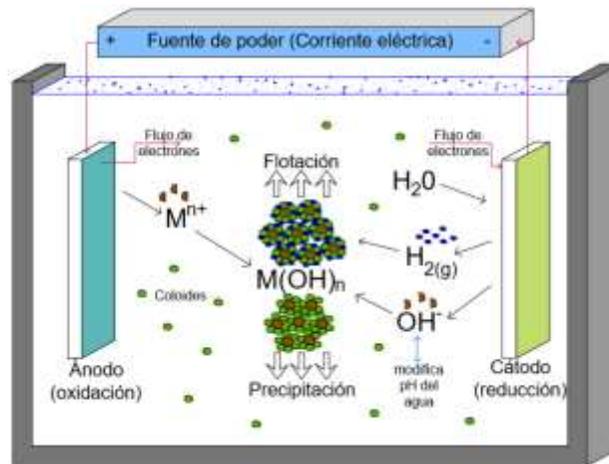
Método de aplicación	Grado de Fijación (%)	Descarga en efluentes (%)
Ácido	85-95	5-15
Básico	95-100	0-5
Directo	70-95	5-30
Disperso	90-100	0-10
Reactivo	50-90	10-50
Sulfuro	60-90	10-40
Tina	80-95	5-20

## 1.2 ELECTROCOAGULACIÓN (EC)

### 1.2.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

La EC es una tecnología emergente que ha sido utilizada en el tratamiento de aguas. Es un proceso electroquímico en el cual los contaminantes son removidos aplicando el principio de coagulación química, pero en este caso, el coagulante es generado mediante oxidación al inducir una corriente eléctrica a través de placas metálicas paralelas (electrodos de sacrificio), sumergidas en el medio líquido a tratar (Collivignarelli *et al.*, 2019).

La corriente eléctrica que se suministra al proceso de EC proporciona la fuerza electromotriz requerida para que ocurran ciertas reacciones químicas, en las cuales, los iones metálicos generados (disolución del ánodo) se dispersan en el medio acuoso y forman hidróxidos metálicos (al unirse con los iones OH<sup>-</sup> producidos en el cátodo), que desestabilizan a los contaminantes y generan partículas que precipitan y/o flotan (por efecto del H<sub>2</sub> producido en el cátodo), para finalmente ser removidas (Moussa *et al.*, 2017). En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de una celda básica de EC, así como las reacciones que tienen lugar dentro de ella.



**Figura 1.** Representación esquemática de una celda básica de EC y las reacciones que se llevan a cabo en la misma (Elaboración propia adaptada de Chaturvedi, 2013)

Las siguientes reacciones describen de manera general lo que sucede durante el proceso de EC (Hakizimana *et al.*, 2017):

En el ánodo el metal (M) es oxidado en cationes:



En el cátodo el agua se reduce a hidrógeno gaseoso y aniones hidroxilo:



El ánodo de metal genera cationes cargados capaces de desestabilizar las partículas coloidales por efecto de la formación de complejos poli hidróxidos polivalentes (Sahu *et al.*, 2014). Por otro lado, la generación de hidrógeno gaseoso y oxígeno propicia la formación de burbujas que promueven la flotación de los flóculos formados; a su vez, la generación de aniones hidroxilo propicia el aumento del pH de la solución a medida que aumenta el tiempo de reacción.

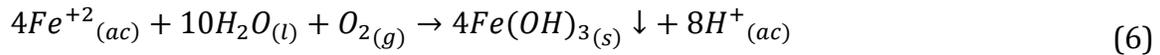
Cuando se trata específicamente de un ánodo de hierro, los coagulantes que se pueden formar in situ son: hidróxido ferroso  $Fe(OH)_2$  (en condiciones alcalinas) o hidróxido férrico  $Fe(OH)_3$  (en condiciones ácidas) (Al-Qodah *et al.*, 2018; Salameh *et al.*, 2015). Los mecanismos de reacción que describen la formación de ambos se dan a conocer a continuación.

Mecanismo 1: Formación de hidróxido férrico (en condiciones ácidas-neutras)

En el ánodo:



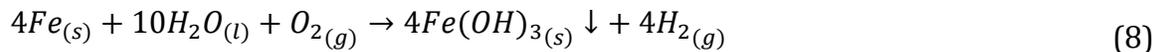
Precipitación:



En el cátodo:



Reacción global:

Mecanismo 2: Formación de hidróxido ferroso (en condiciones alcalinas)

En el ánodo:



En el cátodo:



Precipitación:



Reacción global:



Al finalizar la formación de los hidróxidos de hierro, los coloides que tienen carga negativa se comienzan a aglomerar. Posteriormente, otras partículas de contaminantes interactúan con los aglomerados, siendo removidos por formación de complejos o a causa de la atracción electrostática entre ellos (Sadik, 2019).

El proceso de EC ha demostrado ser muy eficiente en la remoción de contaminantes del agua; sus ventajas y desventajas se enlistan en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Ventajas y desventajas de la EC (Adaptada de Mousazadeh, 2021)

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método no selectivo</li> <li>• Funciona para tratamiento de agua potable y aguas residuales</li> <li>• Combina oxidación, coagulación y precipitación, lo que resulta en menores costos de capital</li> <li>• Menor necesidad de reactivos químicos (reemplazados por electrodos de Al o Fe y electricidad)</li> <li>• Riesgo reducido de contaminación secundaria</li> <li>• Sin partes móviles</li> <li>• Bajos requerimientos energéticos</li> <li>• La energía solar puede ser utilizada</li> <li>• No aumenta los sólidos disueltos en el agua tratada</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consumo de electrodos que tienen que ser reemplazados</li> <li>• Pasivación de electrodos a través del tiempo</li> <li>• Necesidad de alta conductividad en el agua</li> <li>• Falta de sistematización en diseño de reactores</li> <li>• Necesidad de manejo de lodos</li> </ul>

## 1.2.2 FACTORES QUE AFECTAN LA EC

### 1.2.2.1 DENSIDAD DE CORRIENTE

La densidad de corriente ( $i$  [ $A/m^2$ ]) es la relación entre la corriente aplicada ( $I$  [ $A$ ]) y el área ( $a$  [ $m^2$ ]) de electrodos trabajando como ánodo [ecuación (13)]. En la EC se considera la densidad de corriente como un factor importante porque establece la tasa de dosificación de coagulante, la tasa de formación de burbujas y el desarrollo de los flocúlos (Barrera Díaz *et al.*, 2018).

$$i = \frac{I}{a} \quad (13)$$

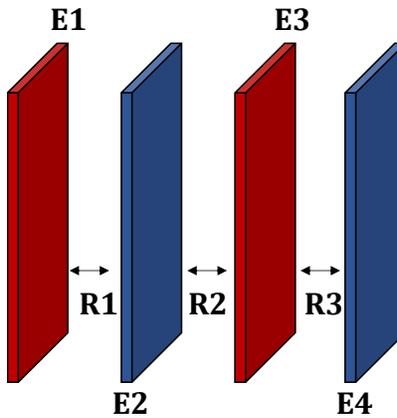
Al calcular la densidad de corriente, el área efectiva dependerá de las caras activas y no de las placas totales [ecuación (14)], ya que la corriente eléctrica dentro del sistema se repartirá de manera equitativa entre todas las resistencias. Cada cara anódica que interactúa con una catódica es vista como una resistencia (Figura 2) (Herrera Ibarra *et al.*, 2018).

$$a = l * h * (nE - 1) \quad (14)$$

Donde:  $I$  es la corriente aplicada ( $A$ );  $a$  es el área efectiva de electrodos ( $m^2$ );  $l$  el largo de los electrodos ( $m$ );  $h$  el ancho de los electrodos ( $m$ ); y  $nE$  el número de electrodos totales.

Al hablar del flujo de corriente eléctrica, el amperaje ( $A$ ) hace referencia a la intensidad de corriente ( $I$ ), mientras que el voltaje ( $V$ ), que también es conocido como tensión o diferencia de potencial, es la presión que una fuente de suministro de energía eléctrica o fuerza electromotriz ejerce sobre las cargas eléctricas o electrones de un circuito eléctrico cerrado. En términos generales, cuanto mayor es la diferencia de potencial que

ejerce una fuente de suministro de energía eléctrica, mayor es el voltaje existente en el circuito al que corresponde ese conductor.



**Figura 2.** Representación gráfica de resistencias eléctricas en un arreglo de 4 electrodos en paralelo. Donde: E representa los electrodos; R las resistencias; las placas en color rojo son los ánodos y las placas en color azul son los cátodos (Elaboración propia adaptada de Herrera Ibarra *et al.*, 2018).

### 1.2.2.2 IONES METÁLICOS DISUELTOS

Para calcular la cantidad de cationes metálicos disueltos durante la reacción electroquímica en un sistema por lotes, se hace uso de la Ley de Faraday [ecuación (15)] (Ingelsson, 2020):

$$C_c = \frac{I \cdot t \cdot PM}{n \cdot F \cdot vol} \quad (15)$$

Donde:  $I$  es la corriente aplicada (A);  $t$  es el tiempo de operación (s);  $PM$  es el peso molecular del material del electrodo (g/mol);  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción (2 para  $Fe^{2+}$  y 3 para  $Al^{3+}$ );  $F$  es la constante de Faraday (96,485 C/mol,  $C=A \cdot s$ );  $vol$  es el volumen de agua a tratar (L); y  $C_c$  es la concentración de coagulante producido (g/L).

Ahora bien, si el proceso se opera en continuo, la ecuación de la Ley de Faraday [ecuación (15)] se modifica considerando el caudal de tratamiento ( $Q$  [L/s]) [ecuación (16)], que sustituyéndolo dentro de la misma se obtiene [ecuación (17)]:

$$Q = \frac{vol}{t} \quad (16)$$

$$C_c = \frac{I \cdot PM}{n \cdot F \cdot Q} \quad (17)$$

### 1.2.2.3 MATERIAL DE LOS ELECTRODOS

El material de los electrodos define qué reacciones electroquímicas se llevan a cabo en el sistema de EC. La selección está en función del tipo de contaminantes y las características químicas del electrolito; el aluminio y el hierro son los materiales más comúnmente usados (Naje *et al.*, 2017). Generalmente, el aluminio es mejor que el hierro cuando la efectividad es el único criterio (Lekhlif *et al.*, 2014); empero, en términos económicos es más viable utilizar el hierro.

Del mismo modo, la afinidad de los contaminantes a cada catión también es un factor que debe ser considerado. El aluminio se disuelve en todos los casos como  $\text{Al}^{3+}$ ; mientras que el hierro se disuelve como  $\text{Fe}^{2+}$ , y en contacto con el agua se transforma rápidamente en  $\text{Fe}^{3+}$  (Khaled *et al.*, 2015). El  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  es un coagulante débil en comparación con el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , debido a la mayor solubilidad de los hidróxidos y menor carga positiva (Un y Ocal, 2015).

### 1.2.2.4 RÉGIMEN DE OPERACIÓN: CONTINUO O POR LOTES

Un sistema continuo opera bajo condiciones de estado estable, tales como un caudal y una concentración de coagulante fijos; además, son ideales para tratar grandes volúmenes de agua. Por el contrario, la naturaleza de un reactor operado por lotes es dinámica y, por consiguiente, las condiciones varían a través del tiempo; aunado a esto, su practicidad se reduce a pequeñas escalas (Al-Raad, 2021). Los diagramas esquemáticos de los modos de operación se muestran en la Figura 3.



**Figura 3.** Diagrama esquemático de la EC operada por lotes y en continuo. (1) Celda electroquímica; (2) agitador magnético; (3) cátodo; (4) ánodo; (5) fuente de poder; (6) depósito de almacenaje; (7) bomba; (8) influente; (9) salida de agua tratada; (10) tanque de asentamiento; (11) salida de lodos; (12) efluente tratado (Elaboración propia adaptada de Mousazadeh, 2021)

### 1.2.2.5 TIEMPO DE ELECTRÓLISIS

El tiempo de reacción es un parámetro que afecta a la EC cuando el sistema se trabaja por lotes, debido a que la cantidad de coagulante producido aumenta en función del tiempo de electrólisis y, por lo tanto, la eliminación de contaminantes también lo hace. No obstante, por encima del tiempo óptimo la eficiencia no se incrementa e incluso es posible que disminuya. Esto es porque al generar una cantidad de coagulante que sobrepase a la requerida, el efecto de neutralización de cargas se revierte y las partículas se vuelven a ionizar (El-Ashtoukhy *et al.*, 2013; Lekhlif *et al.*, 2014).

### 1.2.2.6 PH DE LA SOLUCIÓN

El pH del agua a tratar afecta la disolución de los electrodos y la especiación de los hidróxidos. Un inadecuado valor de pH, tanto alto como bajo, disminuye la eficiencia de remoción (Al-Raad, 2019). El efecto se observa principalmente en las especies coagulantes formadas. Dependiendo del pH y del potencial de la solución, el hierro puede formar cationes divalentes o trivalentes, así como se ilustra en el diagrama E-pH para hierro; por otra parte, el aluminio solo se disuelve como cationes trivalentes (ver Figura 4). Usando los diagramas E-pH de hierro y aluminio, los compuestos estables de cada uno podrían predecirse en diferentes condiciones.

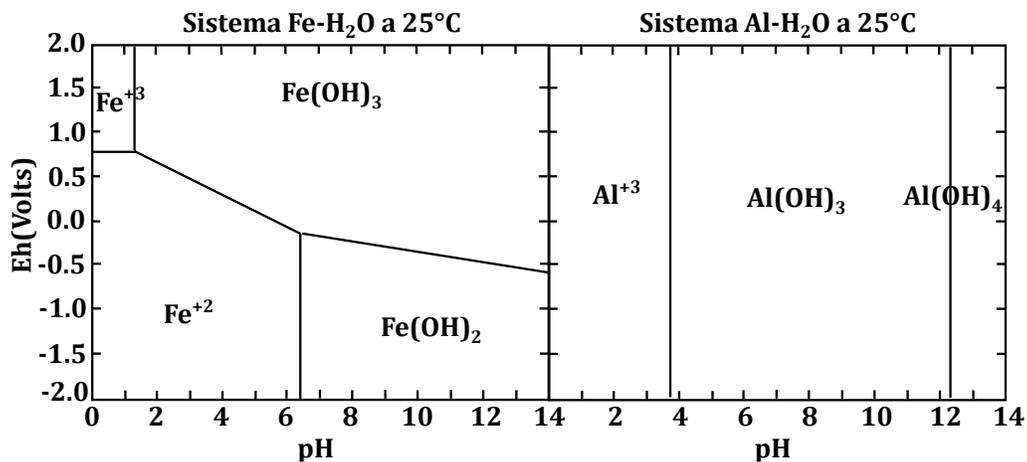


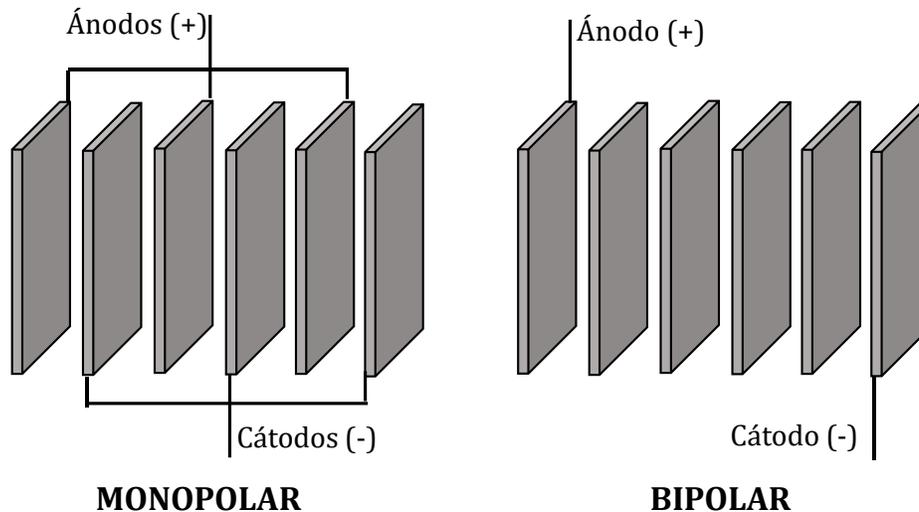
Figura 4. Diagrama E-pH de hierro y aluminio a 25°C (Adaptado de Moussa *et al.*, 2017)

### 1.2.2.7 ARREGLO DE LOS ELECTRODOS

El arreglo de los electrodos puede ser monopolar o bipolar (ver Figura 5). En el arreglo monopolar, todos los ánodos están conectados entre sí y directamente a la fuente de corriente eléctrica. Lo mismo aplica para los cátodos; en esta configuración la corriente se divide entre todos los electrodos. La conexión monopolar se utiliza cuando se aplican bajos voltajes con altas densidades de corriente.

En el arreglo bipolar únicamente los electrodos externos se encuentran conectados a la fuente de alimentación (Betancor-Abreu *et al.*, 2019). Está especialmente diseñado para minimizar la resistencia óhmica y se usa cuando se manejan potenciales de celda altos; por lo regular, la distribución de la corriente es uniforme.

El arreglo monopolar ha demostrado ser el más rentable de los dos tipos de conexión, tanto para electrodos de aluminio como de hierro (Kobyta *et al.*, 2011; Demirci *et al.*, 2015).



**Figura 5.** Tipos de arreglo de los electrodos (Adaptado de Al-Raad *et al.*, 2021)

### 1.2.3 APLICACIÓN DE LA EC EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES Y TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES

El uso de electricidad para tratar el agua se propuso por primera vez en el Reino Unido en 1889 (Strokach, 1975). En esta época, las aguas residuales domésticas se mezclaban con agua de mar y se electrolizaban para tratarse. Esta tecnología fue patentada en 1906 por Dietrich (Ni'am *et al.*, 2006). La EC con electrodos de hierro y aluminio se patentó en E.U.A en 1909 y, en el mismo lugar pero en el año de 1946, se aplicó por primera ocasión para potabilizar el agua (Stuart, 1946; Bonilla, 1947).

Actualmente, la EC ha sido ampliamente estudiada para evaluar su eficiencia en la remoción de colorantes textiles disueltos en el agua. Existen estudios enfocados al tratamiento de colorantes específicos, en los que se probó esta tecnología con agua sintética, lográndose remociones de color en su mayoría superiores al 90%. Una compilación de los estudios realizados en los últimos años se muestra en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Remoción de colorantes textiles en agua sintética utilizando la EC

Colorante	Corriente, voltaje y/o densidad de corriente	Ánodo-Cátodo	Tiempo de reacción (min)	pH	Eficiencia de remoción	Referencia
Rojo reactivo 198	32 V	Fe-Al	40	11	98%	(Dehghani <i>et al.</i> , 2014)
Naranja de metilo	185 mA/cm <sup>2</sup>	Al-Al	14	7.4	97%	(Pi <i>et al.</i> , 2014)
Azul reactivo 21	30 A/m <sup>2</sup>	Fe-Fe	7	8.3	95%	(Ardhan <i>et al.</i> , 2015)
Rojo ácido 14	60 A/m <sup>2</sup>	Al-Al	180	7	90%	(Hooshmandfar <i>et al.</i> , 2016)
Negro reactivo 5	0.075 A	Fe-Fe	50.3	6.6	81%	(Mook <i>et al.</i> , 2017)
Negro ácido 194	5 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Fe	60	8.5	100%	(Vidal <i>et al.</i> , 2017)
Mezcla <sup>1</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Fe	7	-	81%	(Malinovic <i>et al.</i> , 2017)
Mezcla <sup>2</sup>	6 A	Fe-Fe	5	7	98%	(Herrera-Ibarra <i>et al.</i> , 2018)
Violeta cristal	17.3 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Fe	10	7	100%	(Moneer <i>et al.</i> , 2018)
Rojo reactivo 195	10 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Fe	10	-	99%	(Gündüz y Atabey, 2019)
Negro B reactivo	2.1 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Fe	25	7	99%	(Gautam <i>et al.</i> , 2019)
Verde brillante	10.7 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Fe	28	8.4	96%	(Mariah y Pak, 2019)
Rojo Congo	1 A	Fe-Fe	75	3	97%	(Akhtar <i>et al.</i> , 2020)
Azul turquesa	1320 A/m <sup>2</sup>	Al-Al	16	6.0	97%	(Tones <i>et al.</i> , 2020)

<sup>1</sup>: Negro ácido 194, Negro ácido 107 y Amarillo ácido 116

<sup>2</sup>: Azul de metileno, Amarillo reactivo 145 y Negro reactivo 5

Por otra parte, en los últimos años se han realizado estudios donde se ha evaluado el rendimiento de la EC para tratar efluentes textiles reales (ver Tabla 9); sin embargo, en la gran mayoría de los trabajos reportados no han logrado una degradación completa de los colorantes contenidos en el agua y es necesario adicionar posteriores etapas de tratamiento.

**Tabla 9.** Electrocoagulación aplicada a efluentes textiles reales

Corriente, voltaje y/o densidad de corriente	Ánodo-Cátodo	Tiempo de reacción (min)	pH	Eficiencia de remoción	Referencia
14 V	Fe-Fe	80	7	90% DQO, 99% color	(Akanksha <i>et al.</i> , 2014)
NR	Al-Fe	120	9.1	69% DQO, 90% color	(Demirci <i>et al.</i> , 2015)
60 A/m <sup>2</sup>	Al-Al	20	7.3	93% DQO, 88% color	(Ubale y Salkar, 2017)
30 V	Fe-Fe	120	7	87% DQO, 98% color	(Shahriari y Saeb, 2017)
66 V	Fe-Fe	-	7.2	76% DQO, 89% color	(Hendaoui <i>et al.</i> , 2018)
15 mA/cm <sup>2</sup>	Al-Al	23	5.5	40% DQO, 97% color	(Khorram y Fallah, 2018)
0.5 A	Fe-Fe	120	8	63% DQO, 98% color	(Nars <i>et al.</i> , 2019)
8 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Al	10	7.1	24% DQO, 80% color	(Núñez <i>et al.</i> , 2019)
25 mA/cm <sup>2</sup>	Al-Al	120	5	18% DQO, 90% color	(Bener <i>et al.</i> , 2019)
14 mA/cm <sup>2</sup>	Fe-Fe	11	5.4	63% DQO, 95% color	(GilPavas y Correa-Sanchez, 2020)
1.5 V	Al-Al	60	7.7	55% DQO, 56% color	(Nidheesh <i>et al.</i> , 2020)

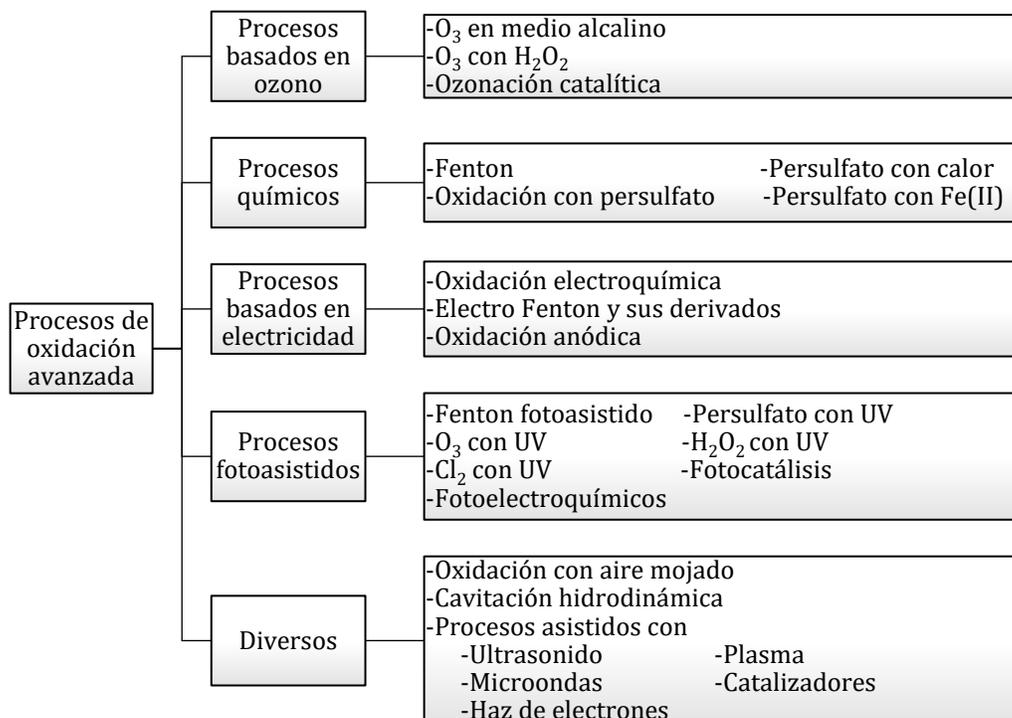
NR= No reportado; DQO=Demanda química de oxígeno; COT=Carbón orgánico total

## 1.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (POA)

### 1.3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

Los procesos avanzados de oxidación (POA por sus siglas en inglés) surgieron en la década de 1980 y eran utilizados en la potabilización del agua (Glaze, 1987). Posteriormente, en vista de su buen funcionamiento, comenzaron a estudiarse en el campo del tratamiento de aguas residuales. Lo anterior debido a que durante su aplicación se generan especies altamente oxidantes, principalmente radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) y en menor medida otro tipo de radicales tales como  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$ ,  $\text{H}\cdot$  y/o  $\text{SO}_4\cdot^-$ , los cuales son capaces de eliminar materia orgánica refractaria, contaminantes orgánicos traza, algunos compuestos inorgánicos e incluso aumentar la biodegradabilidad de las aguas residuales antes de un tratamiento biológico (Deng y Zhao, 2015).

Las tecnologías consideradas dentro de los POA implican diferentes vías de activación y generación de oxidantes, así como diversos mecanismos para destruir los compuestos orgánicos. En la actualidad, los POA disponibles para el tratamiento de aguas residuales se pueden clasificar según los principios fisicoquímicos involucrados, tal como se muestra en la Figura 6 (Miklos *et al.*, 2018; Gautam *et al.*, 2019). Este esquema de clasificación no debe verse como algo estricto, ya que varios procesos incluyen una o más tecnologías y, por consiguiente, podrían ubicarse en varias categorías.



**Figura 6.** Clasificación general de los POA  
(Adaptado de Miklos *et al.*, 2018; Gautam *et al.*, 2019)

Los POA también suelen clasificarse en procesos homogéneos y heterogéneos, dependiendo de si ocurren en una sola fase o con el uso de catalizadores sólidos. Tales catalizadores pueden ser de carbono, metálicos o de materiales semiconductores (Babuponnusami y Muthukumar, 2014).

Tanto los sistemas homogéneos como los heterogéneos permiten la degradación de contaminantes específicos, que de lo contrario habrían sido extremadamente difíciles de eliminar por medio de procesos convencionales, ya que muchos de estos no son biodegradables. Por esta razón pueden considerarse como una herramienta tecnológicamente eficiente en el tratamiento de las aguas que contienen compuestos persistentes. Las principales ventajas y desventajas de los POA se mencionan en la siguiente tabla.

**Tabla 10.** Ventajas y desventajas principales de los POA (Adaptado de Ganiyu *et al.*, 2022)

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• La potencialidad de eliminar altas cargas de carbono orgánico y la capacidad de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminantes, gracias a su carácter no-selectivo.</li> <li>• Son procesos basados en la destrucción de contaminantes y no en un mero traslado del contaminante a otra fase.</li> <li>• Si bien pueden producir lodos, lo hacen en una menor cantidad que los procesos biológicos o fisicoquímicos convencionales.</li> <li>• Permiten la transformación de contaminantes tóxicos en otros productos menos refractarios, que luego pueden ser tratados biológicamente.</li> <li>• Son procesos de gran versatilidad, en ocasiones muy sencillos de operar, y que en su mayoría se producen a temperatura ambiente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consumo alto de energía, lo que las convierte en ocasiones en una alternativa costosa, en especial si el objetivo es la oxidación total (mineralización) de los contaminantes.</li> <li>• La presencia de compuestos oxidantes remanentes en la reacción, como el peróxido o los catalizadores, pueden tener efectos adversos, tanto porque pueden conferir mayor toxicidad al medio, como aumentar los costos de recuperación, respectivamente.</li> </ul>

### 1.3.2 PODER DE OXIDACIÓN Y REACTIVIDAD DEL RADICAL HIDROXILO (HO•)

Las especies altamente oxidantes e inestables como el HO•, cuya vida media se estima en unos pocos nanosegundos en el agua (Janzene *et al.*, 1992), tienen un papel crucial en la degradación de los contaminantes. Incluso el radical HO• se considera el más importante en química y biología por sus múltiples implicaciones y aplicaciones. Este radical se genera in situ en el medio de reacción y actúa de forma no selectiva, hasta lograr la mineralización de los compuestos orgánicos, es decir, hasta convertirlos en CO<sub>2</sub>, agua y iones inorgánicos (Gautam *et al.*, 2019). Su efectividad estriba en que es el segundo agente oxidante más fuerte (ver Tabla 11), con un potencial de oxidación de 2.80 V/ENH, siendo superado únicamente por el flúor cuyo potencial es 3.05 V/ENH (Kurian, 2021).

**Tabla 11.** Potencial estándar de reducción en medio acuoso de los oxidantes más comunes reportados para la destrucción de contaminantes orgánicos (Brillas et al., 2009)

Oxidante		Reacción de reducción	E° (V/ENH)
F <sub>2</sub>	Flúor	F <sub>2(g)</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2HF	3.05
		F <sub>2(g)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup>	2.87
<b>HO•</b>	<b>Radical hidroxilo</b>	<b>HO• + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O</b>	<b>2.80</b>
SO <sub>4</sub> • <sup>-</sup>	Anión radical sulfato	SO <sub>4</sub> • <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.60
FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ion ferrato	FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Fe <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	2.20
O <sub>3</sub>	Ozono	O <sub>3(g)</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2(g)</sub> + H <sub>2</sub> O	2.08
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Ion peroxodisulfato	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.01
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1.77
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ion permanganato (I)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → MnO <sub>2(s)</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1.67
HO <sub>2</sub> •	Radical hidroperoxilo (I)	HO <sub>2</sub> • + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1.65
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ion permanganato (II)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1.51
HO <sub>2</sub> •	Radical hidroperoxilo (II)	HO <sub>2</sub> • + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.44
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Ion dicromato	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	1.36
Cl <sub>2</sub>	Cloro	Cl <sub>2(g)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	1.36
MnO <sub>2</sub>	Dióxido de manganeso	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1.23
O <sub>2</sub>	Oxígeno	O <sub>2(g)</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1.23
Br <sub>2</sub>	Bromo	Br <sub>2(l)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup>	1.07

Existen tres posibles métodos de ataque de los radicales HO• contra las moléculas orgánicas (Zhou *et al.*, 2018):

1. Deshidrogenación o abstracción de un átomo de hidrógeno para formar agua, como ocurre con alcanos y alcoholes, con constantes de velocidad absoluta (k) en el rango 10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>;
2. Hidroxilación o adición electrofílica a un doble enlace o anillo aromático, con valores de k más altos en el rango de 10<sup>8</sup>-10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>;
3. Transferencia de electrones o reacciones redox.

### 1.3.3 PLANTAS DE TRATAMIENTO DE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN EXISTENTES

Aunque una extensa investigación revela que los POA son eficientes para la eliminación de una amplia gama de contaminantes, su aplicación en el tratamiento o reutilización del agua sólo se ha efectuado muy recientemente. Algunas compañías de agua potable y particulares usan estos procesos para el tratamiento de sus efluentes; sin embargo, la oxidación avanzada casi nunca es el proceso principal, funcionando más bien como pretratamiento o post tratamiento de un sistema biológico (Audenaert, 2012; Bae *et al.*, 2015).

Hasta la fecha se ha reportado la existencia de 30 plantas de tratamiento de agua a nivel mundial que operan con algún sistema de tratamiento avanzado de oxidación; sin embargo, solamente tres se utilizan para el tratamiento de efluentes textiles (ver Tabla 12). De las plantas existentes, ocho operan con sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ocho con procesos electro-Fenton (EF), nueve con sistemas FH, una con UV Foto-Fenton, una con Foto-Fenton Solar y tres con procesos Fenton convencionales (Audenaert, 2012; Barbusinski, 2009; Schömberger y Schäfer, 2003; Bae *et al.*, 2015; ITRI, 2020; Enviolet, 2020).

**Tabla 12.** Plantas de tratamiento de oxidación avanzada para efluentes textiles (Barbusinski, 2009; Schömberger y Schäfer, 2003; Bae *et al.*, 2015)

Nombre de la planta	Ubicación	POA utilizado	Capacidad (m <sup>3</sup> /día)
NE	Polonia	Fenton convencional	50
Schoeller Textiles AG	Sevelen, Suiza	Fenton convencional	80
Centralized wastewater treatment of Dyeing Industrial Complex Baumwol district	Ansan, Corea del Sur	Fenton convencional	100,000

NE: No especificado

En Polonia se encuentra una planta que ha sido operada desde el año 2000; la cual involucra el proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales provenientes de una industria textil. Esta planta tiene capacidad para tratar 50 m<sup>3</sup> de agua al día, consta de 2 reactores (tanques agitados no presurizados, con un volumen neto de 25 m<sup>3</sup>) conectados a bombas para la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%), solución de sulfato ferroso (5%), ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y base (Ca(OH)<sub>2</sub>). Se opera en ciclos de 8 h, divididos en seis fases: llenado, adición de reactivos, reacción de oxidación, neutralización, sedimentación de lodo químico y separación de agua tratada y lodos. Con este tratamiento se garantiza la eliminación de color, DQO (91-96%) y toxicidad. El efluente tratado se descarga en el sistema de alcantarillado y posteriormente recibe un tratamiento biológico en una planta municipal (Barbusinski, 2009).

Otro caso de aplicación es la compañía Schoeller Textiles AG, en Sevelen (Suiza). Esta cuenta con un reactor Fenton térmicamente mejorado (recipiente a presión de acero inoxidable que opera en modo continuo a 130°C y presión entre 3-5 bar), tratando un caudal promedio de 4 a 5 m<sup>3</sup>/h, con un promedio de carga orgánica de 8,500 mg/L de DQO. El rendimiento de eliminación oscila entre 70-85% de DQO y 90% de color. El efluente tratado se descarga al alcantarillado municipal y termina en la planta de tratamiento municipal, donde es tratado biológicamente, elevando así la eliminación de DQO por encima del 95% (Schömberger y Schäfer, 2003).

Finalmente, el sistema de tratamiento centralizado de aguas residuales del complejo de teñido industrial del distrito de Baumwol, ubicado en la ciudad de Ansan (Corea del

Sur), es el mayor de sus características en el mundo. Se trata de una instalación específica para el tratamiento de aguas residuales de un total de 61 fábricas de teñido y acabado textil. La planta recibe un flujo de alrededor de 100,000 m<sup>3</sup>/día. Las etapas implicadas son: tratamiento primario (tamizado, asentamiento primario y neutralización), tratamiento secundario (reactor de lodos activados con oxígeno puro) y tratamiento terciario (proceso Fenton convencional, coagulación, floculación y clarificación). El efluente clarificado, con remociones de 66% de DQO y 77% de color, finalmente se descarga al alcantarillado de la ciudad, recibiendo tratamiento adicional (biológico) en una planta de tratamiento municipal (Bae *et al.*, 2015).

## 1.4 REACTIVO DE FENTON

El reactivo de Fenton fue introducido por Henry John Horstman Fenton en el año 1894 después de observar la oxidación del ácido maleico (Fenton, 1894). El proceso se basa en la combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>.

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es considerado un reactivo químico verde, ya que los subproductos que libera son oxígeno y agua. Es un oxidante débil con E°=1.77 V/ENH en solución ácida y E°=0.88 V/ENH en medio alcalino. Cuando reacciona con el Fe<sup>2+</sup> produce cantidades considerables de radicales HO•, razón por la que el reactivo de Fenton es considerado un POA (Zhou *et al.*, 2018). La Tabla 13 resume las principales reacciones involucradas en la química de Fenton con sus respectivas constantes cinéticas (*k*) o de equilibrio (*p**k*).

**Tabla 13.** Principales reacciones involucradas en el proceso Fenton a pH ≈3 (Zhou *et al.*, 2018)

Reacción	<i>k</i> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Ecuación
<b>Iniciación (reacción principal)</b>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + HO• + OH <sup>-</sup>	55	(18)
<b>Catálisis: regeneración Fe<sup>2+</sup></b>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>3+</sup> → Fe <sup>2+</sup> + HO <sub>2</sub> • + H <sup>+</sup>	3.1 x 10 <sup>-3</sup>	(19)
Fe <sup>3+</sup> + HO <sub>2</sub> • → Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	2 x 10 <sup>4</sup>	(20)
Fe <sup>3+</sup> + O <sub>2</sub> • → Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub>	5 x 10 <sup>7</sup>	(21)
Fe <sup>3+</sup> + O <sub>2</sub> • + 2H <sub>2</sub> O → Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0 x 10 <sup>7</sup>	(22)
<b>Propagación</b>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO• → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> •	3.3 x 10 <sup>7</sup>	(23)
HO <sub>2</sub> • ↔ H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> •	4.8 <sup>a</sup>	(24)
RH + HO• → R• + H <sub>2</sub> O	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>	(25)
Ar + HO• → ArHO•	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>	(26)
<b>Inhibición/terminación</b>		
Fe <sup>2+</sup> + HO• → Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup>	4.3 x 10 <sup>8</sup>	(27)

**Tabla 13.** Principales reacciones involucradas en el proceso Fenton a pH  $\approx 3$  (Zhou *et al.*, 2018)

Reacción	$k(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	Ecuación
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.2 \times 10^6$	(28)
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9.7 \times 10^7$	(29)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \times 10^5$	(30)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7.1 \times 10^9$	(31)
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{10}$	(32)
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + 1/2 \text{O}_2$	$9.7 \times 10^7$	(33)
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.2 \times 10^9$	(34)

<sup>a</sup> Constante de equilibrio

El mecanismo generalmente aceptado del proceso Fenton se inicia mediante la formación de  $\text{HO}^\bullet$ , de acuerdo con la reacción clásica [ecuación (18)]. El proceso se vuelve operativo a un pH óptimo de 2.8–3.0, donde la reacción de Fenton [ecuación (18)] se propaga por el comportamiento catalítico de la pareja  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  con un alto número de ciclos, hasta 2,200 como máximo (Burns *et al.*, 2010). El  $\text{Fe}^{2+}$  se puede regenerar lentamente a partir de la llamada reacción Fenton-like o “tipo Fenton” [ecuación (19)], entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , produciendo un radical hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). Esta especie tiene un poder de oxidación muy bajo en comparación con el radical  $\text{HO}^\bullet$ , y en la práctica es muy poco reactiva con la materia orgánica (Brillas *et al.*, 2009). El  $\text{Fe}^{2+}$  puede regenerarse más rápidamente tras la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{HO}_2^\bullet$  de la reacción de la ecuación (20) y/o con el ion superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) de las reacciones (21) y (22).

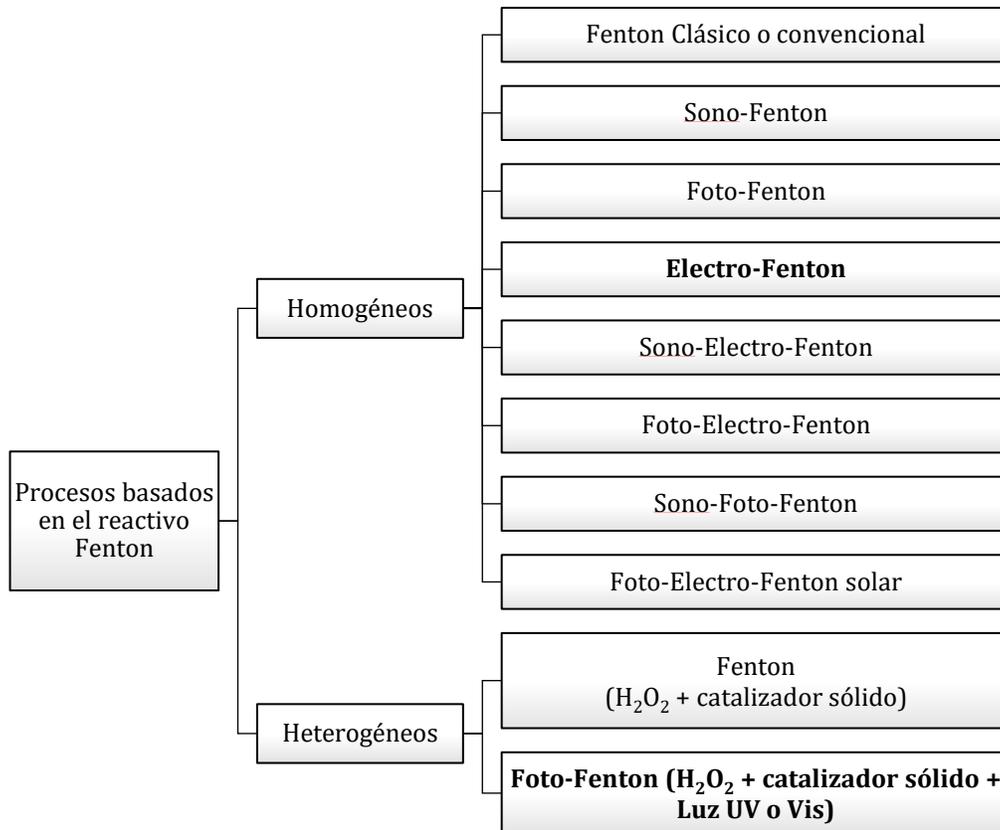
La propagación de la reacción de Fenton implica generar  $\text{HO}_2^\bullet$  mediante la reacción de la ecuación (23) y  $\text{O}_2^{\bullet-}$  por la reacción de la ecuación (24), así como el ataque de  $\text{HO}^\bullet$  a compuestos orgánicos saturados (RH) o aromáticos (Ar) de los que derivan compuestos deshidrogenados o hidroxilados a través de la reacción (25) o de la (26), respectivamente. Es de destacar, que la reacción dada en la ecuación (19), y primordialmente en la reacción de la ecuación (23), tienen un rol de barrido con la destrucción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y, por ende, son reacciones parásitas que compiten con la reacción Fenton.

Las reacciones de inhibición [ecuación (27) a (34)] promueven la eliminación de especies reactivas de oxígeno, compitiendo así con la destrucción del sustrato orgánico y eventualmente restringiendo el rango de varios parámetros experimentales. La existencia de la reacción de la ecuación (27), por ejemplo, tiene una gran importancia ya que determina el óptimo contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  en el medio para minimizar el consumo de  $\text{HO}^\bullet$ . También debe señalarse que las reacciones (29) a la (34) juegan un papel relativamente menor a pesar de sus valores de  $k_2$  bastante altos; esto debido a la baja concentración de especies reactivas de oxígeno, lo que limita su aparición respecto a

otras reacciones que involucran la participación de algunas especies no radicales, como las reacciones de la ecuación (27) y (28) (Zhou *et al.*, 2018).

#### 1.4.1 CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS PROCESOS BASADOS EN EL REACTIVO DE FENTON

La clasificación general de los procesos Fenton se muestra en la Figura 7, principalmente se describen 2 tipos de procesos: homogéneos y heterogéneos.



**Figura 7.** Clasificación general de los procesos Fenton (Adaptado de Jain *et al.*, 2018)

Los procesos homogéneos requieren las formas solubles de hierro como fuente de catalizador, utilizando sales como sulfato ferroso, cloruro férrico, etc. Estas generan iones ferrosos o férricos en medio acuoso y propician la reacción de Fenton al combinarse con el  $H_2O_2$ . En cambio, los heterogéneos utilizan catalizadores sólidos como fuente de hierro, muy poco solubles o insolubles en agua, y que contienen hierro generalmente en su forma estable. Los catalizadores más usados son los óxidos de hierro (Nidheesh *et al.*, 2018). Las principales diferencias entre ambos procesos se presentan en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Principales diferencias entre procesos Fenton homogéneos y heterogéneos (Nidheesh et al., 2018)

Característica	Fenton Homogéneo	Fenton Heterogéneo
Solubilidad del catalizador	Soluble	Insoluble
Naturaleza física del catalizador durante la reacción	Líquido	Sólido
pH de operación óptimo	≈ 3	Amplio rango
Reutilización del catalizador	No posible / difícil	Posible
Separación del catalizador de la fase acuosa	Difícil	Fácil
Reacciones	Ocurren en la fase líquida	Generalmente ocurre en la superficie del catalizador
Generación de lodo	Alto	Nulo/Casi nulo

Ahora bien, las principales ventajas y desventajas de los procesos basados en el reactivo de Fenton para el tratamiento de aguas residuales se muestran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Principales ventajas y desventajas de los procesos basados en el reactivo de Fenton

Proceso Fenton	Ventajas	Desventajas
<b>Homogéneo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Operación simple y flexible, con fácil implementación en plantas industriales <sup>a</sup></li> <li>Tiempos de reacción muy cortos <sup>b</sup></li> <li>Amplio rango de aplicación, no selectivo <sup>d</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Costo relativamente alto y riesgos relacionados con el almacenamiento, transporte y manejo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> <sup>a</sup></li> <li>Altas cantidades de químicos para acidificar los efluentes a pH entre 2 y 4, y para neutralizar las soluciones tratadas antes de desecharlas <sup>a</sup></li> <li>Acumulación de lodo de hierro que necesita ser manejado al final del tratamiento <sup>a</sup></li> <li>El costo de tratamiento aumenta debido al consumo energético <sup>b</sup></li> </ul>
<b>Heterogéneo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>El catalizador es fácil de separar y se puede reutilizar <sup>c</sup></li> <li>El pH de trabajo es mayor, lo que disminuye costos de químicos para acidificar y neutralizar las soluciones tratadas <sup>c</sup></li> <li>Sin generación de lodo residual <sup>d</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempos de contacto altos <sup>b</sup></li> <li>Rutas de síntesis complicadas <sup>d</sup></li> <li>Altos costos de síntesis de catalizadores heterogéneos <sup>d</sup></li> <li>Diseño de los reactores complicado, limita el desarrollo de procesos a gran escala <sup>d</sup></li> </ul>

<sup>a</sup> Bautista *et al.*, 2008; <sup>b</sup> Gautam *et al.*, 2019; <sup>c</sup> Nidheesh *et al.*, 2018; <sup>d</sup> Zhang *et al.*, 2019.

#### 1.4.2 FACTORES QUE AFECTAN LOS PROCESOS BASADOS EN LA REACCIÓN DE FENTON

Existen diversos factores que influyen de manera significativa en los procesos Fenton; estos son: el pH, y las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe. A continuación se describe cada uno de ellos.

### 1.4.2.1 pH

El valor de pH más adecuado para los procesos Fenton homogéneos es 3 (Bello *et al.*, 2019; Clarizia *et al.*, 2017), mientras que para los heterogéneos existe un rango de operación muy amplio (3-10) (Hamd y Dutta, 2020).

En los procesos homogéneos a  $\text{pH} \approx 3.5$ , en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O el equilibrio de solubilidad es controlado por el Fe<sup>3+</sup> y el Fe(OH)<sub>3</sub>. Para un pH más alto que 3.5, este equilibrio es controlado solo por el Fe(OH)<sub>3</sub> y la eliminación de contaminantes ocurre principalmente por efecto del proceso de coagulación o sorción, y no por el proceso Fenton. Por el contrario, si el Fe<sup>3+</sup> controla el equilibrio ( $\text{pH} < 3.5$ ), el proceso Fenton es el que tendría mayor efecto en la eliminación de los contaminantes (Idel-aouad *et al.*, 2011).

Con un pH bajo ( $< 2.0$ ), la reacción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el Fe<sup>2+</sup> podría reducirse porque el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permanece estable, solvatando un protón para formar un ion [ecuación (35)] (Hassan y Hameed, 2011); además el exceso de iones H<sup>+</sup> reaccionará con el HO• [ecuación (36)] (Tang y Huang, 1996).



El reajuste de pH generalmente se realiza después del proceso Fenton para neutralizar el pH y eliminar el hierro del efluente con etapas subsecuentes de sedimentación y filtración.

### 1.4.2.2 DOSIS DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En el proceso Fenton, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> funciona como agente oxidante y, en general, la remoción de los colorantes aumenta conforme a la concentración de este reactivo, hasta llegar a la óptima. Esto se debe al hecho de que, cuando la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es adecuada, se producen suficientes HO• y se lleva a cabo una decoloración casi completa (Collivignarelli *et al.*, 2017). Sin embargo, cuando el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se encuentra en exceso, la eliminación del color tiende a disminuir, ya que en tal caso reacciona con los HO• para producir radicales perhidroxilo (HO<sub>2</sub>•) [ecuación (37)] (Wang *et al.*, 2016).



Se sabe que los HO<sub>2</sub>• son mucho menos reactivos y no contribuyen a la degradación oxidativa del sustrato orgánico que tiene lugar solo a través de la reacción con HO• (Dlugosz, 2014). Pueden ocurrir muchas otras reacciones a partir del HO<sub>2</sub>• en el sistema Fenton [ecuaciones (20), (24) y (28)-(31)], por consiguiente, el control de la

concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es primordial para obtener los resultados esperados (Ziembowicz y Kida, 2022).

#### 1.4.2.3 DOSIS DE HIERRO

El ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) es un catalizador de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y, por ende, es un parámetro que tiene gran influencia sobre la efectividad del proceso Fenton. En términos generales, cuanto más alta es la concentración de Fe, mayor es el rompimiento de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo cual conduce a una mayor producción de  $\text{HO}\bullet$ . Sin embargo, una cantidad excesiva de Fe también puede causar la eliminación de  $\text{HO}\bullet$  y otras especies oxidantes producidas [ecuaciones (20)-(22) y (27)-(28)], lo que disminuiría el rendimiento del proceso (Li *et al.*, 2018). Añádase a esto que, una elevada cantidad de Fe también provocaría una excesiva generación de lodos en los procesos homogéneos. Respecto a los procesos heterogéneos, es importante controlar la cantidad de catalizador suministrado, ya que al incrementar su dosis, es probable que no actúe toda el área superficial (sitios activos para producir  $\text{HO}\bullet$ ), lo cual repercutiría en los costos (Bello *et al.*, 2019).

#### 1.4.2.4 MEDIO DE REACCIÓN (MATRIZ DE AGUA A TRATAR)

La composición de la matriz del agua a tratar es uno de los factores más importantes que afectan el proceso Fenton; esto porque las aguas residuales no solamente contienen moléculas orgánicas que pueden ser mineralizadas por las especies oxidantes generadas, sino que además pueden contener una amplia variedad de iones inorgánicos (carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos, fosfatos, entre otros), que reaccionan con los  $\text{HO}\bullet$  y disminuyen la eficiencia de degradación. En la Tabla 16 se presentan las reacciones que se pueden llevar a cabo con cada uno de estos iones y sus constantes de velocidad ( $k$ ). Aquí se observa que los iones cloruro y carbonato son los principales consumidores de radicales, cuyas reacciones generan especies oxidantes menos reactivas que los  $\text{HO}\bullet$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  con  $E^\circ = 1.57 \text{ V/ENH}$  y  $\text{ClO}_2^-$  con  $E^\circ = 1.91 \text{ V/ENH}$ ) (Keenan y Sedlak, 2008; He *et al.*, 2016; Tang *et al.*, 2018; Saleh y Taufik, 2019).

**Tabla 16.** Reacciones de iones inorgánicos presentes en agua con radicales hidroxilo (He *et al.*, 2016)

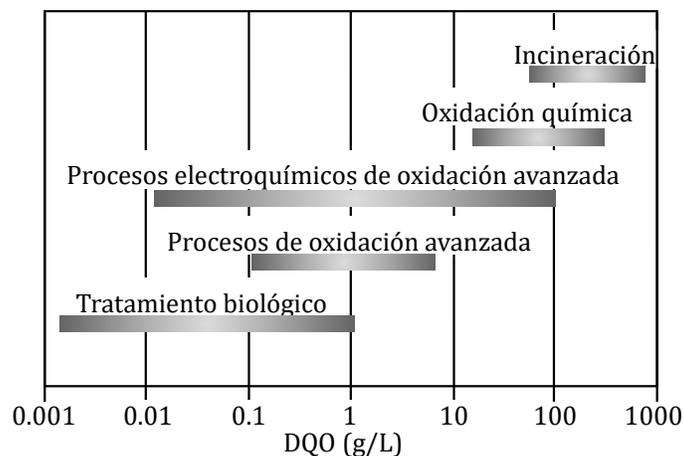
Reacción	$k \text{ (M}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$	Ecuación
$\text{HO}\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ClOH}^{\bullet-}$	$6.4 \times 10^8$	(38)
$\text{HO}\bullet + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$4 \times 10^8$	(39)
$\text{HO}\bullet + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$7 \times 10^6$	(40)
$\text{HO}\bullet + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$5.7 \times 10^6$	(41)
$\text{HO}\bullet + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_3^{\bullet-} + \text{HO}^-$	$<1 \times 10^6$	(42)
$\text{HO}\bullet + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$2 \times 10^2$	(43)

Si la matriz de agua a tratar contiene iones inorgánicos en abundancia, se requerirá una mayor concentración de reactantes ( $H_2O_2$  y  $Fe$ ) para generar más  $HO\bullet$ . Esto debido a que gran parte de los radicales producidos serán sustraídos por tales iones y no habrá suficiente para oxidar la materia orgánica.

## 1.5 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA (PEOA) BASADOS EN LA REACCIÓN FENTON

### 1.5.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

En las últimas dos décadas se han desarrollado nuevos POA basados en la electroquímica; estos se conocen como Procesos Avanzados de Oxidación Electroquímica (PEOA por sus siglas en inglés). Su reactivo principal es un electrón, el cual es considerado una especie limpia, cuya energía puede ser controlada mediante un potencial aplicado, evitando así reacciones paralelas (Plakas y Karabelas, 2017). Algunas ventajas de los PEOA son: alta eficiencia energética; facilidad de automatización; fácil manejo debido a los equipos simples requeridos; y versatilidad, porque pueden aplicarse a efluentes con valores de DQO en el rango de 0.01 a 100 g/L (ver Figura 8). Entre las principales limitantes para su aplicación se incluyen: altos costos, relacionados con el suministro eléctrico; algunos tipos de agua residual tienen baja conductividad, por lo que se requiere adicionar electrolitos; y el acortamiento de la vida útil de los electrodos, debido a la deposición de material orgánico en su superficie (Li *et al.*, 2018).



**Figura 8.** Comparación de los PEOA con otras tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, en función de la carga orgánica (Adaptada de Fryda *et al.*, 2003).

Los PEOA basados en la química de la reacción de Fenton son un conjunto de tecnologías emergentes para la remediación del agua. Durante la última década han

experimentado un desarrollo significativo, que muestra una gran efectividad para la descontaminación de aguas residuales que contienen pesticidas tóxicos y persistentes, así como colorantes sintéticos orgánicos, productos farmacéuticos y de cuidado personal y, en general, una gran cantidad de contaminantes industriales (Zhou *et al.*, 2018; Nidheesh *et al.*, 2018). El proceso de Electro-Fenton fue el primero de estos métodos y sentó las bases para una gran variedad de procesos relacionados (Brillas *et al.*, 2000). En la Tabla 17 se enlistan y describen los principales PEOA existentes basados en la reacción Fenton.

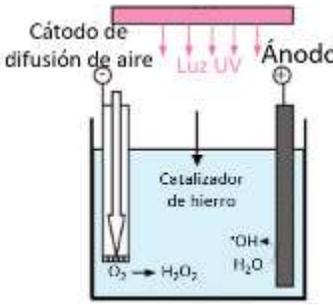
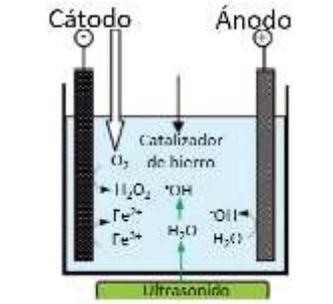
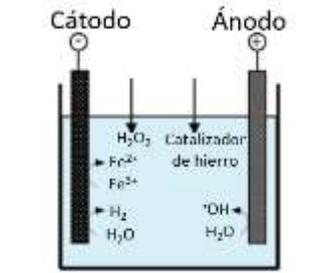
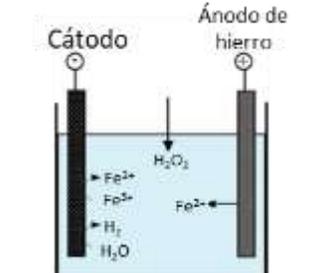
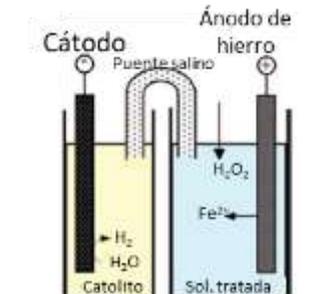
Las principales ventajas de utilizar estos métodos, en comparación con el proceso químico Fenton, son las siguientes (Chaplin, 2014; Plakas y Karabelas, 2017):

- La producción in situ de  $H_2O_2$  y/o Fe evita los riesgos relacionados con su transporte, almacenamiento y manipulación;
- La posibilidad de controlar la cinética de degradación para permitir estudios mecanicistas;
- Mayor tasa de degradación de contaminantes orgánicos debido a la regeneración continua de  $Fe^{2+}$  en el cátodo, que también minimiza la producción de lodo;
- La viabilidad de la mineralización completa a un costo relativamente bajo, si los parámetros de operación están optimizados.

**Tabla 17.** Principales PEOA basados en la reacción Fenton  
(Adaptada de Brillas *et al.*, 2009)

Proceso	Descripción	Representación esquemática
<b>Electro-Fenton</b>	El $H_2O_2$ se electrogenera en un cátodo carbonoso a partir de la alimentación de $O_2$ o aire al reactor. Un catalizador de hierro ( $Fe^{2+}$ o $Fe^{3+}$ ) se agrega a la solución para producir $HO\bullet$ a través de la reacción Fenton.	
<b>Peroxicoagulación</b>	En este proceso tanto los iones ferrosos como el $H_2O_2$ son generados en la celda. Un ánodo de hierro se usa para suministrar iones ferrosos, el cátodo suele ser un electrodo de difusión de gas. El suministro de aire cerca de la superficie del cátodo genera $H_2O_2$ .	

**Tabla 17.** Principales PEOA basados en la reacción Fenton  
(Adaptada de Brillas *et al.*, 2009)

Proceso	Descripción	Representación esquemática
<p><b>Foto Electro-Fenton</b></p>	<p>En esta técnica, la solución se trata en las mismas condiciones que un proceso Electro-Fenton y simultáneamente es irradiado con luz UV para acelerar la tasa de mineralización de los contaminantes orgánicos. La radiación puede ser sintética o solar (Foto Electro-Fenton Solar).</p>	
<p><b>Sono Electro-Fenton</b></p>	<p>Se basa en la aplicación del proceso de cavitación, que consiste en la formación, crecimiento y colapso de microburbujas que concentran la energía en el reactor, lo que provoca la pirolisis de los compuestos orgánicos potenciando sus reacciones con los HO• producidos por la descomposición del agua de la reacción.</p>	
<p><b>Fered-Fenton</b></p>	<p>Consiste en la adición de Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup> al agua, junto con la inyección continua de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante el tratamiento. El Fe<sup>3+</sup> se reduce catódicamente a Fe<sup>2+</sup> y reacciona con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agregado para producir HO•.</p>	
<p><b>Peroxidación electroquímica</b></p>	<p>En este caso se utilizan celdas electroquímicas con electrodos de sacrificio de hierro (o acero) como ánodos, para la electrogeneración de Fe<sup>2+</sup> a partir de su disolución anódica. En el cátodo se produce H<sub>2</sub> de la reducción de H<sub>2</sub>O. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se agrega externamente a la solución tratada, para oxidar la materia orgánica con HO• formados a partir de la reacción de Fenton.</p>	
<p><b>Tratamiento anódico Fenton</b></p>	<p>Se hace uso de una celda dividida para evitar el efecto negativo de la formación de OH<sup>-</sup> en el cátodo, por reducción de agua, que eleva el pH y afecta la producción de HO• de la reacción Fenton.</p>	

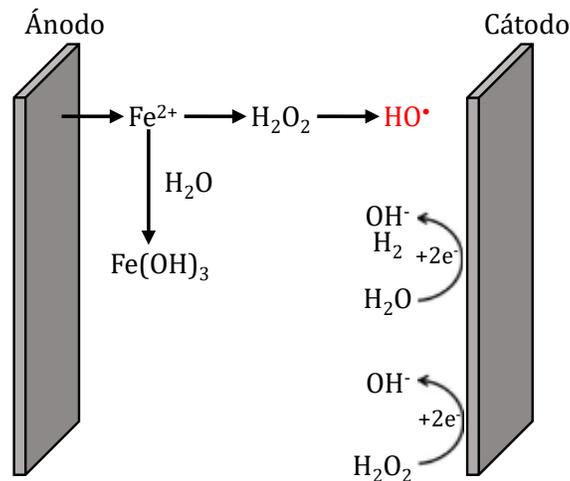
## 1.5.2 PEROXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA (PE)

Diversos autores han considerado a la PE como una especie de "electro-Fenton", o bien, una variante del método de Peroxicoagulación descrito en la tabla anterior. Estrictamente hablando, la PE fue propuesta por primera vez por el grupo de Lemley como un tratamiento de peróxido electroquímico (Pratap y Lemley, 1998), que se probó para degradar soluciones sintéticas de varios herbicidas a pH neutro, utilizando una celda equipada con electrodos de hierro o acero en condiciones galvanostáticas. Este equipo descubrió que el proceso de PE proporcionó una mayor eliminación de la DQO que la electrocoagulación (EC) directa, y que el proceso fue más eficiente al llevar a cabo una dosificación gradual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante la electrólisis, en lugar de una sola adición inicial. Los autores explican que esto se debe a que la adición controlada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permite minimizar el desperdicio de HO•.

Las reacciones clave para la generación de HO• por el proceso de PE se resumen en la Tabla 18 y en la Figura 9.

**Tabla 18.** Principales reacciones involucradas en el proceso de Peroxicoagulación (Adaptada de Kubo y Kawase, 2018)

Reacción	Ecuación
<b>Generación del ion ferroso a partir del ánodo de sacrificio de hierro</b>	
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	(44)
<b>Generación de HO• por reacción Fenton en solución acuosa ácida</b>	
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^-$	(45)
<b>Precipitación de hierro a pH alto</b>	
$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+$	(46)
<b>Descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	
$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$ (auto descomposición)	(47)
$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (reducción en el cátodo)	(48)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$ (reacción tipo Fenton)	(49)
<b>Sustracción de HO• por exceso de H<sup>+</sup> en el cátodo</b>	
$HO\cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	(50)
<b>Reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> en el cátodo</b>	
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	(51)
<b>Oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> en condiciones ácidas</b>	
$Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$	(52)
<b>Generación de H<sub>2</sub> en el cátodo</b>	
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	(53)
$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2H_2 + 2OH^-$	(54)
<b>Sustracción de HO• por Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	
$HO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	(55)
$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	(56)



**Figura 9.** Representación esquemática de las reacciones involucradas en el proceso de PE

Bajo condiciones ácidas, la reacción de Fenton es el medio de eliminación predominante, mientras que la EC es el principal medio de eliminación bajo condiciones neutras y alcalinas. Por lo tanto, la regulación del pH a condiciones ácidas es esencial para llevar a cabo la mineralización de contaminantes orgánicos (Venu *et al.*, 2016). Dos de las principales ventajas que presenta la PE son: 1) la electrogeneración controlada de  $\text{Fe}^{2+}$  puede ayudar a minimizar el alcance de la reacción parasitaria [ecuación (55)] y la acumulación de lodo de hierro; y 2) en la mayoría de los casos, dependiendo del pH y la corriente aplicada, la coagulación con el precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formado puede ser una importante ruta alternativa para la eliminación de productos orgánicos.

### 1.5.3 APLICACIÓN DE LA PEROXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES Y EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES

El proceso de PE ha sido ampliamente estudiado para la degradación de los contaminantes orgánicos disueltos en agua, entre ellos, los colorantes textiles; del mismo modo, en los últimos años se ha reportado el uso de esta tecnología en el tratamiento de efluentes industriales textiles reales. Un compilado de estos trabajos se muestra en la Tabla 19. En su mayoría los estudios se han realizado en sistemas operados por lotes (lo que ha impedido que se escale el proceso), utilizando electrodos de hierro y en condiciones de pH ácido (aumentando los costos por acidificación y posterior neutralización de los efluentes). Se observa que el proceso es altamente eficiente para la decoloración de los efluentes, mientras que la DQO se remueve en menor medida.

Tabla 19. Evaluación del proceso de PE en la remoción de color y DQO

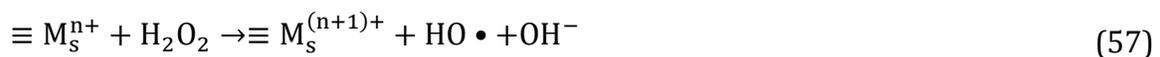
Influyente tratado	Fe (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH	Tiempo (min)	Remoción (%)		Referencia
					DQO	Color	
S	111.7	1000	3	50	50	94	Suhan et al., 2020
R	61.43	329.9	4.3	60	72	100	Gilpavas et al., 2019
R	1146	1700	3	60	77.7	97	Kumar et al., 2018
S	166.7	102	4	40	NR	100	Babaei et al., 2017
R	NR	234	7	240	85	100	Asaithambi et al., 2016
R	468.2	1500	3	90	84	99	Akshatha y Brahmaiah, 2016
R	139.3	500	3	40	71.1	94.4	Ghanbari y Moradi, 2015
S	NR	173.4	3	8.02	33.5	86	Pekey, 2015

R: Real; S: Sintético (remoción de un colorante específico); NR: No Reportado

## 1.6 FOTO-FENTON HETEROGÉNEO (FFH)

### 1.6.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

Cuando en la reacción Fenton se utilizan óxidos de hierro u otros catalizadores con hierro depositado en la superficie (Ms), el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución entra en contacto con el catalizador, y la reacción ocurre en la superficie para producir HO• (Zhang *et al.*, 2019) de acuerdo con la ecuación (57), propiciando el proceso conocido como Fenton heterogéneo:



Dependiendo del pH, puede existir una lixiviación de Fe (pH < 4), con una subsecuente generación de lodos (Hamd y Dutta, 2020). Si esto ocurre, pueden presentarse simultáneamente los procesos Fenton homogéneo y heterogéneo (Figura 10, caso 1 y 2).

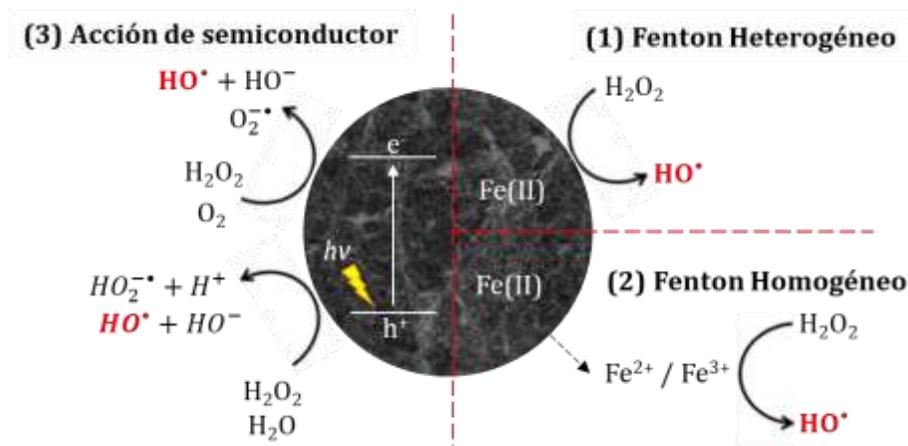
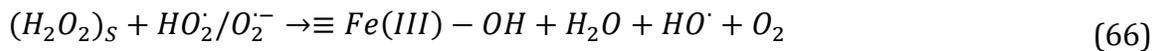
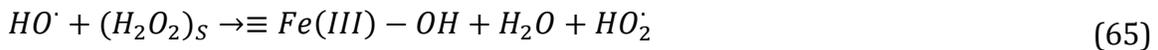
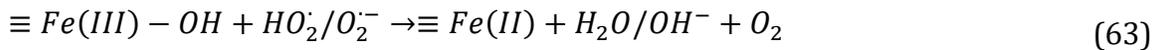
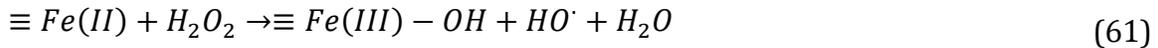


Figura 10. Proceso Fenton en fase heterogénea en la superficie del catalizador (1); en fase homogénea a través de hierro lixiviado (2); y catalizador actuando como semiconductor (3) (Autoría propia adaptado de He *et al.*, 2016; Thomas *et al.*, 2021; Hamd y Dutta, 2020)

El mecanismo de descomposición catalítica del  $H_2O_2$  con óxidos de Fe propuesto por Lin y Gurol (1998), consiste en una serie de reacciones que se producen en cadena en la superficie del catalizador [reacciones (58) a (68)].



La primera fase es la formación de un complejo de  $H_2O_2$  [ $(H_2O_2)_s$ ] en la superficie del óxido de Fe en estado sólido [ $\equiv Fe(III)$ ] [reacción (58)]. En este complejo se realiza una transferencia de electrones reversibles desde el ligando al metal, que reduce al Fe(III) a Fe(II) [reacciones (59) y (60)]. El Fe(II) puede descomponer el  $H_2O_2$  en el radical  $HO\cdot$  y en agua [reacción (61)], mientras que el radical hidroperóxido puede disociarse en iones hidronio ( $H^+$ ) y superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) [reacción (62)].

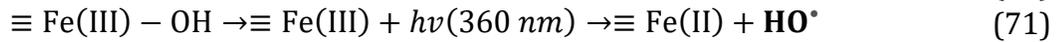
Los  $HO\cdot$  pueden estar adsorbidos en la superficie del material catalítico o difundirse en la solución. Cabe la posibilidad de que los  $HO\cdot$  o  $HO_2\cdot$  reaccionen con ( $\equiv Fe(II)$ ) y ( $\equiv Fe(III)$ ) en la superficie del catalizador [reacciones (63) y (64)]; estos radicales también pueden reaccionar con el  $H_2O_2$  adsorbido [reacciones (65) y (66)] o entre sí [reacciones (67) y (68)] y, con ello, completar el proceso Fenton en fase heterogénea.

El proceso foto-Fenton es similar al FH, la diferencia es la incorporación de la luz ( $h\nu$ ). En este caso, además de las reacciones descritas anteriormente, otros procesos pueden ocurrir simultáneamente (Solís-López *et al.*, 2014):

(1) La fotólisis de  $H_2O_2$



(2) La foto reducción de iones férricos acuosos en sistemas homogéneos [reacción (70)] o de óxidos de hierro en sistemas heterogéneos [reacción (71)], donde el hierro (III) al pasar a hierro (II) puede producir radicales HO• en una longitud de onda de 360 nm (Phan *et al.*, 2018).



(3) La foto degradación de compuestos, por ejemplo, colorantes (específicamente del grupo azo N=N) (Saleh y Taufik, 2019).



Los dos primeros procesos son fuentes adicionales de radicales HO•. Si la radiación usada es <360 nm, HO• pueden ser producidos a través de la fotólisis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Además, la irradiación de luz en el rango UV-Vis ( $\lambda < 450$  nm) rompe el enlace Fe(III)-hidroxi, lo que lleva a la formación de radicales HO• (Domènech *et al.*, 2004). Finalmente, la luz UV o visible puede inducir la foto degradación de ciertos compuestos objetivo, sus subproductos o complejos con Fe(III), promoviendo así la regeneración de Fe<sup>2+</sup> (Solís-López *et al.*, 2014).

Además de lo mencionado anteriormente, existen estudios que comprueban que los óxidos de Fe pueden actuar como fotocatalizadores (ver Figura 10, caso 3) (Saleh *et al.*, 2019; Pouran *et al.*, 2014; He *et al.*, 2016), es decir, que pueden absorber fotones, lo cual genera la emisión de un electrón (e<sup>-</sup>) que originalmente se encuentra en la banda de valencia y es foto emitido hacia la banda de conducción, dejando un espacio vacante (hueco, h<sup>+</sup>) en la banda de valencia. El electrón emitido hacia la capa de conducción puede regresar o reincorporarse al hueco generado en la capa de valencia (h<sup>+</sup>), a este comportamiento se le conoce como efecto de recombinación del par electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). El efecto de recombinación será menor si el e<sup>-</sup> emitido es absorbido por alguna especie en la superficie del semiconductor o por la ocurrencia de algún fenómeno que permita retrasar su reincorporación (Arcanjo *et al.*, 2018).

La energía necesaria para la emisión de un electrón de la capa de valencia, es proporcional al valor de la energía de activación de cada material semiconductor (bandgap en inglés), el cual es la diferencia energética entre la banda de conducción y la banda de valencia del material.

Los h<sup>+</sup> generados oxidan al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y favorecen la producción de radicales HO<sub>2</sub>• al donar un e<sup>-</sup> al catalizador de acuerdo con la ecuación (73), lo mismo ocurre con el H<sub>2</sub>O, lo cual favorece la producción de radicales HO• de acuerdo con la ecuación (74).



Por otro lado, los  $e^-$  reducen al  $H_2O_2$  para generar radicales  $HO^{\bullet}$  según la ecuación (75), o bien, el  $O_2$  disuelto también actúa como una molécula aceptora y genera el anión superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), como lo muestra la ecuación (76):



En la reacción de FH, el uso de soportes sólidos que contienen hierro ayuda a mejorar el proceso; no obstante, los materiales utilizados deben ser químicamente estables en el entorno de reacción para evitar la lixiviación de iones de hierro u otros metales a pH bajo. El uso de catalizadores sólidos que contienen altos niveles de hierro u óxidos de hierro pueden superar esta desventaja. En el proceso de foto-Fenton, la irradiación por luz visible o UV produce más radicales  $HO^{\bullet}$  (comparado contra un proceso Fenton heterogéneo sin luz) y aumenta la tasa de degradación de los contaminantes orgánicos (Ameta *et al.*, 2018); además, el uso de luz solar natural en lugar de lámparas simuladoras de luz solar o luz ultravioleta reduce los costos y aumenta la sostenibilidad.

### 1.6.2 CATALIZADORES UTILIZADOS EN EL PROCESO FENTON HETEROGÉNEO

Los catalizadores heterogéneos utilizados en los procesos Fenton tienen actividad catalítica a pH neutro, aunque en general operan en un amplio rango de pH (3-10) y mantienen una alta eficiencia después de numerosos ciclos de reacción (hasta 10 ciclos) (Boruah *et al.*, 2017). Sin embargo, estos catalizadores tienen desventajas técnicas y económicas que limitan su aplicación práctica:

1. La presión y la temperatura se deben aumentar o se debe usar luz UV para obtener una velocidad de reacción similar o superior al proceso clásico de Fenton.
2. Los costos asociados con la síntesis de los materiales limitan su disponibilidad comercial.

El uso de la luz solar puede contrarrestar la primera desventaja; mientras que emplear materiales naturales como minerales de hierro o subproductos industriales ricos en hierro, puede ser la solución a la segunda.

Básicamente existen tres grupos de catalizadores heterogéneos para procesos tipo Fenton (Solís-López *et al.*, 2014):

1. Catalizadores sintéticos.  
Por ejemplo: óxidos de hierro con o sin soporte (Fe/montmorillonita, Fe/zeolita, Fe/cuarzo, Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
2. Catalizadores naturales.  
Por ejemplo: goethita, magnetita, ferrihidrita y arcillas como bentonita y saponitas.
3. Desechos industriales.  
Por ejemplo: escorias metalúrgicas y cenizas.

Algunos ejemplos de materiales que han sido reportados en su uso como catalizadores para procesos Fenton Heterogéneo se dan a conocer a continuación (Tabla 20).

**Tabla 20.** Catalizadores utilizados en procesos Fenton Heterogéneo (He *et al.*, 2016)

Material base	Ejemplo
Hierro cero Valente	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polvo de Fe</li> <li>• Fe<sup>0</sup></li> <li>• Nanopartículas de Fe<sup>0</sup>.</li> </ul>
Minerales e hidróxidos de hierro	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)</li> <li>• Goethita (α-FeOOH)</li> <li>• Hidróxido de Fe</li> <li>• Pirita (FeS<sub>2</sub>)</li> <li>• FeS</li> <li>• Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.</li> </ul>
Materiales multi metálicos a base de hierro	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BiFeO<sub>3</sub></li> <li>• Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub></li> <li>• Nb-goethita sustituida</li> <li>• CuFeZSM-5</li> <li>• Fe/M-MnO<sub>2</sub></li> <li>• Marmatita</li> <li>• Vanadio natural- magnetita de titanio.</li> </ul>
Materiales a base de carbono como soporte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fe/carbón activado</li> <li>• Hierro soportado con carbón mesoporoso</li> <li>• Material carbonoso meso celular cargado de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MSU-F-C)</li> <li>• Hierro dopado con aerogel de carbono</li> <li>• Hierro impregnado de aerogel de carbono</li> <li>• Óxido de grafeno reducido recubierto con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.</li> </ul>
Materiales a base de silicato como soporte:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuarzo/magnetita</li> <li>• Cuarzo/hierro amorfo (III)</li> <li>• Cuarzo/maghemita</li> <li>• Cuarzo/goethita</li> <li>• Nanopartículas de óxido de hierro inmovilizado en sílice mesoporosa recubierta de alúmina (FeAlSi)</li> <li>• Fe-zeolita</li> <li>• Arcilla de saponita impregnado con acetilacetato de Fe (II)</li> <li>• γ-FeOOH sobre un soporte de grano de ladrillo</li> <li>• Fe-arcilla natural.</li> </ul>

### 1.6.2.1 ESCORIA DE COBRE COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO

La escoria es el residuo solidificado o fundido de los procesos industriales de alta temperatura. El término incluye la fracción no combustible restante de la incineración

de residuos (Biswas y Satapathy, 2010) y los biocombustibles sólidos (Wang *et al.*, 2011). Se compone de óxidos de distintos metales (Fe, Cu, Si, Al, Mg, Ni, etc.), residuos de los procesos de vertido, carga de metal y fundido en horno. Varios óxidos de hierro, tales como magnetita ( $\alpha\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita (FeOOH), maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Mercado-Borrayo *et al.*, 2013) pueden detectarse en diferentes cantidades en la escoria. Los óxidos de Fe tienen propiedades ópticas y una superficie específica adecuada para usarse como fotocatalizadores en la reacción FH (Usman *et al.*, 2018; Thomas *et al.*, 2021). El uso de desperdicios de óxido de hierro, como el caso de las escorias metálicas, es económicamente viable cuando se usa como catalizador en reacciones heterogéneas de tipo Fenton. Asimismo, el uso de la escoria como catalizador se genera como respuesta a la gestión ambiental y los problemas de eliminación de estos desechos debido a los grandes volúmenes producidos (Solís-López *et al.*, 2014).

Por cada tonelada de metal producido se generan de 2.2 a 3 toneladas de escoria (Behnood *et al.*, 2015), con una producción anual mundial estimada en 68 Mt (Sharma y Khan, 2017). Aunque a veces se clasifican las escorias como un residuo peligroso (Sarfo *et al.*, 2017), las pruebas de lixiviación no muestran liberación de metales pesados (Shanmuganathan *et al.*, 2008; Alter, 2005). Respecto a la composición química de la escoria de Cu (ECu), se ha demostrado que está conformada primordialmente por óxidos de hierro y de sílice, con bajas cantidades de Al, Ti, Ca, Mg y trazas de Cu, Cr, Co, Zn y otros; tal como se muestra en la Tabla 21.

**Tabla 21.** Composición química de la ECu (García-Estrada *et al.*, 2020)

Compuesto	% peso
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.26 ± 2.56
SiO <sub>2</sub>	26.34 ± 1.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2 ± 0.51
SO <sub>3</sub>	1.33 ± 0.16
K <sub>2</sub> O	1.15 ± 0.03
CaO	0.46 ± 0.02
TiO <sub>2</sub>	0.31 ± 0.03
Na <sub>2</sub> O	0.28 ± 0.04
MgO	0.3 ± 0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09 ± 0.01
MnO	0.05 ± 0.01

Arzate-Salgado *et al.* (2016) determinaron la energía de activación de la ECu, obteniendo un valor de 2.20 eV; para tal efecto los autores recurrieron al método gráfico de Tauc. Dicho valor es menor a los valores reportados para TiO<sub>2</sub> (3.2 eV) que absorbe sólo energía de luz ultravioleta. Por tal motivo, la ECu se puede foto activar a

longitudes de onda 496 nm, dando como resultado una mejor utilización del espectro visible de la luz solar, que representa el 46% de la energía total del sol (Casbeer *et al.*, 2012).

### 1.6.3 APLICACIÓN DEL PROCESO FFH

Los procesos FH han sido evaluados en la remoción de colorantes textiles, empleando una amplia variedad de catalizadores; en su mayoría se reporta el uso de óxidos y escorias de Fe, como puede observarse en la siguiente tabla.

**Tabla 22.** Aplicación de sistemas Fenton Heterogéneo para la remoción de colorantes textiles

Colorante	Catalizador (dosis)	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH	Radiación	Eficiencia	Tiempo (min)	Referencia
Naranja ácido 7	Óxido de grafeno/ Óxido de Fe (0.2 g/L)	68	3	Sin luz	98%	180	Zubir <i>et al.</i> , 2014
Naranja ácido 8	Óxido de grafeno/ Óxido de Fe (0.2 g/L)	748	3	Sin luz	100%	40	Zubir <i>et al.</i> , 2014
Negro reactivo 5	Escoria de Fe (0.2 g/L)	272	3	Sin luz	94%	180	Nasuha <i>et al.</i> , 2016
ET sintético	Oxido de Fe/ Cu (10 mg/L)	5100	3	Lámpara UV	85%	NR	Sreeja y Sosamony, 2016
Azul de metileno	Escoria de Fe (1 g/L)	680	3	Lámpara luz Vis.	94%	180	Nasuha <i>et al.</i> , 2017
Azul ácido 185	Magnetita (1.5 g/L)	510	3	Sin luz	73.90%	80	Acisli <i>et al.</i> , 2017
Azul ácido 29	Escoria de Fe (0.1 g/L)	136	3	Lámpara luz Vis.	98%	180	Nasuha <i>et al.</i> , 2017
Naranja de metilo	Fe/SBA-15 (0.05 g)	340	3	Solar natural	89%	240	Arroyo-Gómez <i>et al.</i> , 2020
Azul de metileno	Carbón recubierto con Fe (0.4 g)	3390	6.4	Sin luz	97.77%	60	Wang <i>et al.</i> , 2020
ET sintético	Perlas de quitosano/ Fe (2 g)	400	8.3	Lámpara de Hg	91.92%	105	Dalari <i>et al.</i> , 2020

ET: Efluente textil; NR: No reportado

Por otra parte, el sistema ECu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se ha aplicado con éxito en la eliminación de compuestos orgánicos como analgésicos (Van *et al.*, 2020), antibióticos (Sun *et al.*, 2021), pesticidas (Cheng *et al.*, 2017) y colorantes (Nasuha *et al.*, 2021; Van *et al.*, 2019; Nguyen *et al.*, 2021). Además, este sistema se ha combinado con luz UV (proceso FFH) para la degradación de fenol (Huanosta-Gutiérrez *et al.*, 2012), contaminantes emergentes como el diclofenaco (Arzate-Salgado *et al.*, 2016) y pesticidas como el

tiabendazol (García-Estrada *et al.*, 2020). El sistema de ECu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se ha aplicado con éxito en la eliminación de compuestos orgánicos como analgésicos (Van *et al.*, 2020), antibióticos (Sun *et al.*, 2021), pesticidas (Cheng *et al.*, 2017) y colorantes (Nasuha *et al.*, 2017; Van *et al.*, 2019; Nguyen *et al.*, 2021). Además, este sistema se ha combinado con luz UV (proceso FFH) para la degradación de fenol (Huanosta-Gutiérrez *et al.*, 2012), contaminantes emergentes como el diclofenaco (Arzate-Salgado *et al.*, 2016) y pesticidas como el tiabendazol (García-Estrada *et al.*, 2020).

Nasuha *et al.* (2017) trabajaron con escoria en un proceso FFH de luz visible para la degradación de azul de metileno y azul ácido 29, obteniendo eficiencias superiores al 94% operando a pH 3. La escoria fue modificada con NaOH, secada y calcinada a 400 °C antes de su uso. Por otro lado, Van *et al.* (2019) trabajaron con escorias de hierro para evaluar la eliminación del colorante rojo reactivo 24 en un proceso Fenton heterogéneo a pH 3, obteniendo una decoloración del 100% y una mineralización del 74%. Nguyen *et al.* (2021) utilizaron escoria enriquecida con Fe para la eliminación de rodamina B obteniendo una eficiencia de decoloración y mineralización del 98% y 83% respectivamente cuando se operó a pH 3. Finalmente, Nasuha *et al.* (2021) utilizaron escoria activada con ácido sulfúrico para evaluar la degradación de azul de metileno y azul ácido 29 en un proceso de Fenton, obteniendo eliminaciones superiores al 82% mediante la adición de calor (30 °C).

Hasta la fecha, no existe reporte alguno del uso del sistema FFH (ECu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Luz solar) para el tratamiento de un efluente textil real. Tampoco se ha identificado el proceso del sistema que contribuye en mayor proporción al tratamiento de este tipo de aguas. Además, los estudios se han realizado utilizando agua sintética, con un pretratamiento químico en el catalizador y en pH ácido.

## 1.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Gutiérrez Pulido y Vara Salazar (2008) definen el diseño de experimentos como la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, por medio de pruebas planeadas adecuadamente. Consiste en planear y realizar un conjunto de experimentos con el objetivo de generar datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas por el experimentador sobre determinada situación.

Los conceptos fundamentales a tener en cuenta al hablar de diseño de experimentos se enlistan en la Tabla 23.

**Tabla 23.** Conceptos fundamentales del diseño de experimentos  
(Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008)

Concepto: Definición
<p><b>Experimento:</b> Cambio en las condiciones de operación de un sistema o proceso, que se hace con el objetivo de medir el efecto del cambio sobre una o varias propiedades del producto o resultado.</p> <p><b>Unidad experimental:</b> Pieza(s) o muestra(s) que se utiliza(n) para generar un valor que sea representativo del resultado del experimento o prueba.</p> <p><b>Variable(s) de respuesta:</b> A través de esta(s) variable(s) se conoce el efecto o los resultados de cada prueba experimental.</p> <p><b>Factores controlables:</b> Son variables de proceso o características experimentales que se pueden fijar en un nivel dado.</p> <p><b>Factores no controlables o de ruido:</b> Son variables o características de materiales y métodos que no se pueden controlar durante el experimento o la operación normal del proceso.</p> <p><b>Factores estudiados:</b> Son las variables que se investigan en el experimento, respecto de cómo influyen o afectan a la(s) variable(s) de respuesta.</p> <p><b>Niveles:</b> Los diferentes valores que se asignan a cada factor estudiado en un diseño experimental.</p> <p><b>Tratamiento o punto de diseño:</b> Una combinación de niveles de todos los factores estudiados.</p> <p><b>Error aleatorio:</b> La variabilidad observada que no se puede explicar por los factores estudiados; resulta del efecto de los factores no estudiados y del error experimental.</p> <p><b>Error experimental:</b> Es un componente del error aleatorio que refleja los errores del experimentador en la planeación y ejecución del experimento.</p> <p><b>Matriz de diseño:</b> El arreglo formado por los diferentes tratamientos que serán corridos, incluyendo las repeticiones.</p> <p><b>Aleatorización:</b> Consiste en hacer corridas experimentales en orden aleatorio (al azar); este principio aumenta la posibilidad de que el supuesto de independencia de los errores se cumpla.</p> <p><b>Repetición:</b> Correr más de una vez un tratamiento o combinación de factores.</p> <p><b>Análisis de varianza (ANOVA):</b> Es la técnica central en el análisis de datos experimentales. La idea general de esta técnica es separar la variación total, en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento</p>

### 1.7.1 ETAPAS EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En términos generales, para llevar a cabo un diseño de experimentos de forma adecuada, deben tomarse en cuenta cinco etapas:

1. Planeación: Entender, delimitar el problema u objeto de estudio y seleccionar variables de respuesta y factores. Concluye con la especificación de los tratamientos a realizar y con la organización del trabajo experimental;
2. Realización del experimento: Seguir al pie de la letra el plan previsto en la etapa anterior;
3. Análisis: En esta etapa no se debe perder de vista que los resultados experimentales son observaciones muestrales, no poblacionales. Por ello, se debe recurrir a métodos estadísticos inferenciales para ver si las diferencias o efectos muestrales (experimentales) son lo suficientemente grandes para que garanticen diferencias poblacionales (o a nivel proceso). La técnica estadística central en el análisis de los experimentos es el llamado análisis de varianza ANOVA (acrónimo en inglés);

4. Interpretación: Aquí, con el respaldo del análisis estadístico formal, se debe analizar con detalle lo que ha pasado en el experimento, desde contrastar las conjeturas iniciales con los resultados del experimento, hasta observar los nuevos aprendizajes que sobre el proceso se lograron, verificar supuestos y elegir el tratamiento ganador, siempre con apoyo de las pruebas estadísticas;
5. Control y conclusiones: Para concluir el estudio experimental se recomienda decidir qué medidas implementar para generalizar el resultado del estudio y para garantizar que las mejoras se mantengan.

### **1.7.2 DISEÑOS FACTORIALES**

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. Los factores pueden ser cualitativos (sus niveles toman valores discretos o de tipo nominal. Ejemplos: máquinas, lotes, marcas, etc.) o cuantitativos (sus niveles de prueba pueden tomar cualquier valor dentro de cierto intervalo; la escala es continua, por ejemplo: temperatura, velocidad, presión, etc.). El efecto de un factor se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor.

Algunas ventajas de los diseños factoriales son (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008):

1. Permiten estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores.
2. Son diseños que se pueden aumentar para formar diseños compuestos en caso de que se requiera una exploración más completa.
3. Se pueden correr fracciones de diseños factoriales, las cuales son de suma utilidad en las primeras etapas de una investigación que involucra a muchos factores, cuando interesa descartar de manera económica los que no son importantes, antes de hacer un estudio más detallado con los factores que sí son importantes.
4. Pueden utilizarse en combinación con diseños de bloques en situaciones en las que no puede correrse todo el diseño factorial bajo las mismas condiciones.
5. La interpretación y el cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se puede hacer con aritmética elemental, en particular cuando cada factor se prueba en dos niveles.

### **1.7.3 DISEÑOS FACTORIALES $2^k$**

En este tipo de diseños se consideran  $k$  factores con dos niveles cada uno, y tiene  $2^k$  tratamientos o puntos de diseño. Los diseños factoriales  $2^k$  completos son útiles principalmente cuando el número de factores a estudiar está entre dos y cinco ( $2 \leq k \leq 5$ ), rango en el cual su tamaño se encuentra entre cuatro y 32 tratamientos; esta

cantidad es manejable en muchas situaciones experimentales. Si el número de factores es mayor que cinco se recomienda utilizar un factorial fraccionado  $2^{k-p}$  (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008).

Cuando en un diseño factorial  $2^k$ , los  $k$  factores admiten un nivel de prueba intermedio, es recomendable implementar un tratamiento adicional conformado por la combinación del nivel intermedio o medio de cada factor. A esta combinación se le conoce como punto central. Hay dos razones por las que es deseable correr el punto central con cierto número de réplicas: la primera es obtener grados de libertad adicionales para el error en la tabla de ANOVA, sin perjudicar el balance en la estimación ni los efectos de interés; la segunda razón, dirigida a factores cuantitativos, es que las repeticiones al centro permiten detectar la posible presencia de curvatura en al menos uno de los factores objeto de estudio.

#### **1.7.4 DISEÑOS FACTORIALES FRACCIONADOS $2^{k-p}$**

Los diseños factoriales fraccionados  $2^{k-p}$  son aquellos diseños en los que se elige adecuadamente una parte o fracción de los tratamientos de un factorial completo, con la intención de estudiar el efecto de los factores utilizando menos corridas experimentales. Mientras más grande es el valor de  $k$ , el diseño admite un grado de fraccionamiento mayor (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008).

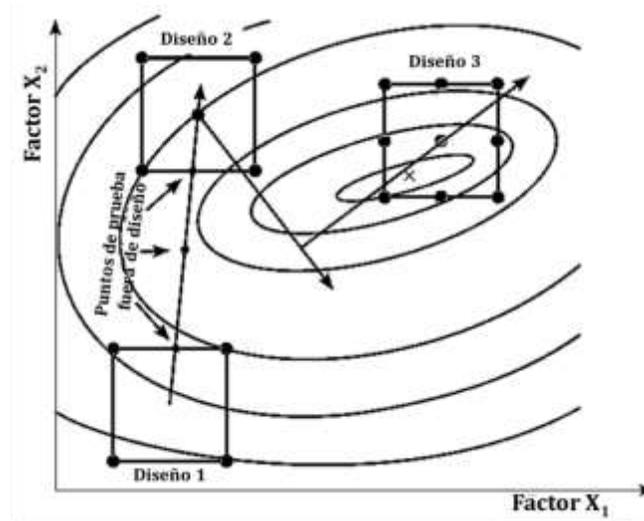
Cabe aclarar que al correr solamente una fracción del diseño factorial completo, inevitablemente ocurren dos hechos:

1. Se pierde información, ya que habrá efectos que no podrán estimarse y se tienen menos grados de libertad disponibles para el error. Los efectos que se pierden se espera que sean, en la medida de lo posible, interacciones de alto orden, las cuales se pueden ignorar de antemano con bajo riesgo.
2. Los efectos que sí se pueden estimar tienen al menos un alias. El que un efecto sea alias de otro significa que en realidad son el mismo efecto con nombres distintos, y al estimar a uno de ellos al mismo tiempo se estima el otro, de manera que no se pueden separar. Cuando el experimentador elige una fracción en la que dos efectos potencialmente importantes son alias, debe contar de antemano con una estrategia de interpretación del efecto estimado.

### 1.7.5 OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CON METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR)

Existen experimentos con los que no se obtienen las respuestas buscadas o el nivel de mejoras logrado no es suficiente, por lo que es necesario experimentar de manera secuencial hasta encontrar el nivel de mejora deseado. En este caso, después de una primera etapa experimental, quizá sea necesario desplazar la región experimental (moverse de lugar) en una dirección adecuada, o bien, explorar en forma más detallada la región experimental inicial (ver Figura 11). Lo anterior es posible llevarlo a cabo mediante la llamada metodología de superficie de respuesta (MSR).

La MSR es la estrategia experimental y de análisis que permite resolver el problema de encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso, es decir, aquellas que dan por resultado “valores óptimos” de una o varias características de calidad del producto.



**Figura 11.** Visión gráfica de la metodología de superficie de respuesta (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008)

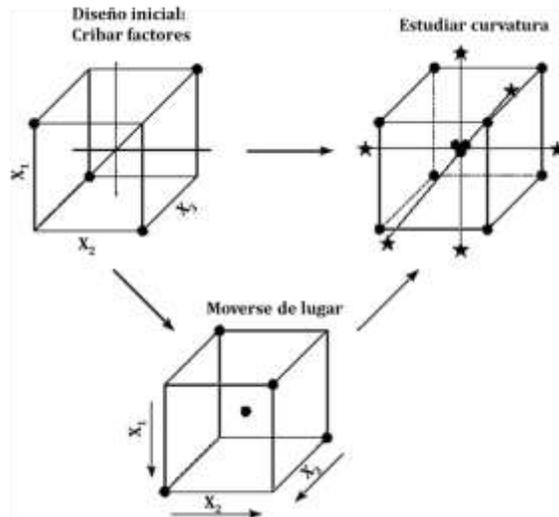
Por otro lado, la región experimental es el espacio delimitado por los rangos de experimentación utilizados con cada factor. La región de operabilidad está delimitada por el conjunto de puntos o condiciones donde el equipo o proceso puede ser operado.

Los diseños factoriales arrojan el mejor tratamiento, que es la mejor combinación de niveles de los factores en el intervalo de estudio. En cambio, el punto óptimo implica que es la mejor combinación posible en toda la región de operabilidad.

Las etapas que conforman la MSR son (Figura 12):

1. Cribado: la optimización de un proceso se inicia con esta etapa cuando tiene muchos factores (más de 6 u 8) que influyen en la variable de interés;

2. Búsqueda de primer orden: esta etapa se aplica cuando se tienen pocos factores ( $k \leq 5$ ), y se sabe que éstos influyen en la variable de respuesta. En esta etapa se corre un diseño de primer orden que permite caracterizar en forma preliminar el tipo de superficie de respuesta y detectar la presencia de curvatura;
3. Búsqueda de segundo orden: en el momento en que se detecta la presencia de curvatura, o bien, que la superficie es más complicada que un hiperplano, se corre o se completa un diseño de segundo orden para caracterizar mejor la superficie y modelar la curvatura. Con el modelo ajustado se determinan las condiciones óptimas de operación del proceso.

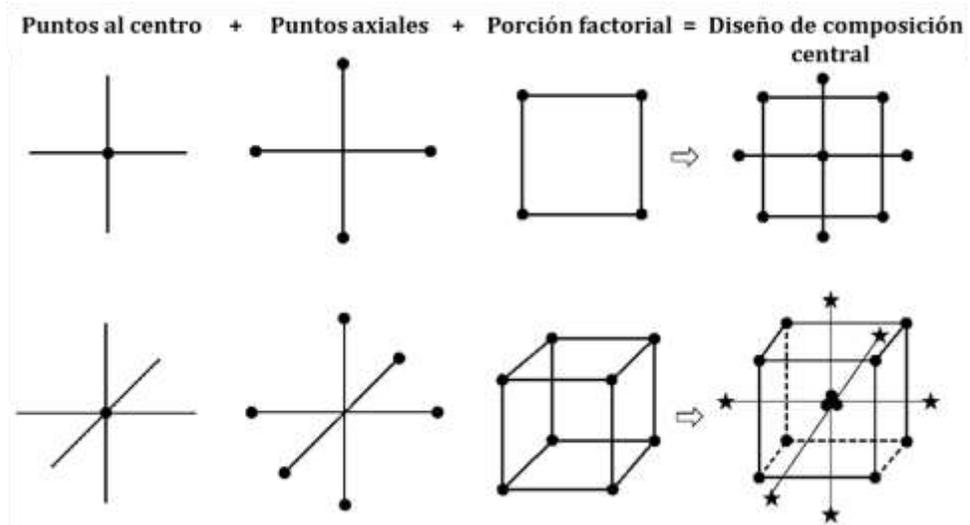


**Figura 12.** Etapas básicas en la metodología de superficie de respuesta (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008)

### 1.7.6 DISEÑO CENTRAL COMPUESTO (DCC)

El DCC es el diseño más utilizado en la etapa de búsqueda de segundo orden debido a su gran flexibilidad. Además, puede construirse a partir de un diseño factorial completo  $2^k$  o fraccionado  $2^{k-p}$ , agregando puntos sobre los ejes y al centro. Se compone de tres tipos de puntos:

1. Una réplica de un diseño factorial en dos niveles. A esta parte del DCC se le llama porción factorial.
2.  $n_0$  puntos o repeticiones al centro del diseño, con  $n_0 \geq 1$ .
3. Dos puntos sobre cada eje a una distancia equidistante del origen. Estos puntos se llaman porción axial o puntos axiales. La manera en que se ensamblan y el DCC resultante se muestran en la Figura 13, para los casos de dos y tres factores. El cálculo de estos puntos está dado por  $\alpha = \sqrt[k]{F}$  donde  $F$  es el número de corridas en la porción factorial del diseño (no contando los puntos al centro).



**Figura 13.** Representación y construcción de los DCC para 2 y 3 factores (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008)

# CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

## 2.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental desarrollada para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo. En la Figura 14 se muestra un esquema general de la secuencia de etapas realizadas, las cuales se irán describiendo en los siguientes apartados.

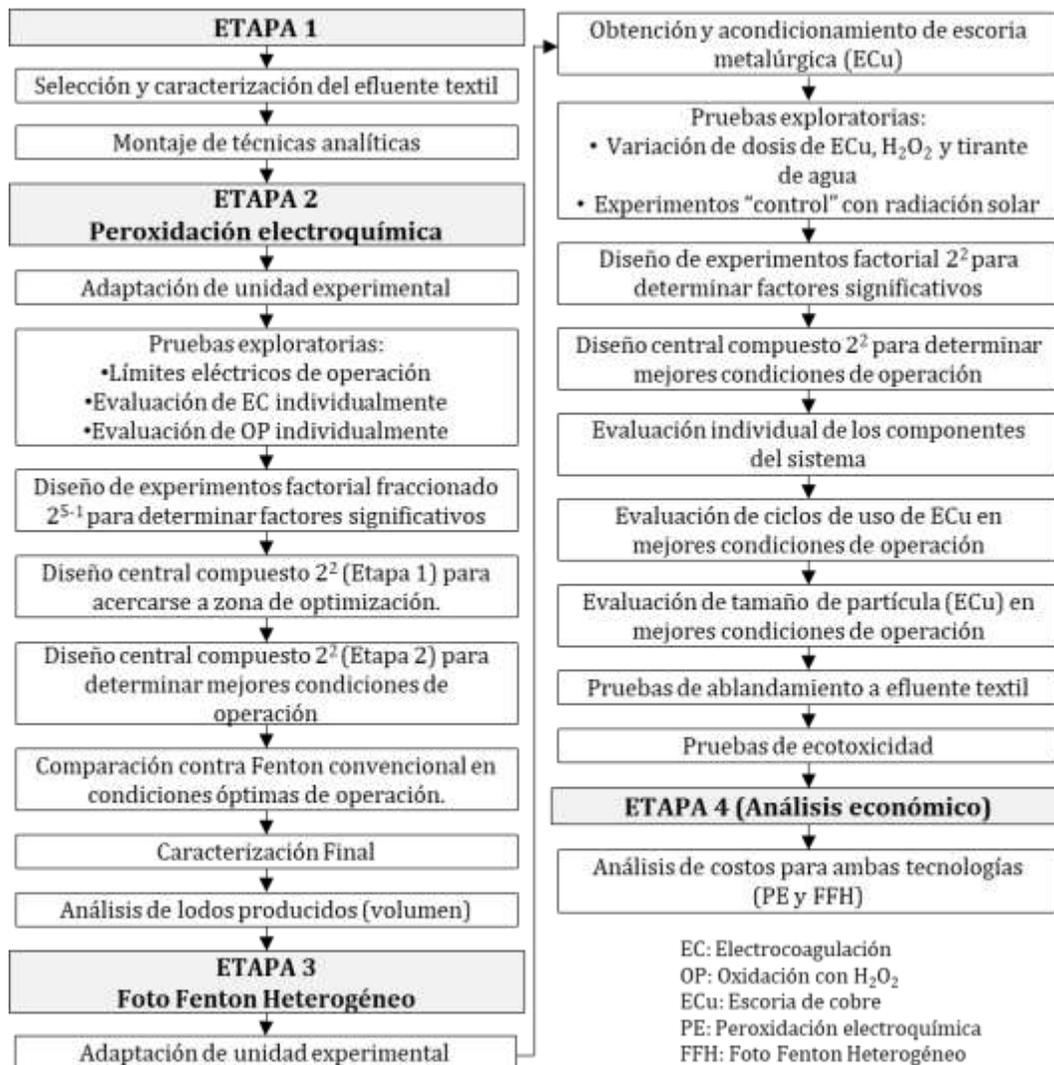


Figura 14. Diagrama general de la metodología experimental

## 2.2 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE TEXTIL

Para fines de este estudio se seleccionó un efluente proveniente de una industria textil mexicana ubicada en el estado de Puebla, cuyos procesos incluyen: hilatura, urdido, engomado, tejido y acabado; así como ventas y distribución de productos textiles.

Se recolectaron dos lotes de agua de 1000 L cada uno: el primero (color visible: verde intenso) se utilizó para evaluar las tecnologías de peroxidación electroquímica (PE) y electrocoagulación (EC); mientras que el segundo (color visible: rojo vino) fue usado en la evaluación del proceso foto-Fenton heterogéneo (FFH). Ambos lotes fueron almacenados y periódicamente se realizaban verificaciones para comprobar que el agua no sufriera cambios drásticos en su composición.

Las caracterizaciones del agua cruda y tratada se llevaron a cabo conforme a los procedimientos analíticos descritos en la Tabla 24.

**Tabla 24.** Parámetros fisicoquímicos, técnicas y equipos utilizados en caracterización del agua de estudio.

Parámetro	Técnica	Equipo de medición
pH	NMX-AA-008-SCFI-2016	Medidor de pH y conductividad portátil HACH modelo HQ40D
Conductividad eléctrica	NMX-AA-093-SCFI-2018	Medidor de pH y conductividad portátil HACH modelo HQ40D
Sólidos totales, suspendidos y disueltos y sólidos volátiles (suspendidos, disueltos y totales)	Método gravimétrico basado en la NMX-AA-034-SCFI-2015	Horno de secado marca SHEL LAB, modelo 1350GX Mufla marca THERMOLYNE, modelo FB1415M
Color aparente Color verdadero	Método estándar APHA de platino-cobalto 2120C	Espectrofotómetro HACH DR 2800
Absorbancia UV-Vis	Barrido 200-800 nm	Espectrofotómetro Agilent Cary 60
Turbiedad	Método USEPA 180.1	Turbidímetro portátil 2100Q HACH
Sulfato	Método SulfaVer 4 HACH 8051	Espectrofotómetro HACH DR 2800
Nitrato	Método de reducción de Cadmio HACH 8039	Espectrofotómetro HACH DR 2800
Nitrito	Método de diazotización HACH 8507	Espectrofotómetro HACH DR 2800
Alcalinidad Total, del hidróxido, del carbonato y del bicarbonato	Método de fenolftaleína y total usando ácido sulfúrico HACH 8203	Titulador digital HACH
Dureza total	Método de titulación HACH 8213	Titulador digital HACH
Dureza de calcio	Método de titulación HACH 8204	Titulador digital HACH
Demanda química de oxígeno	Método de digestión HACH 8000	Espectrofotómetro HACH DR 2800
Demanda biológica de oxígeno	NMX-AA-028-SCFI-2001	Medidor de oxígeno disuelto HANNA HI98194
Carbón orgánico total y disuelto	IMTA-CAQA06-14	Medidor TOC-L CHIMADZU
Hierro total	Método FerroVer HACH 8008	Espectrofotómetro HACH DR 2800

Todos los reactivos utilizados en las determinaciones fueron de grado analítico, marca(s) (Baker y/o Meyer) y las soluciones se prepararon con agua ultrapura (Grado HPLC, marca Honeywell). Antes de realizar los análisis las muestras se filtraron al vacío a través de membranas marca PALL, con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ .

## 2.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS COMPLEMENTARIOS

### 2.3.1 CONCENTRACIÓN DE $\text{H}_2\text{O}_2$

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se determinó mediante el método iodométrico, especificado en la norma NMX-AA-100-1987. De acuerdo con este método, es necesario preparar una solución madre con una concentración teórica de 600 mg/L; para tal efecto, se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%. De esta solución se tomó una alícuota de 20 mL, a la cual se le adicionaron 0.2 g de KI, 0.2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0.1 g de molibdato de amonio. Todo esto se mezcló en un matraz Erlenmeyer. La concentración de la solución obtenida se valoró mediante titulación; para esto fueron requeridas dos soluciones adicionales: tiosulfato de sodio 0.1 N y almidón indicador. Los procedimientos para su elaboración se describen a continuación.

- Tiosulfato de sodio 0.1N: disolver 25 g de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y aforar a 1 L con agua desionizada. Valorar con una solución de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0.1 N para conocer su concentración real por el siguiente método:

Disolver 4.9 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y aforar con agua a 1 L. En 80 mL de agua añadir, agitando constantemente, 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, 10 mL de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y 1 g de KI. Mantener durante 6 minutos en la obscuridad y titular con el tiosulfato de sodio hasta un amarillo paja; añadir 1 mL de indicador de almidón y continuar la titulación hasta el vire de azul a verde. Calcular la normalidad real con la siguiente fórmula:

$$\text{Normalidad } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{1}{\text{mL } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ consumidos}} \quad (77)$$

- Almidón como indicador: pesar 5 g de almidón, adicionar una pequeña cantidad de agua fría y triturar en el mortero hasta obtener una pasta suave. Poner en un matraz de 1 L con agua destilada hirviendo, agitar y dejar que sedimente durante toda la noche. Se utiliza el sobrenadante. Conservar con 1.25 g de ácido salicílico o 4 g de cloruro de zinc.

Al agregar la solución de tiosulfato de sodio a la muestra a valorar, se observa un vire de café a amarillo pálido. De acuerdo con el procedimiento, en el momento del vire se

debe adicionar 1 mL del indicador de almidón; la mezcla toma una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparece.

La concentración de  $H_2O_2$  se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$[H_2O_2] \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{VT * PM_{H_2O_2}}{VM * 2} \quad (78)$$

Donde:

VT: Volumen total gastado de solución titulante (mL)

$PM_{H_2O_2}$ : Peso molecular del  $H_2O_2$  (34 g/mol)

VM: Volumen total de muestra a valorar (mL)

### 2.3.2 MEDICIÓN DE IRRADIANCIA SOLAR

No se tuvo acceso a un radiómetro y a falta de un mejor equipo, para medir la irradiancia solar en el proceso FFH se utilizó un luxómetro digital marca Steren, modelo HER-410, con un rango de medición de 0-50000 lux y una precisión de  $\pm 5\%$ .

El lux es la unidad derivada del Sistema Internacional de Unidades para la iluminancia o nivel de iluminación que equivale a la iluminación de una superficie que recibe normal y uniformemente un flujo luminoso de un lumen por metro cuadrado. Por su parte, la irradiancia se utiliza para definir la constante solar, cantidad de energía que llega a la atmósfera superior de la Tierra por unidad de superficie y tiempo. Su valor se reporta en  $W/m^2$  según la Organización Mundial de Meteorología (WMO de sus siglas en inglés).

Para el cálculo de la irradiancia ( $W/m^2$ ) a partir de la iluminancia (lux) se utilizó la siguiente ecuación (Ryer, 1998):

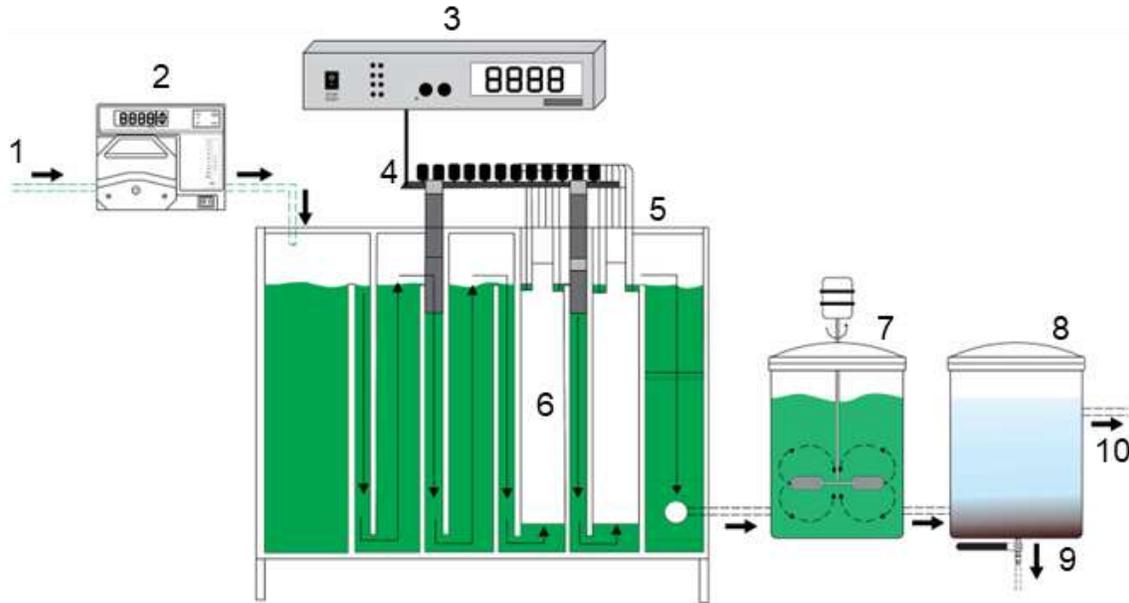
$$1 \frac{W}{m^2} = 683 \text{ lux} \quad (79)$$

## 2.4 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PE

### 2.4.1 UNIDAD EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de las pruebas electroquímicas se utilizó un reactor elaborado con acrílico (Figura 15), dividido en dos módulos en serie (entiéndase como módulo a la cavidad individual destinada a albergar cada arreglo de electrodos). Dentro de cada módulo se colocaron dos soportes de plástico PLA (ácido poliláctico), con capacidad para fijar hasta 6 electrodos de sacrificio en acero al carbón 1018 (área total anódica de  $0.15 m^2$ ), y una separación de 3 mm. Todos los electrodos tenían dimensiones de 21 cm x 14.2 cm x 0.2 cm (largo, ancho y grosor respectivamente). Estos se conectaron entre

sí, mediante un par de barras de solera de cobre y usando un arreglo monopolar. El volumen efectivo de reacción (considerando únicamente la zona con placas) era de 4 L; mientras que el volumen total del reactor era de 7 L.



**Figura 15.** Reactor electroquímico utilizado para evaluar la PE. (1) Entrada de agua cruda; (2) Bomba peristáltica; (3) Fuente de poder; (4) Barra de cobre; (5) Conexiones eléctricas; (6) Soportes de plástico PLA; (7) Floculador; (8) Clarificador; (9) Separación de lodos y (10) Salida de agua tratada.

El sistema experimental se complementó con una fuente de poder marca SORENSEN, modelo DCS20-150E, con capacidad máxima de operación de 150 A y 20 V, cuya función fue suministrar la corriente eléctrica requerida de forma constante. También incluyó una bomba peristáltica marca Masterflex, modelo 77601-10, la cual se empleó para alimentar al reactor con el agua de la industria textil.

El agua a la salida del reactor se recolectó y se llevó al equipo de pruebas de jarras para flocular durante 21 minutos distribuidos en periodos de 7, cada uno de ellos a diferentes gradientes de velocidad (60, 40 y 20 s<sup>-1</sup>). Una vez finalizada la floculación, se dejó sedimentar la muestra durante 30 min, antes de medir los parámetros de control en el agua clarificada.

## 2.4.2 PRUEBAS EXPLORATORIAS

### 2.4.2.1 OBTENCIÓN DE LOS LÍMITES ELÉCTRICOS DE OPERACIÓN

La dosis de hierro a suministrar por medio de la EC está condicionada a la intensidad de corriente aplicada y el caudal de trabajo, tal como lo enuncia la Ley de Faraday [ecuación (15)]. Sin embargo, existen otros parámetros que influyen en la producción del hierro como, por ejemplo, la densidad de corriente. Cuando la densidad de corriente excede ciertos límites, existe el riesgo de que los electrodos sufran una pasivación (formación de una película en la superficie de los electrodos que dificulta el paso de la corriente eléctrica). Con la finalidad de evitar este problema se realizaron varias pruebas exploratorias, las cuales consistieron en determinar el límite máximo de densidad de corriente que era posible aplicar al sistema sin que se observara el fenómeno de pasivación en los electrodos. Para dichas pruebas se utilizó el agua residual textil.

El proceso de EC se operó en flujo continuo, utilizando un caudal de 0.8 L/min. Se aplicaron los valores de intensidad de corriente eléctrica mostrados en la Tabla 25, en intervalos de 20 min (tiempo necesario para que se estabilice el sistema), y se observó cualquier aumento de voltaje en la fuente de poder (lo cual indicaría pasivación). Es preciso mencionar que el espectro de corriente eléctrica aplicado se encuentra en función de la capacidad máxima de operación de la fuente de poder utilizada (50 A).

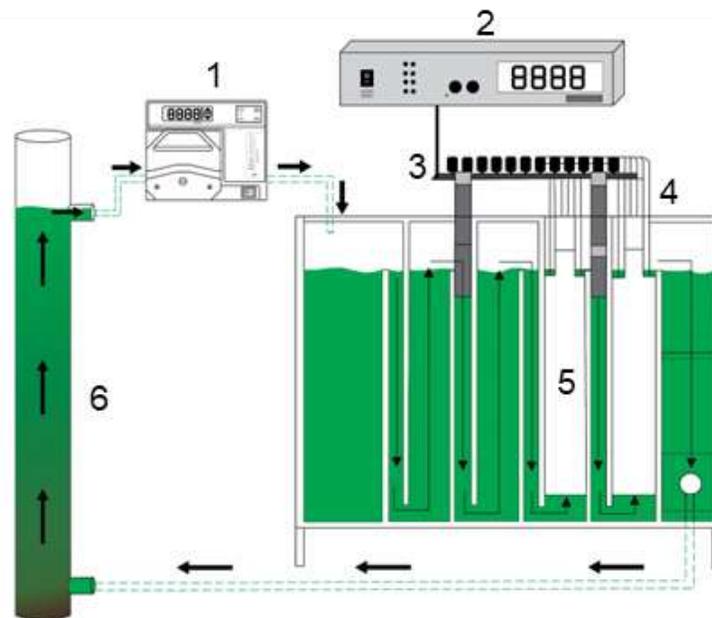
**Tabla 25.** Intensidad de corriente eléctrica aplicada (I), valores correspondientes de densidad de corriente (i) y dosis de Fe teórico (según la ley de Faraday y área activa de electrodos).

I (A)	i (A/m <sup>2</sup> )	Fe teórico (mg/L)
1	6.71	21.70
3	20.12	65.11
5	33.53	108.52
7	46.95	151.93
9	60.36	195.34
11	73.78	238.75
13	87.19	282.16
15	100.60	325.57
18	120.72	390.69
22	147.55	477.51
26	174.38	564.32
30	201.21	651.14
35	234.74	759.67

### 2.4.2.2 APLICACIÓN DE EC INDIVIDUALMENTE

Dado que el objetivo del presente trabajo fue evaluar el proceso de PE basada en la reacción Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ), en la que se genera el  $\text{Fe}^{2+}$  por medio de EC, fue conveniente evaluar la respuesta del efluente textil a la aplicación de diferentes concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tomando en cuenta las pruebas de pasivación a diferentes densidades de corriente, descritas en el apartado anterior, se operó el sistema empleando un flujo de recirculación para producir diferentes concentraciones de hierro paulatinamente; esto evitó utilizar corrientes elevadas en un solo paso que provocaran la pasivación de los electrodos de sacrificio. Para tal efecto, se utilizó la unidad de experimentación descrita en la sección 2.4.1 pero, además, se le adicionó una columna de acrílico de 5 cm de diámetro por 70 cm de alto, simulando de esta manera una unidad de sedimentación para separar el hierro precipitado y evitar el taponamiento del reactor (ver Figura 16).



**Figura 16.** Sistema de tratamiento de EC con recirculación. (1) Fuente de poder; (2) Bomba peristáltica; (3) Barra de cobre; (4) Conexiones eléctricas; (5) Soportes de plástico PLA; (6) Columna de sedimentación.

Se tomaron muestras de 10 mL a intervalos de 9.1 min (tiempo requerido para producir 300 g/L de Fe de acuerdo con la ecuación (15)) a la salida (parte superior) de la columna de acrílico. Todas las muestras se filtraron para posteriormente determinar el COD (mg/L) y el color (UPt/Co).

Las variables de operación de esta etapa fueron las siguientes:

**Tabla 26.** Variables de operación durante la electrocoagulación con recirculación.

Variable	Valor
No. de electrodos de sacrificio	12
Intensidad de corriente (A)	25
Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	88.84
Volumen total de agua tratada (L)	8
pH	≈12
Tiempo total de operación del sistema (min)	136.2

Se consideró un pH de trabajo de ≈12 ya que es el pH natural del efluente de estudio. Esto se hizo para evaluar el comportamiento del proceso en el agua real sin alterarla (sin adicionar ácido) con el fin de evitar costos de operación.

#### 2.4.2.3 OXIDACIÓN QUÍMICA CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> INDIVIDUAL (OQ)

El objetivo de esta etapa experimental fue evaluar la remoción de color y materia orgánica (medida como COD) en el efluente textil, bajo distintas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pero en ausencia de hierro. Para lograr esto se utilizó un equipo de jarras Phipps y Bird, y se aplicaron distintas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ver Tabla 27) en cada recipiente. Se realizó un conjunto de pruebas utilizando el efluente textil con su pH original (≈12) y otro con ajuste de pH (≈3).

**Tabla 27.** Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado por jarra en pruebas de oxidación química.

No. de jarra	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado (mg/L)
1	10
2	20
3	30
4	40
5	50
6	100
7	300
8	500
9	1000
10	1500
11	2000
12	2500
13	3000
14	3500
15	4000
16	5000

En cada jarra se agregó 1 L de agua textil, y se consideró un tiempo de reacción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 21 min, distribuidos en lapsos de 7 min (simulando el proceso de floculación utilizado en la PE). Se usaron distintos gradientes de velocidades (60 s<sup>-1</sup> = 66 rpm, 40 s<sup>-1</sup> = 46 rpm, 20 s<sup>-1</sup> = 27 rpm), para promover la formación de precipitados. Una vez

concluida la etapa de formación de precipitados, el agua de cada jarra se dejó sedimentar durante 30 min y posteriormente el clarificado se filtró para determinar los niveles de pH, conductividad eléctrica, color (UPt/Co) y COD.

### 2.4.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

#### 2.4.3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

La influencia de la densidad de corriente, el pH, la dosis de hierro, la relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la forma de aplicar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sobre las eficiencias de remoción del COD, color y UV (medido como absorbancia a 254 nm), se evaluó utilizando un diseño experimental factorial fraccionado 2<sup>5-1</sup>. Este diseño permitió definir cuáles factores fueron estadísticamente significativos, analizando simultáneamente todos los factores involucrados y teniendo en cuenta la interacción entre ellos.

Posteriormente se utilizó la metodología de superficie de respuesta (MSR) para aproximarse a la zona de optimización del proceso, mediante dos etapas secuenciales de diseño central compuesto (DCC), las cuales permitieron determinar las condiciones óptimas de operación y lograr la máxima eficiencia de remoción de COD (variable objetivo principal en este estudio). Esto se logró al modificar solamente los factores estadísticamente significativos obtenidos del diseño fraccionado y fijando los factores restantes en valores específicos por consideraciones de costo o eficiencia.

En todos los diseños se evaluó la reproducibilidad de las condiciones de operación mediante puntos centrales de los niveles de estudio.

La metodología de operación fue:

1. Ajuste inicial de pH en caso necesario (con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado grado reactivo, marca Meyer 95-100% de pureza), en un recipiente que contenía el volumen de agua requerido en cada prueba (corrida experimental);
2. Ajuste inicial de la concentración de peróxido de hidrógeno en el volumen de agua de prueba, en caso de requerirse que esté presente antes de la generación de hierro;
3. Estabilización del caudal de operación en 0.4 L/min a través del reactor de EC, mediante la bomba peristáltica, lo que establece un tiempo de residencia de 10 min;
4. Generación del hierro requerido en la prueba, mediante la aplicación de la corriente eléctrica utilizando la fuente de poder;
5. Estabilización del proceso durante 15 min;
6. Toma de muestra (2 L) a la salida del reactor en vaso de precipitado;

7. Ajuste de la concentración de peróxido de hidrógeno, en caso de requerirse en la prueba;
8. Aplicación de agitación escalonada durante 21 min, en equipo de jarras, para propiciar la floculación;
9. Neutralización del pH (7-8) con NaOH 1 N, marca Meyer grado reactivo, en caso de que lo requiera la prueba para precipitar el hierro;
10. Sedimentación durante 30 min;
11. Filtración al vacío por membranas de 0.45  $\mu\text{m}$  del clarificado;
12. Caracterización del efluente clarificado y filtrado.

Cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es requerido antes de generar el hierro, este reactivo se adiciona al volumen de agua inicial y posteriormente se bombea al reactor (paso 2). Cuando el peróxido se requiere una vez generado el hierro, se agrega directamente en el vaso de precipitado antes de iniciar la agitación en el equipo de jarras (paso 7).

La generación de hierro inicia al encender la fuente de poder y fijar la corriente eléctrica establecida en la prueba. El voltaje es una variable de respuesta que depende en cada corrida de las condiciones de operación.

El cálculo de las eficiencias de remoción después del tratamiento se realizó con la fórmula siguiente:

$$\%remoción = \frac{[C_o - C_f]}{C_o} * 100 \quad (80)$$

Donde:  $C_o$  y  $C_f$  son las concentraciones de color, COD o Abs UV, antes y después del tratamiento respectivamente.

Los resultados de los diseños de experimentos fueron analizados usando una aplicación propia basada en el método de regresión lineal múltiple (Dunn, 2018), para un modelo general del tipo mostrado en la ecuación (81).

$$y = Xb + e \quad (81)$$

Donde:  $y$  es el vector de respuestas del diseño de experimentos (COD, color o UV);  $X$  es la matriz de pruebas del diseño de experimentos (en variables codificadas);  $b$  es el vector de coeficientes del modelo; y  $e$  es el vector de errores implícito en el modelo.

Minimizando la suma de cuadrados de los errores en el vector  $e$ , se obtiene que el vector  $b$  se puede calcular con la ecuación (82).

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (82)$$

Donde:  $X^T$  es la transpuesta de la matriz del diseño en variables codificadas.

La calidad del modelo y la capacidad para estimar los resultados experimentales se evaluaron considerando los coeficientes de determinación  $R^2$  y  $R^2_{ajus}$ , así como la  $\sqrt{CM_E}$  de acuerdo con la metodología de análisis propuesta por Gutiérrez Pulido y Vara Salazar (2008), que establece que, entre los términos del modelo, se remueve el que dé menor contribución (esto se aprecia en el valor más pequeño en términos absolutos de su correspondiente estadístico de prueba  $t_0$ ). Luego se ajusta un nuevo modelo y se comparan los cambios en  $R^2$ ,  $R^2_{aj}$  y  $\sqrt{CM_E}$ . Si los cambios son muy pequeños, es decir, si  $R^2$  y  $\sqrt{CM_E}$  son similares, e incluso el  $R^2_{aj}$  aumenta, entonces ese primer término se puede eliminar definitivamente del modelo.

#### 2.4.3.2 FACTORIAL FRACCIONADO $2^{5-1}$ PARA DETERMINAR FACTORES SIGNIFICATIVOS

El objetivo de esta etapa del estudio fue hacer un cribado de las variables que tienen influencia estadísticamente significativa en la remoción de los colorantes, mediante un diseño factorial fraccionado  $2^{5-1}$  (DFF) con 2 puntos centrales. Así pues, se consideraron 5 variables de estudio con 2 niveles principales (-1 y +1) y su nivel central (0), tal como se muestra en la Tabla 28.

**Tabla 28.** Variables y niveles de estudio para el DFF  $2^{5-1}$

Variables	Niveles		
	-1	0	+1
A: Dosis Fe (mg/L)	50	100	150
B: Relación Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	2	6	10
C: Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	30	65	100
D: pH	3	5	7
E: Lugar de aplicación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Antes	Antes/Después	Después

Los valores naturales de los niveles inferior y superior (-1, +1) para la dosificación de Fe (50 y 150 mg/L), se eligieron con base en estudios preliminares (Cetinkaya *et al.*, 2018; Ghanbari y Moradi, 2015), en los que se trabajó con condiciones similares y con agua de un efluente real textil. Ahora bien, a raíz de una serie de pruebas con colorantes textiles en agua sintética, Terán *et al.* (2015) encontraron que una adecuada relación másica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debe oscilar entre 2 y 10; lo anterior, porque los autores observaron que al usar una relación mayor a 10, no se produce ningún incremento en la remoción de color, lo cual se atribuye a que el ion ferroso tiene el rol de catalizador y reactivo limitante y, por ende, se requiere que su concentración sea la óptima con relación al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para favorecer la producción de los HO•. Por otro lado, los valores seleccionados para la densidad de corriente (30-100 A/m<sup>2</sup>) se tomaron de resultados obtenidos del análisis del proceso individual de EC (sección 2.4.2.2), en donde se observó que a densidades de corriente superiores se presenta el fenómeno de pasivación de los

electrodos. Asimismo, el pH se evaluó entre 3 y 7, tomando en cuenta que el hierro funciona como catalizador en la reacción Fenton a un pH de 3, mientras que a valores superiores este comienza a precipitar como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Bello, *et al.*, 2019; Clarizia *et al.*, 2017) y el proceso dominante es entonces la adsorción. Finalmente se decidió evaluar el efecto de la adición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  antes de entrar a la EC y después de la misma; en este caso, debido a que se trata de una variable categórica, se realizó un centro con el nivel -1 y otro con el nivel +1.

Una vez seleccionadas las variables de operación y sus niveles de estudio, se realizó la matriz de diseño que resultó con un total de 18 experimentos, tal como se muestra en la Tabla 29. Las variables de respuesta del diseño de experimentos fueron: voltaje medido en la fuente de poder, COD, color verdadero y absorbancia UV.

**Tabla 29.** Matriz de diseño factorial fraccionado  $2^{5-1}$

Exp.	Variables codificadas					Variables sin codificar				
	A	B	C	D	E	Dosis Fe (mg/L)	Relación Fe/ $\text{H}_2\text{O}_2$	Densidad de corriente ( $\text{A}/\text{m}^2$ )	pH	Dosificación $\text{H}_2\text{O}_2$
1	-1	-1	-1	-1	1	50	2	30	3	Después
2	1	-1	-1	-1	-1	150	2	30	3	Antes
3	-1	1	-1	-1	-1	50	10	30	3	Antes
4	1	1	-1	-1	1	150	10	30	3	Después
5	-1	-1	1	-1	-1	50	2	100	3	Antes
6	1	-1	1	-1	1	150	2	100	3	Después
7	-1	1	1	-1	1	50	10	100	3	Después
8	1	1	1	-1	-1	150	10	100	3	Antes
9	-1	-1	-1	1	-1	50	2	30	7	Antes
10	1	-1	-1	1	1	150	2	30	7	Después
11	-1	1	-1	1	1	50	10	30	7	Después
12	1	1	-1	1	-1	150	10	30	7	Antes
13	-1	-1	1	1	1	50	2	100	7	Después
14	1	-1	1	1	-1	150	2	100	7	Antes
15	-1	1	1	1	-1	50	10	100	7	Antes
16	1	1	1	1	1	150	10	100	7	Después
17	0	0	0	0	1	100	6	65	5	Después
18	0	0	0	0	-1	100	6	65	5	Antes

#### 2.4.3.3 DISEÑO CENTRAL COMPUESTO $2^2$ (ETAPA 1) PARA ACERCARSE A ZONA DE OPTIMIZACIÓN

Después de haber encontrado los parámetros estadísticamente significativos en el diseño factorial fraccionado, se procedió a su optimización siguiendo la MSR, utilizando

para ello un DCC. El objetivo de esta etapa fue determinar las mejores condiciones para maximizar la remoción de COD y color en el efluente textil.

En la primera etapa de evaluación se contemplaron dos variables de estudio: la dosis de Fe (A) y la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B) (ver Tabla 30). En todos los experimentos se fijó un pH de 3. El análisis se llevó a cabo mediante un DCC (2<sup>2</sup>) con 2 niveles principales (-1 y +1) y su nivel central (0), así como 2 niveles de puntos axiales (-1.414 y +1.41 resultando en un total de 10 experimentos, tal y como se observa en la Tabla 31.

**Tabla 30.** Variables y niveles de estudio contemplados en el DCC: etapa 1

Variables	Niveles de estudio				
	-1	0	+1	-1.414	1.414
A: Fe (mg/L)	270	435	600	201.65	668.35
B: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	300	650	1000	155.03	1144.98

**Tabla 31.** Matriz de diseño para el DCC: etapa 1

Exp.	Variables codificadas		Variables sin codificar	
	A	B	Fe (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
1	-1	-1	270	300
2	1	-1	600	300
3	-1	1	270	1000
4	1	1	600	1000
5	0	0	435	650
6	0	0	435	650
7	-1.414	0	201.65	650
8	1.414	0	668.35	650
9	0	-1.414	435	155.03
10	0	1.414	435	1144.98

#### 2.4.3.4 DISEÑO CENTRAL COMPUESTO 2<sup>2</sup> (ETAPA 2) PARA DETERMINAR MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN

A partir de los resultados del DCC descrito en el apartado previo, se realizó un segundo diseño, cuyo objetivo fue abarcar el área de respuesta en la cual se observó la disminución del COD. En esta etapa las variables de estudio siguieron siendo las concentraciones de Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pero se emplearon concentraciones más altas, tal como se puede ver en la Tabla 32. Al igual que en el DCC de la etapa 1, el pH se mantuvo en un valor de 3 y se planteó un DCC (2<sup>2</sup>) con 2 niveles principales (-1 y +1) y su nivel central (0), así como 2 niveles de puntos axiales (-1.414 y +1.414), siendo un total de 11 corridas experimentales (ver Tabla 33).

**Tabla 32.** Variables y niveles de estudio contemplados en el DCC: etapa 2

Variables	Niveles de estudio				
	-1	0	+1	-1.414	1.414
A: Fe (mg/L)	570	685	800	522.37	847.64
B: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	970	1320	1670	825.03	1814.98

**Tabla 33.** Matriz de diseño para el DCC: etapa 2

Exp.	Variables codificadas		Variables sin codificar	
	A	B	Fe (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
1	-1	-1	570	970
2	1	-1	800	970
3	-1	1	570	1670
4	1	1	800	1670
5	0	0	685	1320
6	0	0	685	1320
7	0	0	685	1320
8	-1.414	0	522.37	1320
9	1.414	0	847.64	1320
10	0	-1.414	685	825.03
11	0	1.414	685	1814.98

#### 2.4.4 VALIDACIÓN DE MODELO Y EVALUACIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES DEL SISTEMA.

Una vez conocida la concentración de reactantes para el punto óptimo, se procedió a replicarlo con el fin de comparar el valor real contra el predicho por el modelo. Se realizó un experimento de PE, tomando en cuenta las concentraciones óptimas de los dos reactantes (Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), y posteriormente se comparó con una evaluación de forma individual de esas concentraciones óptimas: la de Fe (por electrocoagulación) y la de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (por adición de reactivo). Asimismo, se comparó contra un sistema Fenton convencional al suministrar las mismas concentraciones de Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, salvo que, en este caso, la dosis de Fe se agregó en forma de una sal (FeSO<sub>4</sub>). Dicha sal (calculada estequiométricamente para suministrar la dosis de Fe requerida), se colocó en una jarra con 1 L de agua residual y la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necesaria. La mezcla se agitó durante 21 minutos, distribuidos en lapsos de 7, cada uno con un gradiente de velocidad diferente (60 s<sup>-1</sup> = 66 rpm, 40 s<sup>-1</sup> = 46 rpm, 20 s<sup>-1</sup> = 27 rpm), para promover la formación de precipitados. Ya concluida la etapa de formación de precipitados, el agua de la jarra se dejó sedimentar durante 30 min y el clarificado se filtró para realizar una caracterización completa del efluente, de acuerdo con lo descrito en la Tabla 24.

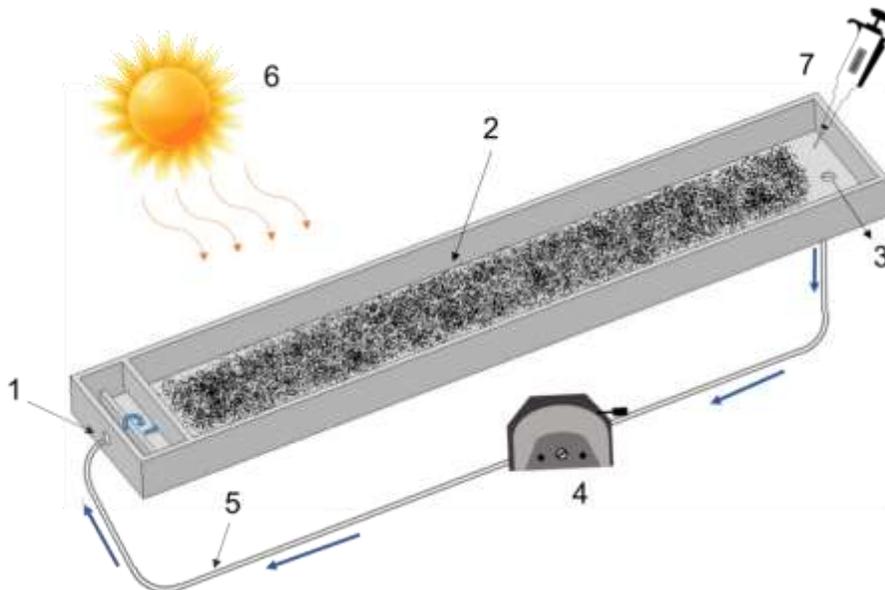
## 2.4.5 CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LODOS PRODUCIDOS

Se determinó la cantidad de lodos generados en el proceso de PE. Para ello se tomaron muestras de agua tratada de 2 L y se dejaron sedimentar durante 30 min. En primer lugar los sólidos sedimentados se separaron por decantación y posteriormente se expusieron al sol durante una semana para lograr su completa deshidratación. Finalmente, el residuo se pesó en una balanza analítica. Es preciso añadir, que las muestras de agua utilizadas en estas determinaciones corresponden al tratamiento efectuado con las mejores condiciones de operación obtenidas en el DCC.

## 2.5 EVALUACIÓN DEL PROCESO FFH

### 2.5.1 UNIDAD EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de las pruebas del proceso FFH se emplearon tres reactores tipo canal, fabricados con acrílico transparente de 60 cm de largo, 10 cm de ancho y 3 cm de alto, cada uno. En el fondo de cada reactor se colocó el catalizador de reacción seleccionado (escoria de cobre: ECu) (Figura 17). El volumen de efluente textil a tratar se mantuvo en recirculación constante mediante una bomba peristáltica marca Masterflex (modelo 77601-10), con el fin de mantener un mezclado homogéneo de la muestra. Los tres reactores operaron simultáneamente. Dichos reactores se adaptaron a una plataforma móvil, la cual era expuesta a la radiación solar.



**Figura 17.** Reactor tipo canal utilizado en pruebas de FFH. (1) Entrada de agua; (2) Catalizador (ECu); (3) Salida de agua; (4) Bomba peristáltica; (5) Manguera de plástico; (6) Radiación solar y (7) Toma de muestra.

## 2.5.2 ACONDICIONAMIENTO DE ESCORIA METALÚRGICA

Antes de iniciar la experimentación, el catalizador (Escoria de cobre = ECu) recibió un pretratamiento, el cual consistió en tres etapas:

1. Molienda: el objetivo de esta etapa fue aumentar el área de contacto y lograr una mejor distribución de la escoria en el fondo del reactor. Para esto, la escoria se trituró mediante un molino manual con cuerpo de acero. El tamaño de partícula inicial fue de 3.35 mm (malla 6), y este se redujo a un tamaño final promedio en el rango de 0.42 a 1.68 mm (malla 12-40);
2. Lavado: previo a su uso, el catalizador se lavó con agua de grifo haciendo enjuagues continuos hasta que se eliminaron los polvos finos producidos durante la molienda;
3. Secado: la escoria se expuso al sol por aproximadamente 2 h para lograr su deshidratación y posteriormente el material seco fue almacenado.

## 2.5.3 PRUEBAS EXPLORATORIAS

### 2.5.3.1 DCC PRELIMINAR

Como primera etapa de evaluación se planteó un DCC ( $2^3$ ) con 2 niveles principales (-1 y +1) y su nivel central (0), así como 2 niveles de puntos axiales (-1.68 y +1.68), tal como se muestra en la Tabla 34. En este diseño las variables de estudio fueron: la concentración de ECu aplicada (g/L), la concentración de peróxido (mg/L) y el pH de operación.

**Tabla 34.** Variables y niveles de estudio contemplados en el DCC preliminar para FFH

Variables	Niveles de estudio				
	-1	0	1	-1.68	1.68
A: ECu (g/L)	4	9.5	15	0	19
B: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	509	1254	2000	0	2508
C: pH	4.5	7	9	3	10.5

Los valores naturales de los niveles inferior y superior (-1 y +1) para la ECu (4 - 15 g/L), se seleccionaron con base en estudios preliminares, donde se aplicó el proceso FFH para la remoción de fenol y diclofenaco (Huanosta-Gutiérrez *et al.*, 2012; Arzate-Salgado *et al.*, 2016). Se tomaron como referencia dichos trabajos, debido a que no existen estudios previos sobre la aplicación de esta tecnología en efluentes textiles. Respecto a la dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se optó por fijar como nivel central (0), un valor similar al obtenido como óptimo en la evaluación de la tecnología de PE. Por su parte,

el pH se evaluó entre 3 y 10.5, siendo 3 el pH utilizado en la PE y 10.5 el valor natural del agua residual cruda.

Con las variables y sus niveles de operación seleccionados se estructuró la matriz de diseño que resultó con un total de 17 experimentos, tal como se muestra en la Tabla 35. Las variables de respuesta del diseño de experimentos fueron: color verdadero, DQO y absorbancia UV a 515 y 226 nm; también se le dio seguimiento a la irradiancia solar.

**Tabla 35.** Matriz del DCC preliminar para el sistema FFH

Exp	Variables codificadas			Variables sin codificar		
	A	B	C	ECu (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH
1	-1	-1	-1	4	509	4.5
2	1	-1	-1	15	509	4.5
3	-1	1	-1	4	2000	4.5
4	1	1	-1	15	2000	4.5
5	-1	-1	1	4	509	9
6	1	-1	1	15	509	9
7	-1	1	1	4	2000	9
8	1	1	1	15	2000	9
9	-1.68	0	0	0	1254	7
10	1.68	0	0	19	1254	7
11	0	-1.68	0	9.5	0	7
12	0	1.68	0	9.5	2508	7
13	0	0	-1.68	9.5	1254	3
14	0	0	1.68	9.5	1254	10.5
15	0	0	0	9.5	1254	7
16	0	0	0	9.5	1254	7
17	0	0	0	9.5	1254	7

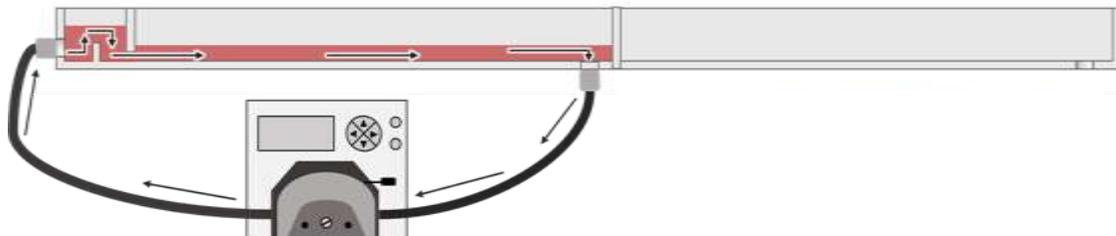
Para los experimentos mostrados en la tabla anterior, se empleó un volumen de tratamiento de 1.4 L y un tirante de agua de 2 cm. El procedimiento fue el siguiente:

1. Ajuste inicial del pH del agua a tratar;
2. Montaje de sistema experimental bajo radiación solar natural;
3. Adición de escoria de Cu al reactor (homogéneamente distribuida en el fondo);
4. Adición al volumen de agua a tratar de la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deseada, para posteriormente verter la mezcla en el reactor;
5. Inicio del proceso de recirculación/mezclado del agua (con caudal constante de 3 L/min);
6. Toma de muestra (10 mL) cada 30 min (durante un tiempo total de operación de 240 min);
7. Filtración de muestra al vacío con membrana de 0.45 µm;
8. Determinación de parámetros de caracterización.

Cabe mencionar que, para este diseño de experimentos, la dosis máxima de escoria de cobre no llegaba a cubrir totalmente el fondo del reactor.

### 2.5.3.2 PRUEBAS CON FONDO DE REACTOR LLENO DE ESCORIA Y VARIANDO EL TIRANTE DE AGUA

Para estas pruebas se tomó como punto de partida la mejor condición observada en el DCC de la sección anterior. Sin embargo, en este caso se decidió aumentar la cantidad de la Ecu para cubrir en su totalidad el área del fondo del reactor (Figura 18); al existir zonas sin Ecu se anula el efecto catalizador, lo cual era indeseable para fines de este estudio. Así pues, el reactor se dividió por la mitad (en el sentido transversal), añadiendo una pared intermedia de acrílico; esto permitió cubrir totalmente el fondo con la menor cantidad de escoria posible. Aunado a lo anterior, se buscó disminuir el tirante de agua con la idea de hacer más eficiente el efecto de la radiación solar.



**Figura 18.** Reactor dividido a la mitad con fondo lleno de Ecu (40 g)

En estas pruebas se usó un volumen de tratamiento de 400 mL (para fijar un tirante de agua de 1 cm de altura), 40 g de Ecu (100 g/L), 2508 mg/L de  $H_2O_2$  y pH inicial de 7. La recirculación se mantuvo constante a 1.5 L/min. El procedimiento del experimento fue el mismo que el mencionado en el apartado previo.

Finalmente se optó por evaluar una tercera configuración, en la cual se reduciría aún más el tirante de agua (de 1 a 0.5 cm). Para lograrlo se trabajó con el reactor completo, ya que con la configuración anterior (medio reactor), el volumen de agua a tratar disminuiría aproximadamente a 200 mL, lo que volvería inviable la toma de muestras para la caracterización a lo largo del tiempo de prueba. Por tal motivo, se utilizó un volumen de 600 mL de agua (lo que fijó un tirante de 0.5 cm), agregando 80 g de escoria para cubrir completamente el fondo del reactor (dosis de 133.3 g/L). Al igual que en los casos anteriores se adicionaron 2508 mg/L de  $H_2O_2$  y se ajustó el pH a 7.

### 2.5.3.3 EXPERIMENTOS CONTROL CON VARIACIÓN DE pH Y DOSIS DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Se corrieron una serie de experimentos como blancos con el agua textil, y los objetivos fueron:

1. Observar el efecto de la radiación solar sin adicionar peróxido ni escoria;
2. Evaluar el efecto de la Ecu en presencia de radiación solar, pero sin adicionar peróxido;
3. Analizar el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de radiación solar, pero en ausencia de escoria;
4. Evaluar el efecto de aplicar el 100% del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desde el inicio de la operación del reactor, o agregar el 25% cada hora en presencia de radiación solar.

Para estas pruebas (8 en total) se utilizó una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 7524 mg/L (considerando un excedente 3 veces mayor que la mejor condición determinada en las pruebas previas), 80 g de Ecu y pH de 7 y 9, debido a que, de acuerdo con la literatura, los procesos FFH son funcionales bajo condiciones de pH neutras y alcalinas, evitando así la lixiviación de Fe (Nidheesh, 2015; He *et al.*, 2016) (ver Tabla 36).

**Tabla 36.** Condiciones experimentales para experimentos control

Prueba	Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dosis Ecu	pH	Aplicación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	0	0	7	-
2	0	80 g	7	-
3	7524 mg/L	0	7	100% al inicio (1 parte)
4	7524 mg/L	0	7	25% cada hora (4 partes)
5	0	0	9	-
6	0	80 g	9	-
7	7524 mg/L	0	9	100% al inicio (1 parte)
8	7524 mg/L	0	9	25% cada hora (4 partes)

El pH se mantuvo constante con adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cuando fue necesario. El sistema se operó con el reactor completo, un volumen de trabajo de 600 mL, tirante del agua de 0.5 cm y en recirculación constante a un caudal de 1.5 L/min.

### 2.5.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL 2<sup>2</sup> PARA DETERMINAR FACTORES SIGNIFICATIVOS

El DCC preliminar permitió determinar que la zona de optimización no estaba cerca de la región evaluada, por lo que en esta sección se formuló un diseño factorial con el objetivo de delimitar la zona de optimización, con menos pruebas, para posteriormente llevar a cabo un DCC (de acuerdo con la metodología de superficie de respuesta).

Dicho esto, se planteó un diseño factorial (DF)  $2^2$  con 2 niveles principales (-1 y +1) y su nivel central (0), tal como se muestra en la Tabla 37. El diseño incluyó una réplica de la matriz principal y 4 réplicas del punto central, dando un total de 12 experimentos (Tabla 38). Las variables de estudio fueron: concentración de  $H_2O_2$  (mg/L) y el pH. La concentración de ECu aplicada (80 g) se mantuvo constante, al igual que el volumen de trabajo (600 mL) y el tirante de agua (0.5 cm). Todos los experimentos se sometieron a radiación solar natural por un periodo de 240 min y fueron llevados a cabo en un horario de 10:30 a.m. a 2:30 p.m.

**Tabla 37.** Variables y niveles de estudio del DF  $2^2$  para evaluar el proceso FFH

Variables	Niveles de estudio		
	-1	0	+1
A: $H_2O_2$ (mg/L)	2508	5016	7524
B: pH	7	8	9

**Tabla 38.** Matriz del DF  $2^2$  para evaluación de proceso FFH

Exp.	Variables codificadas		Variables sin codificar	
	A	B	$H_2O_2$ (mg/L)	pH
1	-1	-1	2508	7
2	1	-1	7524	7
3	-1	1	2508	9
4	1	1	7524	9
5	-1	-1	2508	7
6	1	-1	7524	7
7	-1	1	2508	9
8	1	1	7524	9
9	0	0	5016	8
10	0	0	5016	8
11	0	0	5016	8
12	0	0	5016	8

Los valores de los niveles inferior y superior (-1 y +1) de  $H_2O_2$  (2508 - 7524 mg/L) se definieron con base en la mejor condición de los estudios preliminares (DCC preliminar), de los cuales se tomó esa concentración como nivel -1 y se aumentó tres veces para el nivel +1. El pH se evaluó entre 7 y 9 de acuerdo con lo descrito en la sección anterior.

### 2.5.5 DCC $2^2$ PARA DETERMINAR MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN

Como última etapa de evaluación se planteó un DCC  $2^2$  con 2 niveles principales (-1 y +1) y su nivel central (0), así como 2 niveles de puntos axiales (-1.41 y +1.41), tal como

se muestra en la Tabla 39. El diseño incluye 3 réplicas del punto central, dando un total de 11 corridas experimentales (Tabla 40).

**Tabla 39.** Variables y niveles de estudio del DCC para evaluar el proceso FFH.

Variables	Niveles de estudio				
	-1	0	+1	-1.41	+1.41
A: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	3621	5254	6887	2508	8000
B: pH	6.4	7	7.6	6.0	8.0

**Tabla 40.** Matriz experimental del DCC para evaluación de proceso FFH.

Exp.	Variables codificadas		Variables sin codificar	
	A	B	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH
1	-1	-1	3621	6.4
2	1	-1	6887	6.4
3	-1	1	3621	7.6
4	1	1	6887	7.6
5	-1.41	0	2508	7
6	1.41	0	8000	7
7	0	-1.41	5254	6
8	0	1.41	5254	8
9	0	0	5254	7
10	0	0	5254	7
11	0	0	5254	7

En este diseño, las variables de estudio fueron: concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg/L) y pH de operación. De acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño factorial, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se amplió a un rango de 2508-8000 mg/L y el pH se evaluó en un rango de 6 a 8. Ahora bien, la concentración de Ecu aplicada (80 g) continuó siendo constante, al igual que el volumen de trabajo (600 mL) y el tirante de agua (0.5 cm). Todos los experimentos se sometieron a radiación solar natural por un periodo de 240 min, y fueron llevados a cabo en un horario de 10:30 a.m. a 2:30 p.m.

### 2.5.6 EVALUACIÓN INDIVIDUAL DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA

Tomando como base las mejores condiciones de operación obtenidas del segundo DCC, se realizaron una serie de experimentos control con el objetivo de observar el efecto individual de cada uno de los componentes del sistema. La matriz experimental se muestra en la Tabla 41.

Se llevaron a cabo siete experimentos, los cuales contemplan la evaluación de la aplicación individual del catalizador (ECu = escoria de cobre) y del oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = peróxido de hidrógeno) y la combinación de ambos con y sin irradiación de luz solar

natural (LS = luz solar). Para los experimentos efectuados sin irradiación, los reactores se cubrieron totalmente con papel aluminio.

**Tabla 41.** Matriz experimental de experimentos control de evaluación de componentes individuales del sistema FFH.

Exp.	Componente evaluado
1	ECu
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3	ECu + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
4	ECu + LS
5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + LS
6	ECu + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + LS
7	LS

### 2.5.7 EVALUACIÓN DE CICLOS DE USO DE ECU

Una vez determinadas las mejores condiciones de operación para la degradación de materia orgánica y color del influente textil, se optó por evaluar los ciclos de uso del catalizador; esto con el objetivo de observar los cambios en la eficiencia del proceso al utilizar el mismo material en varios ciclos de tratamiento sin alterarlo. Para esta evaluación se tomaron 80 g de ECU nueva (tamaño de malla 12-40) y se corrieron los experimentos de acuerdo con lo descrito previamente en la sección 2.5.3.1. Al terminar cada experimento el reactor era vaciado y secado para volver a usarse sin cambiar ni lavar el catalizador. Las pruebas se repitieron así por nueve ciclos de uso.

### 2.5.8 EVALUACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA (ECU)

Considerando las mejores condiciones de operación se evaluó el efecto del cambio en el tamaño de partícula del catalizador; esto con el objetivo de observar si la eficiencia de tratamiento mejora al aumentar el área superficial. Para esto se acondicionaron tres tamaños de partícula: malla 14 (1.4 mm), malla 40 (0.425 mm) y malla 60 (0.250 mm).

Todos los experimentos se realizaron utilizando 80 g de material, un volumen de agua de 600 mL, tirante de agua de 0.5 cm y tiempo de reacción de 240 min. En esta etapa también se monitorearon los ciclos de uso del material, siguiendo la metodología descrita en el apartado anterior.

### 2.5.9 PRUEBAS DE ABLANDAMIENTO

Con el objetivo de observar el efecto de la alcalinidad en el efluente textil, se implementó un proceso de ablandamiento previo al proceso FFH. Para tal efecto se calculó estequiométricamente la cantidad de cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) necesaria para precipitar los carbonatos presentes en el agua.

Considerando que el efluente textil tiene una alcalinidad inicial de 5000 mg/L en forma de carbonatos y se quieren precipitar en forma de  $\text{CaCO}_3$ , se toma como base la relación siguiente:



Sabiendo que el peso molecular de  $\text{Ca}^{2+}$  es 40 g/mol y el de  $\text{CO}_3^{2-}$  es 60 g/mol se obtiene que estas dos especies están en una relación 1:1.5 [ecuación (84)].

$$\text{Relación } \text{Ca}^{2+}:\text{CO}_3^{2-} = \frac{\text{PM } \text{CO}_3^{2-}}{\text{PM } \text{Ca}^{2+}} = \frac{60 \text{ g/mol}}{40 \text{ g/mol}} = 1.5 \quad (84)$$

En el efluente se tienen 5 g/L de  $\text{CO}_3^{2-}$ , por lo que, considerando la relación anteriormente mencionada, son necesarios 3.3 g/L de  $\text{Ca}^{2+}$  para formar  $\text{CaCO}_3$  [ecuación (85)].

$$\text{Dosis de } \text{Ca}^{2+} = \frac{\text{Dosis de } \text{CO}_3^{2-}}{1.5} = \frac{5 \text{ g/L}}{1.5} = 3.3 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (85)$$

La cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  equivalente (peso molecular: 74.1 g/mol) está calculada de la siguiente forma:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ en } \text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{\text{PM } \text{Ca}^{2+}}{\text{PM } \text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{40}{74.1} = 0.5398 \quad (86)$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{\text{Dosis de } \text{Ca}^{2+}}{0.5398} = 6.11 \text{ g} \quad (87)$$

Entonces, si se necesitan 3.3 g/L de  $\text{Ca}^{2+}$  es necesario agregar 6.11 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Para los experimentos se utilizaron 6 jarras Phipps y Bird con un volumen de 2 L de agua residual textil cada una, y se les adicionó la cantidad de cal mostrada en la Tabla 42. Se tomó como base la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  calculada estequiométricamente (experimento 3) y se aumentó la dosis hasta un 60%; se adicionó un experimento con 20% menos y un “blanco” en el cual no se agregó cal. Los experimentos se dejaron reaccionar por 21 min, distribuidos en lapsos de 7 minutos con distintos gradientes de velocidades ( $60 \text{ s}^{-1} = 66 \text{ rpm}$ ,  $40 \text{ s}^{-1} = 46 \text{ rpm}$ ,  $20 \text{ s}^{-1} = 27 \text{ rpm}$ ), para promover la formación de precipitados. Posteriormente el efluente se dejó precipitar por 30 min y se le midió pH y alcalinidad.

**Tabla 42.** Dosis de cal necesaria para pruebas de ablandamiento como pretratamiento del proceso FFH

	Jarra	Ca <sup>2+</sup> (g/L)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g/L)
1	Blanco	0	0
2	- 20%	2.64	4.89
<b>3</b>		<b>3.3</b>	<b>6.11</b>
4	+ 20%	3.96	7.33
5	+ 40%	4.62	8.56
6	+ 60%	5.28	9.78

### 2.5.10 PRUEBAS DE ECOTOXICIDAD

Se modificó el protocolo de la OCDE (Von Hellfeld *et al.*, 2020) para realizar los análisis de ecotoxicidad. Se utilizaron embriones de pez cebra de cepas AB, los peces se mantuvieron en cautiverio en el acuario local con un fotoperiodo controlado de 14 horas de luz y 10 horas de oscuridad y se alimentaron cuatro veces al día con comida en polvo y alimento vivo. La calidad del agua del acuario se controló diariamente manteniendo un pH de 7-7.6, una temperatura de 28°C y una conductividad de 200 µS/cm [Westerfield, 2000].

Para el cruce los peces fueron separados una noche antes y se colocaron en la caja de apareamiento en una proporción de dos hembras por cada macho. Al día siguiente se reunieron los peces en la red y se les estimuló con luz para fomentar la oviposición. Al cruzarse se elevó la red, de manera que se formara una inclinación para facilitar el desove [Westerfield, 2000].

Los embriones se recogieron y limpiaron, eliminando los huevos no fecundados o los embriones muertos, y se cultivaron en agua a 28°C hasta que alcanzaron el estadio deseado según la clasificación realizada por Kimmel (1995). Para realizar las pruebas de toxicidad se utilizaron cajas de cultivo de 48 pocillos, en las que se colocaron 10 embriones en fase de esfera, aproximadamente 4 horas post fecundación (hpf). Los tratamientos se realizaron por triplicado añadiendo 300 µL de medio a ensayar. Se incubaron a 28°C en una cámara húmeda para evitar la evaporación del agua. Los cambios se observaron a las 24, 48 y 72 hpf con un microscopio estereoscópico Nikon SMZ800N. Se evaluaron al microscopio los defectos morfológicos, el retraso en las fases embrionarias, la supervivencia y/o la mortalidad. El pez cebra se manipuló de acuerdo con la norma local de bienestar animal (NOM-062-ZOO-1999).

Se diseñó una matriz experimental (Tabla 43) con un total de 7 experimentos, en los cuales se evaluó el influente textil crudo (Exp. 1) y el efluente tratado con las mejores condiciones de operación (Exp. 2). Asimismo, se pretendió elucidar el efecto de cada

uno de los componentes del proceso FFH en la toxicidad del mismo, con el objetivo de observar si contribuyen a la toxicidad final del efluente tratado:

- Catalizador: ECu (Exp. 3)
- Oxidante: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Exp. 4)
- Exposición a luz solar natural: LSN (Exp. 5)
- Acidificación del agua: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Exp. 6)
- Combinación de los 4 componentes simulando el proceso FFH (Exp. 7)

**Tabla 43.** Matriz experimental para pruebas ecotoxicológicas con pez cebra.

Experimento	Descripción
1	Agua cruda textil real
2	Agua tratada (mejor condición)
3	Agua de peces + ECu
4	Agua de peces + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
5	Agua de peces + LSN
6	Agua de peces + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
7	Agua de peces + ECu + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

## 2.6 ANÁLISIS ECONÓMICO

Para definir la viabilidad económica de ambos procesos (PE y FFH), el costo de operación total (CO) se calculó de acuerdo con la ecuación (88):

$$CO \left( \frac{USD}{m^3} \right) = (\$E)(CE) + (\$R)(CR) \quad (88)$$

Donde: \$E es el costo energético actual local (USD/kWh); CE es el consumo energético (kWh/m<sup>3</sup>); \$R es el costo por cantidad de reactivo (USD/kg) y CR es la cantidad de reactivos consumidos (kg/m<sup>3</sup>).

En el caso del proceso PE se considera el consumo energético generado por la fuente de poder [ecuación(89)] y la bomba peristáltica, mientras que, para el proceso FFH únicamente el de la bomba peristáltica. Respecto a los reactivos se considera el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> necesario para la acidificación, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el NaOH para neutralización, el Fe (en forma de electrodos de acero para el proceso PE) y el ECu (en el caso del proceso FFH).

$$CE \left( \frac{kWh}{m^3} \right) = \frac{E I}{1000 Q} \quad (89)$$

Donde: E es el potencial de la celda (V), I es la corriente aplicada (A) y Q es el caudal de solución tratada (m<sup>3</sup>/h). Se hizo el cálculo considerando las mejores condiciones de operación para ambos procesos.

# CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

## 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE TEXTIL

### 3.1.1 PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS

Para la realización del presente estudio se tomaron dos muestras de agua residual textil. La primera (lote 1) se utilizó para evaluar el proceso de peroxidación electroquímica (PE) y la segunda (lote 2), para la evaluación del proceso foto-Fenton heterogéneo (FFH). Las características de ambos lotes se muestran en la Tabla 44.

**Tabla 44.** Caracterización inicial de los efluentes textiles

Parámetro	Unidades	Lote 1	Lote 2
Color visible	-	Verde	Rojo
pH	-	11.91	10.25
Conductividad eléctrica	mS/cm	28.21	35.00
Sólidos totales (ST)	g/L	23.91	28.74
Sólidos suspendidos totales (SST)	g/L	0.20	0.14
Sólidos disueltos totales (SDT)	g/L	23.70	28.60
Sólidos totales volátiles (STV)	g/L	2.86	0.60
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	g/L	0.11	0.07
Sólidos disueltos volátiles (SDV)	g/L	2.59	0.53
Color aparente	U Pt/Co	4,440.00	10,550.00
Color verdadero	U Pt/Co	3,440.00	9,550.00
Absorbancia (254 nm)	Abs	47.65	-
Absorbancia (609 nm)	Abs	4.73	-
Absorbancia (226 nm)	Abs	-	47.85
Absorbancia (515 nm)	Abs	-	5.21
Turbiedad	NTU	172.00	55.00
Sulfato	g/L	3.63	0.5
Nitrato	mg/L	19.33	10.00
Nitrito	mg/L	33.43	0.10
Alcalinidad Total (como CaCO <sub>3</sub> )	mg/L	3,766.60	5,000.00
Alcalinidad del hidróxido	mg/L	0	0
Alcalinidad del carbonato	mg/L	2,100.00	5,000.00
Alcalinidad del bicarbonato	mg/L	1,666.60	0
Dureza total	mg/L	209.33	180.00
Dureza de calcio	mg/L	205.33	120.00
Demanda química de oxígeno (DQO)	mg/L	4,828.33	1,486.00
Demanda biológica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	mg/L	845.00	295.00
Relación DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0.18	0.20
Carbón orgánico disuelto (COD)	mg/L	2,061.00	310.5
Hierro	mg/L	3.00	2.5

Como bien puede observarse en la tabla anterior, existe una gran diferencia entre las características de un lote y otro. Esto se vio reflejado en la apariencia física del agua, especialmente en la coloración: el agua del lote 1 fue color verde; mientras que el agua del lote 2 fue roja. A pesar de que ambos lotes contenían una mezcla de 3 colorantes azo (amarillo reactivo 84, rojo reactivo 141 y azul reactivo 171), durante el proceso industrial suelen usarse en distintas proporciones, lo cual explica el cambio en la coloración.

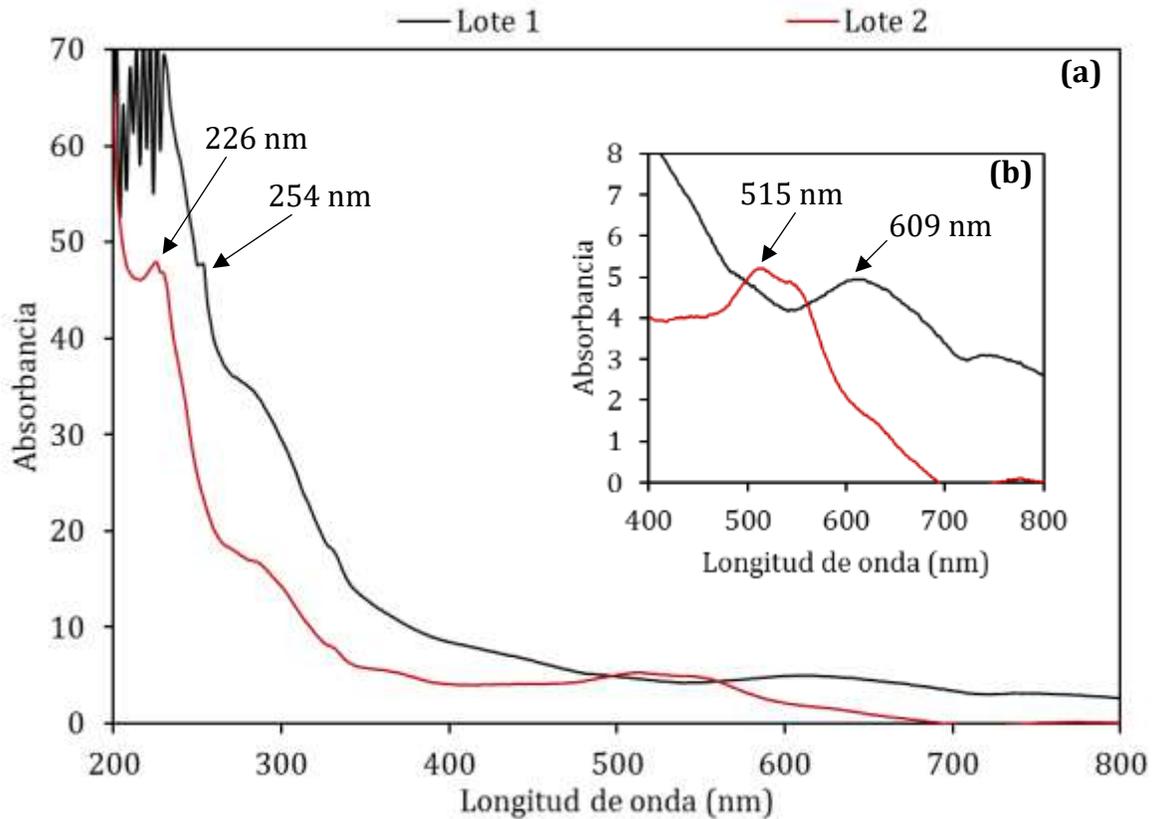
Por otro lado, se observa que ambos efluentes tienen un pH altamente alcalino (10.25-11.91); se infiere que esto se debe a la presencia de NaOH adicionado como auxiliar en la reducción de los colorantes reactivos en el proceso de teñido. Asimismo, se presentan valores muy elevados de conductividad eléctrica (28.21-35 mS/cm); esto se atribuye a la sal (NaCl) adicionada en el proceso, la cual se mezcla con los colorantes y auxiliares de teñido para concentrarlos y favorecer su correcta absorción. Se obtuvieron también altos niveles de sulfatos; la explicación más sensata es que esto es causado por la presencia del hidrosulfito de sodio (también conocido como ditionito de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), el cual se adiciona para que los colorantes se solubilicen y queden en la fibra textil. Por otra parte, los efluentes presentaron alcalinidades superiores a los 3 g/L debido a la adición de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), cuya función es fijar el color en las fibras.

La presencia de sales y colorantes añadidos durante los procesos de teñido generan efluentes altamente cargados de sólidos y materia orgánica; la cuantificación de la carga orgánica medida como DQO y COD va acorde a lo reportado en la literatura, donde se establece que, para efluentes reales obtenidos de la etapa de teñido, la concentración de DQO varía entre 740 – 12,000 mg/L (Paździor *et al.*, 2019); mientras que, el COD oscila entre 250 – 8,000 mg/L (Khandegar y Saroha, 2013).

Se obtuvieron valores de la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  en el rango de 0.18-0.20. De acuerdo con lo reportado en la literatura, si la  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  es mayor a 0.6 los efluentes son altamente biodegradables y susceptibles a tratarse biológicamente; ahora bien, si dicha relación se encuentra entre 0.3 y 0.6, los efluentes son medianamente biodegradables y, por consiguiente, es necesario inocularlos para tratarlos biológicamente, no obstante, la degradación de los contaminantes y la adaptación de los microorganismos serán lentas; por último, si la relación es menor a 0.3, la biodegradación será casi nula y, por ende, no es viable aplicar un tratamiento biológico (Abdallaa y Hammam, 2014). Considerando esto, los efluentes textiles utilizados en este estudio no son susceptibles a ser tratados biológicamente y, por lo tanto, es recomendable tratarlos mediante oxidación avanzada.

### 3.1.2 ABSORBANCIA UV-VIS

Se realizó un barrido espectral a los efluentes textiles, contemplando todo el rango UV-Vis (200-800 nm), con el fin de detectar la longitud de onda de máxima absorción. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 19.



**Figura 19.** Barrido espectral UV-Vis a efluentes textiles.  
(a) Espectro UV-Vis completo, (b) Ampliación a espectro visible (400-800 nm).

El espectro UV-Vis de una sustancia es el gráfico de radiación absorbida por las moléculas frente a la longitud de onda de la radiación. En espectroscopia UV, la unidad convencional de longitud de onda es el nanómetro (abreviado nm), el cual equivale a  $10^{-9}$  metros. El eje vertical de un espectro UV muestra la absorbancia, que es una medida de la cantidad de energía radiante absorbida. La longitud de onda en el máximo de un pico de absorción se llama  $\lambda_{\max}$ . Cabe señalar, que algunos compuestos tienen varios picos de absorción y un número correspondiente de valores  $\lambda_{\max}$ .

En este caso, ambos efluentes presentaron dos picos de máxima absorción; en el lote 1, el primero fue localizado a los 609 nm (utilizando un factor de dilución de 11 [Figura 20b]) y el segundo a los 254 nm (utilizando un factor de dilución de 18 [Figura 20a]). En el lote 2, un pico fue localizado a los 515 nm (utilizando un factor de dilución de 3

[Figura 20b]) y otro a los 226 nm (utilizando un factor de dilución de 26 [Figura 20a]). Sus valores reales se reportan en la Tabla 45.

**Tabla 45.** Absorbancia inicial del efluente en picos de máxima absorción

	Lote 1		Lote 2	
$\lambda_{\max}$	254 nm	609 nm	226 nm	515 nm
<b>Absorbancia real</b>	47.65	4.73	47.85	5.21

En la región visible (400-800 nm) se aprecia el color visible de una solución, es decir, el color de luz que refleja o que se observa. Si un compuesto tiene suficientes enlaces dobles en su conjugación, uno o más de sus valores  $\lambda_{\max}$  serán lo suficientemente grandes para caer dentro de esta región y el compuesto será coloreado; tal es el caso de los efluentes textiles analizados. El color que absorbe una solución es el complementario del color que transmite (Tabla 46). Esclarecido esto, los picos detectados en la región visible ( $\lambda_{\max} = 609$  y 515 nm) van de acuerdo con lo reportado en la literatura, ya que el lote 1 presenta un color azul verdoso; mientras que el lote 2, un color rojizo.

**Tabla 46.** Relación entre la longitud de onda y color absorbido y transmitido en región visible del espectro (Owen, 2000)

Longitud de onda aproximada	Color de luz que se absorbe	Color de luz que se refleja o ve
380 - 435	Violeta	Amarillo verdoso
435 - 480	Azul	Amarillo
480 - 490	Azul verdoso	Naranja
490 - 560	Verde	Rojo
560 - 595	Amarillo	Púrpura
595 - 650	Naranja	Azul verdoso
650 - 780	Rojo	Verde azulado

La forma particular (anchura) de los picos detectados en la región visible, puede atribuirse a que los picos de absorción de los compuestos solubilizados (mezclas) por lo regular son bastante anchos, abarcando generalmente un rango considerable de longitud de onda (típicamente de 50 nm o más), cosa que no ocurre cuando un compuesto es analizado de manera individual (Loudon y Parise, 2016).

La región UV del espectro se encuentra delimitada por el rango de longitudes de onda 195-400 nm. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos, tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que esta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. La discrepancia

entre el valor real de absorbancia de los picos detectados en la región visible, contra los detectados en la región UV (casi 10 veces más altos), se debe a que las moléculas que conforman el efluente son altamente conjugadas y, por consiguiente, también su absorbancia en la región UV (Burgess, 2017). Entonces, los picos detectados en esta región son una medida indirecta de la cantidad de compuestos orgánicos presentes en la solución.

## 3.2 PEROXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA (PE)

### 3.2.1 PRUEBAS EXPLORATORIAS

#### 3.2.1.1 LÍMITES ELÉCTRICOS DE OPERACIÓN

Los resultados obtenidos (voltaje) al realizar el barrido de la corriente eléctrica se muestran en la Tabla 47. Se observó que a partir de la aplicación de 18 A (densidad de corriente igual a  $120.72 \text{ A/m}^2$ ) el voltaje incrementó bruscamente de 1.3 a 1.8 V, señal de que los electrodos comenzaron a pasivarse. Así pues, con el objeto de evitar cualquier riesgo de pasivación, se optó por restringir el límite permisible de densidad de corriente a  $\approx 100 \text{ A/m}^2$ .

**Tabla 47.** Voltaje obtenido como respuesta al aplicar distintos valores de intensidad de corriente

Intensidad de corriente aplicada (A)	Densidad de corriente ( $\text{A/m}^2$ )	Respuesta: Voltaje (V)	Representación gráfica
1	6.71	1.1	
3	20.12	1.1	
5	33.53	1.2	
7	46.95	1.2	
9	60.36	1.3	
11	73.78	1.3	
13	87.19	1.3	
15	100.60	1.3	
18	120.72	1.8	
22	147.55	2.4	
26	174.38	4.0	
30	201.21	6.7	
35	234.74	8.5	

### 3.2.1.2 APLICACIÓN DE LA ELECTROCOAGULACIÓN (EC) INDIVIDUALMENTE

Aplicándose de forma individual, el proceso de la EC permitió alcanzar eficiencias de remoción del color verdadero (%RCV) de entre 27.62% y 46.22%; esto, aumentando la concentración de Fe desde 300 a 4500 mg/L (Tabla 48). En el caso de la eliminación de COD (%RCOD) se observó un comportamiento prácticamente constante, en el que la eliminación total promedio es del 16%, sin modificarse significativamente al incrementar la concentración de Fe.

**Tabla 48.** Remoción de color (%RCV) y COD (%RCOD) por electrocoagulación. Operación con recirculación, 12 electrodos, 25 A,  $i=88$  A/m<sup>2</sup>, pH  $\approx$ 12.

Fe (mg/L)	Color (Pt/Co)	%R CV <sup>a</sup>	COD (mg/L)	%R COD <sup>b</sup>	Representación gráfica
300	2490	27.62	1612.5	21.76	
600	2360	31.40	1728.0	16.16	
900	2400	30.23	1789.5	13.17	
1200	2240	34.88	1773.5	13.95	
1500	2240	34.88	1827.5	11.33	
1800	2220	35.47	1752.5	14.97	
2100	2080	39.53	1690.0	18.00	
2400	2010	41.57	1732.0	15.96	
2700	1960	43.02	1673.0	18.83	
3000	1970	42.73	1731.5	15.99	
3300	1960	43.02	1727.5	16.18	
3600	1930	43.90	1732.5	15.94	
3900	1890	45.06	1697.5	17.64	
4200	1890	45.06	1709.5	17.05	
4500	1850	46.22	1818.0	11.79	

<sup>a</sup>Color inicial: 3440 U Pt/Co; <sup>b</sup>COD inicial: 2061 mg/L

Las eficiencias obtenidas en la eliminación de CV y COT son menores que las reportadas en estudios previos (GilPavas y Correa-Sanchez, 2020; Núñez *et al.*, 2019; Nars *et al.*, 2019; Hendaoui *et al.*, 2018), y esto puede ser atribuido al pH de operación del sistema. El pH es un parámetro clave cuando se trata de la EC; dependiendo de su valor, los iones de hierro producidos por la disolución de los electrodos de sacrificio pueden convertirse en diferentes formas de óxidos o hidróxidos (Moussa *et al.*, 2017).

Para lograr la eliminación de las moléculas de colorante por precipitación y/o adsorción, es necesaria la presencia de la especie de hierro Fe(OH)<sub>3</sub>. Dado que dicha especie es un hidróxido metálico insoluble (Mook *et al.*, 2017), es preciso que el pH de la solución acuosa oscile entre 6 y 9.5 (Vidal *et al.*, 2017). No obstante, si el pH inicial de la solución es superior a 9.5, las especies dominantes serán los hidróxidos solubles de Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> [ecuación(90)](Sengil y Özacar, 2009).



La generación de estas especies solubles  $[Fe(OH)_4^-]$  disminuye la eficiencia del proceso, ya que se requiere añadir una mayor cantidad de hierro para reemplazar al que permanece disuelto. Un comportamiento similar fue observado por Bilińska *et al.* (2019), quienes señalan que al tratar un efluente textil a pH 12, se genera un estado de equilibrio entre los colorantes y los hidróxidos solubles e insolubles. Este efecto impide un incremento significativo de las eficiencias a pesar de ampliar el tiempo de reacción, debido a la presencia de compuestos metálicos de Fe en forma soluble. Lo anterior se confirma en el trabajo realizado por Gautam *et al.* (2019), en donde también se obtuvo el mismo comportamiento.

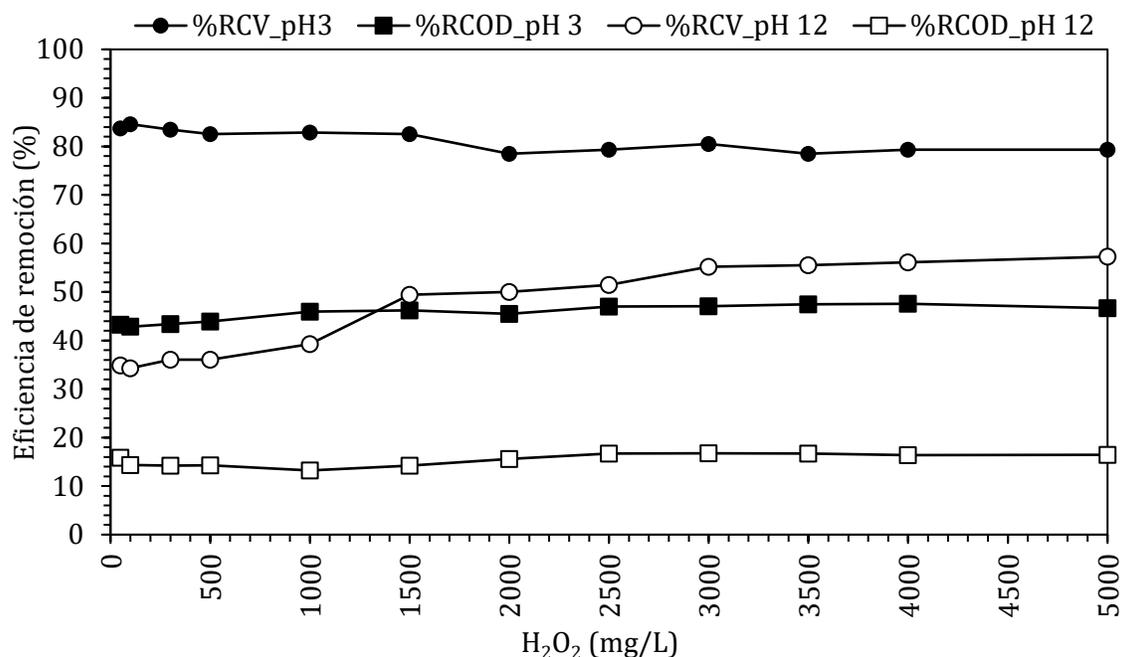
### 3.2.1.3 EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (OQ) INDIVIDUALMENTE

Los resultados correspondientes al tratamiento del efluente textil mediante OQ, se dan a conocer en la Tabla 49 y Figura 20.

**Tabla 49.** Resultados obtenidos del proceso individual de oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Jarra	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH 3				pH ≈12			
		Color Pt/Co	%R CV <sup>a</sup>	COD (mg/L)	%R COD <sup>b</sup>	Color (Pt/Co)	%R CV <sup>a</sup>	COD (mg/L)	%R COD <sup>b</sup>
1	10	890	74.13	1029	50.07	2350	31.69	1808.5	12.25
2	20	760	77.91	998.5	51.55	2260	34.30	1758.0	14.70
3	30	760	77.91	967.0	53.08	2240	34.88	1754.5	14.87
4	40	740	78.49	982.5	52.33	2210	35.76	1739.0	15.62
5	50	560	83.72	1169.5	43.26	2240	34.88	1734.0	15.87
6	100	530	84.59	1178.0	42.84	2260	34.30	1765.5	14.34
7	300	570	83.43	1166.5	43.40	2200	36.05	1768.0	14.22
8	500	600	82.56	1156.5	43.89	2200	36.05	1766.0	14.31
9	1000	590	82.85	1114.0	45.95	2090	39.24	1788.5	13.22
10	1500	600	82.56	1108.5	46.22	1740	49.42	1768.5	14.19
11	2000	740	78.49	1123.5	45.49	1720	50.00	1739.5	15.60
12	2500	710	79.36	1092.5	46.99	1670	51.45	1716.5	16.72
13	3000	670	80.52	1091.0	47.06	1540	55.23	1715.5	16.76
14	3500	740	78.49	1083.0	47.45	1530	55.52	1716.5	16.72
15	4000	710	79.36	1080.5	47.57	1510	56.10	1724.0	16.35
16	5000	710	79.36	1099.0	46.68	1470	57.27	1722.0	16.45

<sup>a</sup>Color inicial: 3440 U Pt/Co; <sup>b</sup>COD inicial: 2061 mg/L



**Figura 20.** Remoción de color (%RVC) y COD (%RCOD) producto del proceso de oxidación a distintas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH =3 y pH ≈12.

Como se puede observar, las eficiencias de remoción del color y de la materia orgánica (COD) fueron aumentando ligeramente al emplear dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de hasta 40 mg/L. Sin embargo, al aplicar dosis superiores a 50 mg/L, dichas eficiencias permanecieron prácticamente constantes e, incluso, en algunos casos disminuyeron. Resulta entonces, con plena evidencia, que el aumento de la cantidad de oxidante no influye de forma significativa sobre la degradación de COD y color.

Otro aspecto que vale la pena resaltar es que el rendimiento del proceso OQ fue mayor operándose en condiciones de medio ácido (pH=3) que en medio alcalino (pH≈12). A grandes rasgos, con un pH de 3 las eliminaciones promedio de color y COD fueron del 80% y 47% respectivamente; mientras que a pH≈12 fueron del 43% y 15%. Una posible explicación a esto es que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es inestable en soluciones neutras o alcalinas y se descompone en agua y oxígeno a pH> 5 (Hamd y Dutta, 2020; Meeker, 1963), de acuerdo con la ecuación:



Así pues, en un medio ácido se obtienen mayores remociones porque el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> genera radicales que promueven la oxidación. Este oxidante se descompone inicialmente en un catión hidrógeno (H<sup>+</sup>) y un anión perhidroxilo (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) [ecuación(92)]. El anión perhidroxilo reacciona con otra molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y da lugar a la formación de radicales

hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) y perhidroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), también llamados especies activas [ecuación (93)]. Sígame de esto, que los  $\text{HO}^\bullet$  pueden reaccionar con otras moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo cual favorece a la formación de más radicales perhidroxilo y agua [ecuación (94)] (Torres *et al.*, 2014).



Los radicales libres son oxidantes inestables que tienen un electrón no apareado en su estructura y para estabilizarse se unen con los electrones de otras moléculas orgánicas, como los colorantes. Las moléculas de colorante se descomponen en cadenas más simples, cambiando su estructura química y reduciendo la absorción óptica de la luz. Esto explica por qué los porcentajes de remoción del color son dos veces más altos que los de COD. Bajo este contexto, podría afirmarse que el principal mecanismo de acción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es la ruptura de los grupos insaturados o cromóforos (responsables del color de las moléculas), y en menor medida la mineralización de la materia orgánica.

### 3.2.2 DISEÑOS DE EXPERIMENTOS PARA EVALUACIÓN DEL PROCESO PE

#### 3.2.2.1 DISEÑO FACTORIAL FRACCIONADO (DFF) $2^{5-1}$

Los resultados del DFF  $2^{5-1}$  aplicado en la PE se muestran en la Tabla 50. Cabe recordar que las variables de respuesta para este caso fueron: remoción de materia orgánica medida como COD (%RCOD) y decoloración medida como absorbancia a 609 nm (%RUV). En este caso, %RCOD varió entre el 10.60% y el 51.33%; mientras que, %RUV osciló entre el 47.27% y el 79.80%.

**Tabla 50.** Resultados obtenidos en DFF  $2^{5-1}$  aplicado el proceso de PE.

Exp.	Matriz experimental					Respuestas					
	A	B	C	D	E	UV <sup>a</sup> (609 nm)	%RUV	COD <sup>b</sup> (mg/L)	%RCOD	Corriente	Voltaje
1	50	2	30	3	Después	1.2	75.76	1109.00	46.19	2.68	1.1
2	150	2	30	3	Antes	1.23	75.15	1110.50	46.12	8.05	1.3
3	50	10	30	3	Antes	1.91	61.41	1147.00	44.35	2.68	1.1
4	150	10	30	3	Después	1.00	79.80	1003.00	51.33	8.05	1.3
5	50	2	100	3	Antes	2.61	47.27	1102.50	46.51	2.68	1.1
6	150	2	100	3	Después	1.4	71.72	1165.50	43.45	8.05	1.3
7	50	10	100	3	Después	1.74	64.85	1118.50	45.73	2.68	1.1
8	150	10	100	3	Antes	1.63	67.07	1013.50	50.82	8.05	1.2
9	50	2	30	7	Antes	2.39	51.72	1539.50	25.30	2.68	1.0
10	150	2	30	7	Después	2.18	55.96	1553.00	24.65	8.05	1.3

**Tabla 50.** Resultados obtenidos en DFF 2<sup>5-1</sup> aplicado el proceso de PE.

Exp.	Matriz experimental					Respuestas					
	A	B	C	D	E	UV <sup>a</sup> (609 nm)	%RUV	COD <sup>b</sup> (mg/L)	%RCOD	Corriente	Voltaje
11	50	10	30	7	Después	1.87	62.22	1820.50	11.67	2.68	1.1
12	150	10	30	7	Antes	2.37	52.12	1640.00	20.43	8.05	1.3
13	50	2	100	7	Después	2.56	48.28	1842.50	10.60	2.68	1.1
14	150	2	100	7	Antes	2.59	47.68	1701.50	17.44	8.05	1.3
15	50	10	100	7	Antes	2.29	53.84	1460.00	29.16	2.68	1.0
16	150	10	100	7	Después	1.88	62.02	1377.50	33.16	8.05	1.2
17	100	6	65	5	Después	1.87	62.22	1360.00	34.01	3.88	1.2
18	100	6	65	5	Antes	1.94	60.83	1336.00	35.18	3.88	1.1

A: Fe (mg/L); B: Relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; C: Densidad de corriente (A/m<sup>2</sup>); D: pH; E: Lugar de dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

<sup>a</sup>UV inicial: 47.65; <sup>b</sup>COD inicial: 2061 mg/L

Los modelos lineales seleccionados con variables codificadas se expresan en las ecuaciones (95) y (96), donde A es la concentración de Fe aplicada, B es la relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C es la densidad de corriente eléctrica, D es el pH de operación y E es el lugar de dosificación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos modelos se utilizaron para identificar las variables que influyen significativamente en la respuesta de %RUV y %RCOD, con un nivel de confianza del 95%.

$$\begin{aligned} \%RCOD = & 34.23 + 1.74 A + 1.65 B + 0.43 C - 12.63 D - 0.81 E + 1.36 AB + 0.63 \\ & AD + 3.46 BC + 0.40 BD + 0.61 CD - 0.70 ABC + 0.48 ACD - 0.54 \\ & ABD + 3.06 BCD \end{aligned} \quad (95)$$

$$\begin{aligned} \%RUV = & 63.99 + 0.41 A + 0.57 B - 1.99 C - 4.31 D + 3.31 E + 1.26 AB + 2.89 \\ & BC - 5.92 AD + 2.58 CD + 1.22 ABD - 0.88 ACD \end{aligned} \quad (96)$$

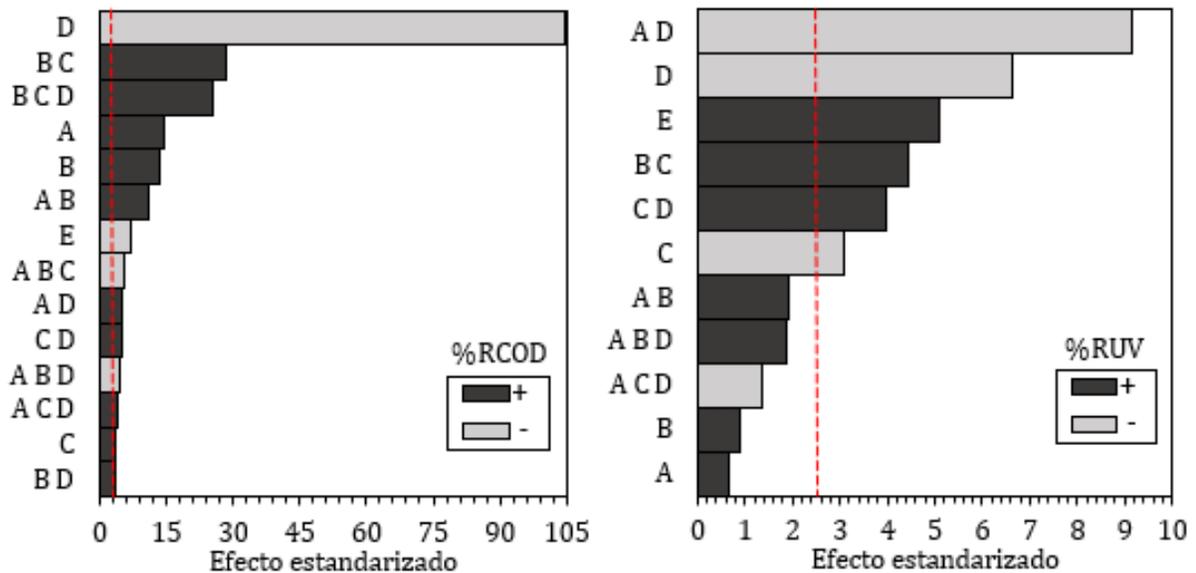
Por otra parte, la Tabla 51 muestra los resultados del análisis de varianza (ANOVA) de los modelos seleccionados. El estadístico R<sup>2</sup> explica el 99.98% de la variabilidad en COD y el 97.21% en UV; mientras que el R<sup>2</sup><sub>ajus</sub>, el 99.87% en COD y el 92.09% en UV. Los valores P (5.1x10<sup>-5</sup> para COD y 8.84x10<sup>-4</sup> para UV) indican que, en efecto, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables.

El objetivo del diseño fraccionado fue identificar los factores que afectan significativamente el %RCOD y al %RUV. La Figura 21 muestra los diagramas de Pareto con los efectos estandarizados para las variables de los dos modelos seleccionados. Los efectos e interacciones situados a la izquierda de la línea de valor crítico se consideran no significativos, mientras que los situados a la derecha sí lo son.

**Tabla 51.** ANOVA para remoción de COD y absorbancia UV utilizando el DFF 2<sup>5-1</sup>.

	SC	GL	CM	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	Σ	MEA	Valor-P
<b>%RCOD</b>										
Modelo	3060.8	14	218.6	933.1	8.7	0.9998	0.9987	0.48	0.16	5.1x10 <sup>-5</sup>
Error	0.7	3	0.2							
Total	3061.5	17	180							
<b>%RUV</b>										
Modelo	1405.2	11	127.7	19	4.0	0.9721	0.9209	2.59	1.27	8.84x10 <sup>-4</sup>
Error	40.35	6	6.7							
Total	1445.4	17	85							

SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; CM: Cuadrado medio; F<sub>1</sub>: CM/CM<sub>error</sub>;  
 F<sub>2</sub>: 0.05, GL<sub>modelo</sub>, GL<sub>error</sub>; σ: Error estándar del estimado; MEA: error absoluto medio



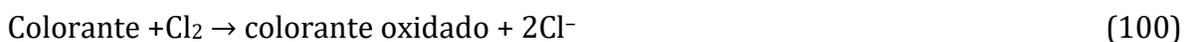
**Figura 21.** Diagrama de Pareto para remoción de COD y UV utilizando un DFF 2<sup>5-1</sup>.

En cuanto al %RCOD, se observa que todas las variables incluidas en el modelo son significativas; sin embargo, las que tuvieron un mayor efecto son el pH (D), el Fe (A) y la relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B), así como las interacciones BC (ADE), BCD (AE) y AB (CDE), en ese orden. En el diseño fraccionado 2<sup>5-1</sup>, una de las variables principales (E) y todas las interacciones se confunden con otras variables; no obstante, considerando que las interacciones de segundo orden tienen más posibilidades de afectar que las de tercer orden, las interacciones BC, AE y AB fueron las que más afectaron a la respuesta %RCOD. En el caso de UV, no todas las variables incluidas en el modelo tuvieron una influencia significativa. Asimismo, la interacción Fe-pH (AD) es la que tuvo mayor efecto en la respuesta, seguida del pH (D), el lugar de aplicación del peróxido (E), BC, CD y la

densidad de corriente (C). Finalmente, la relación Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B) y el Fe (A) no presentaron un efecto estadísticamente significativo sobre la respuesta %RUV.

Estos resultados indican que el pH (D) es el factor con mayor influencia significativa en la degradación del COD y la decoloración (medida como disminución en la absorbancia UV) cuando se trabaja a su nivel -1 (pH=3), confirmando así, que la reacción de Fenton presenta su máxima actividad catalítica a pH 2.8-3.0, después de lo cual, su eficiencia tiende a bajar por efecto de la precipitación del hierro como Fe(OH)<sub>3</sub>, y la degradación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (Oturán y Oturán, 2018; Abbas y Abbas, 2018).

En cuanto a la dosis de Fe (A) y la relación másica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B), se observó que %RCOD y el %RUV aumentan en función del valor de estos factores (nivel +1), lo que significa que se requiere agregar más hierro (y posiblemente también más peróxido, por estequiometría) para reducir el color y el contenido de COD residual. Sin embargo, esto no quiere decir que necesariamente habría más rompimiento de enlaces moleculares al incrementar su concentración, sino más bien, que los contaminantes pueden eliminarse por precipitación y/o adsorción, gracias a la producción de hidróxidos metálicos insolubles. Por otro lado, cuando la cantidad de hierro es mayor, se requiere aplicar una corriente eléctrica más elevada, de donde resulta una mayor formación de especies oxidantes [según las reacciones en cadena (97)-(100)], las cuales sí inducirían a la ruptura de los enlaces. El-Ashtoukhy *et al.*, (2017) informaron que el Cl<sub>2</sub> generado es capaz de oxidar los flóculos de hidróxido/óxido de hierro, el colorante y sus productos intermedios de degradación y, de igual manera, estos productos oxidados pueden posteriormente eliminarse por atracción y atrapamiento físico mediante mecanismos de precipitación y adsorción.



En cuanto a la densidad de corriente eléctrica (C), la eficacia de la decoloración fue mayor cuando se trabajó en su nivel (-1). En el caso del lugar de aplicación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E), se observó que es mejor aplicarlo después de producir el hierro. Es importante resaltar que el hecho de que los modelos con mejor ajuste fueran lineales indica que no se ha alcanzado la zona de optimización para estas variables.

De estos resultados se concluye que, respecto al comportamiento de las dos variables de respuesta, la concentración de hierro y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son factores influyentes y es conveniente conocer sus valores óptimos de operación; por consiguiente, se requiere un diseño central compuesto (DCC), ampliando y recorriendo la zona de estudio hacia

una mayor concentración de ambos reactantes. Para los siguientes experimentos, el pH y la densidad de corriente eléctrica se fijaron en su valor más bajo; el pH (valor seleccionado = 3) porque se demostró que se requieren condiciones ácidas para favorecer la reacción homogénea de Fenton, y la densidad de corriente (valor seleccionado: 30 A/m<sup>2</sup>), debido a que los valores bajos previenen la pasivación de los electrodos. Asimismo, se estableció como constante el lugar de aplicación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se resolvió que debe aplicarse después del proceso de EC con el fin de evitar la oxidación antes de la presencia de hierro, así como problemas en la operación por la formación de espuma en el reactor.

### 3.2.2.2 DISEÑO CENTRAL COMPUESTO (DCC): ETAPA 1

A partir de la información obtenida en el DFF, se consideró un DCC para estudiar el efecto de la concentración de hierro (A) y de peróxido (B) de manera independiente. Los resultados se ajustaron a modelos lineales multivariantes de segundo orden para determinar las condiciones óptimas de operación que maximizaran la eliminación de COD y UV. Los modelos seleccionados se expresan mediante las ecuaciones (101) y (102) con variables codificadas:

$$\%RCOD = 74.44 + 1.15 A + 2.66 B + 1.31 AB + 2.17 B^2 \quad (101)$$

$$\%RUV = 85.15 + 1.68 A + 4.0 B + 0.52 AB + 1.7 B^2 - 1.19 A^2B - 0.75 B^2A \quad (102)$$

En la Tabla 52 se muestra las condiciones experimentales evaluadas en el DCC (Etapa 1), así como las variables de respuesta %RCOD y %RUV experimentales y sus respectivos valores predichos obtenidos con los modelos. Como se observa, el %RCOD varió entre el 72.83% y el 82.78%; mientras que el %RUV, entre el 82.29% y el 93.80%, lo que indica un aumento significativo con respecto a las eficiencias logradas en el DFF.

**Tabla 52.** Matriz de diseño y respuestas obtenidas en el DCC: Etapa 1

Exp	Factores		Respuestas							
	A	B	COD <sup>a</sup> (mg/L)	%RCOD exp.	%RCOD pred. <sup>c</sup>	UV <sup>b</sup> (609 nm)	%RUV exp.	%RUV pred. <sup>d</sup>	Corriente	Voltaje
1	270	300	520.0	74.77	74.11	14.65	69.26	67.94	6.26	1.1
2	600	300	507.5	75.38	73.80	15.00	68.53	69.02	13.96	1.3
3	270	1000	475.0	76.95	76.81	10.01	78.99	81.01	6.26	1.1
4	600	1000	355.0	82.78	81.72	7.17	84.95	82.10	13.96	1.3
5	435	650	532.5	74.16	74.44	13.82	71.00	72.02	10.02	1.3
6	435	650	530.0	74.28	74.44	12.85	73.03	72.02	10.02	1.2
7	201.6	650	560.0	72.83	72.82	13.38	71.92	71.25	4.70	1.1
8	668.3	650	520.0	74.77	76.06	13.68	71.29	72.79	15.42	1.3
9	435	155	540.0	73.80	75.03	13.02	72.68	73.09	10.02	1.2
10	435	1145	370.0	82.05	82.54	8.33	82.52	82.94	10.02	1.3

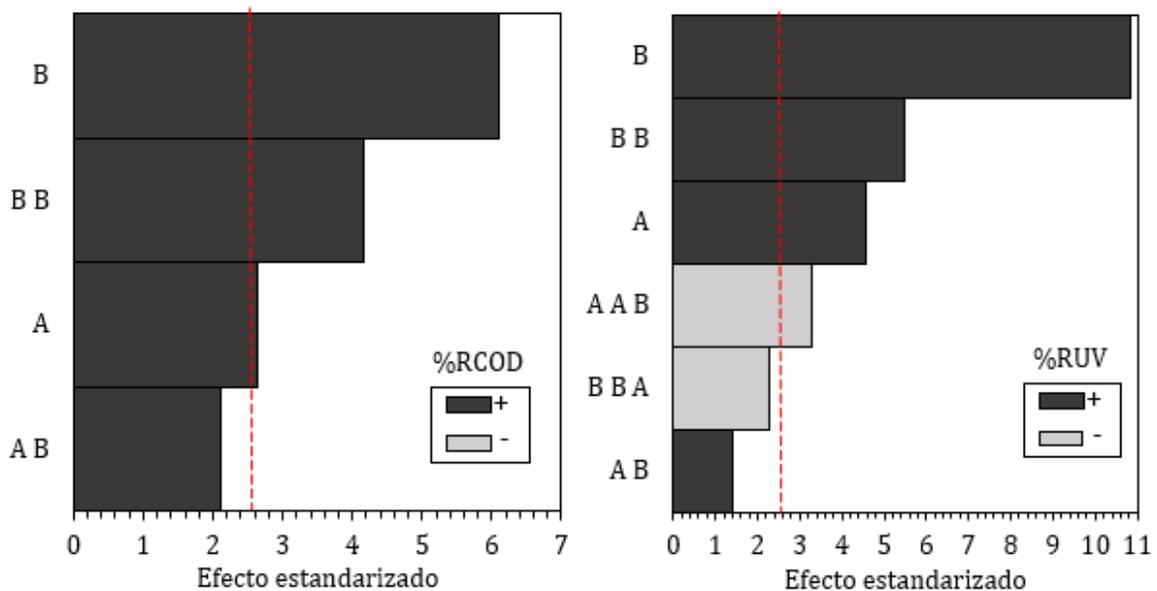
<sup>a</sup> COD inicial: 2061 mg/L; <sup>b</sup> Abs inicial: 47.654; <sup>c</sup> Calculado con ecuación (101); <sup>d</sup> Calculado con ecuación (102).

La Tabla 53 muestra el ANOVA de los modelos estadísticos seleccionados y en la Figura 22 se ilustra el diagrama de Pareto con efectos estandarizados en %RCOD y %RUV. Para ambos casos A, B y B<sup>2</sup> tienen un valor t<sub>0</sub> superior a 2.57 (obtenido a partir de tablas considerando  $\alpha=0.05$  y 5 grados de libertad asociados al error). Esto quiere decir que, en efecto, los factores de estudio afectan significativamente a las variables de respuesta, con un 95% de confianza. De igual modo, el parámetro estadístico R<sup>2</sup> indica que los modelos seleccionados explican el 92.96% de la variabilidad en COD y el 98.74% en UV. Se sabe que el estadístico R<sup>2</sup> ajustado es el más adecuado para comparar modelos con mayor número de variables independientes; en este caso, los valores obtenidos fueron del 87.32% y 96.21% para COD y UV respectivamente.

**Tabla 53.** ANOVA para remoción de COD y UV obtenida en la Etapa 1 de DCC 2<sup>2</sup>

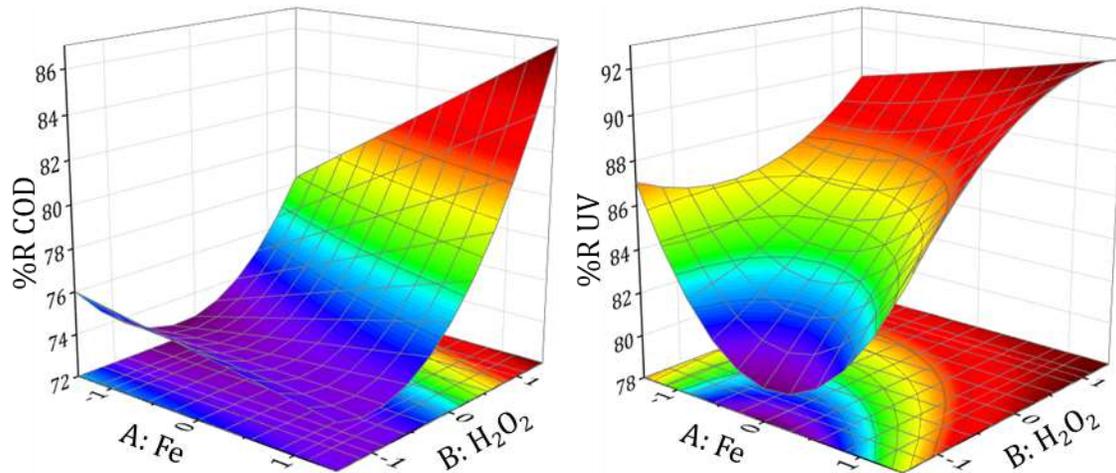
	SC	GL	CM	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	$\sigma$	MEA	Valor-P
<b>%RCOD</b>										
Modelo	100.2	4	25.1	16.5	5.2	0.9296	0.8732	1.23	0.7	4.37E-03
Error	7.6	5	1.5							
Total	108	9	12							
<b>%RUV</b>										
Modelo	127.7	6	21.3	39.1	8.9	0.9874	0.9621	0.74	0.4	6.13E-03
Error	1.64	3	0.5							
Total	129	9	14							

SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; CM: Cuadrado medio; F<sub>1</sub>: CM/CM<sub>error</sub>; F<sub>2</sub>: 0.05, GL<sub>modelo</sub>, GL<sub>error</sub>;  $\sigma$ : Error estándar del estimado; MEA: error absoluto medio



**Figura 22.** Diagrama de Pareto para remoción de COD (%RCOD) y color (%RUV) obtenidos en la etapa 1 de DCC 2<sup>2</sup>.

Por otro lado, los gráficos de superficie de respuesta (Figura 23) muestran que la zona de optimización sigue estando fuera del área de estudio, y que la mayor eficiencia apunta hacia una mayor concentración de ambos reactivos. Esto induce a realizar otro DCC con el propósito de explorar otras zonas de estudio en las cuales haya una mayor disminución de COD y UV.



**Figura 23.** Superficies de respuesta del DCC etapa 2 para la interacción de Fe (201.6 – 668.3 mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (155 - 1145 mg/L) en el %RCOD y %RUV.

### 3.2.2.3 DISEÑO CENTRAL COMPUESTO: ETAPA 2

Tomando como base los resultados del DCC de la etapa anterior, este segundo diseño se realizó con la intención de cubrir la zona de respuesta en la que se observaba la máxima disminución del COD. Para tal efecto, las variables estudiadas siguieron siendo la concentración de hierro (A) y la concentración de peróxido (B); no obstante, se emplearon concentraciones superiores a las evaluadas en el diseño anterior. Los resultados se ajustaron a un modelo lineal multivariante de segundo orden para determinar las condiciones óptimas de operación. Los modelos seleccionados se muestran en las ecuaciones (103) y (104) con factores codificados:

$$\%RCOD = 84.61 + 1.13 A - 0.26 B - 1.57 A^2 + 1.43 B^2A \quad (103)$$

$$\%RUV = 96.28 + 1.05 A - 0.01 B - 1.99 A^2 - 1.02 B^2A \quad (104)$$

En la Tabla 54 se presentan las condiciones experimentales evaluadas en el segundo DCC, junto con las variables de respuesta %RCOD y %RUV, así como sus respectivos valores predichos por el modelo de regresión seleccionado. El %RCOD osciló entre el

79.38% y el 86.56%, mientras que el %RUV entre el 90.52% y el 96.77%, lo que supone un incremento respecto a las eficiencias obtenidas en el diseño anterior.

**Tabla 54.** Matriz de diseño y respuestas obtenidas en el DCC etapa 2.

Exp	Factores		Respuestas							
	A	B	COD <sup>a</sup> (mg/L)	%RCOD exp.	%RCOD pred. <sup>c</sup>	UV <sup>b</sup> (609 nm)	%RUV exp.	%RUV pred. <sup>d</sup>	Corriente	Voltaje
1	570	970	394	80.88	80.73	0.39	92.08	92.24	13.12	1.2
2	800	970	277	86.56	85.85	0.16	96.77	96.36	18.37	1.3
3	570	1670	391	81.03	80.22	0.35	92.98	92.22	13.12	1.3
4	800	1670	297	85.59	85.34	0.17	96.54	96.34	18.37	1.3
5	685	1320	308	85.06	84.61	0.16	96.71	96.28	15.74	1.3
6	685	1320	303	85.30	84.61	0.20	96.04	96.28	15.74	1.2
7	685	1320	313	84.81	84.61	0.18	96.31	96.28	15.74	1.3
8	522.4	1320	425	79.38	79.86	0.47	90.52	90.82	12.14	1.2
9	847.6	1320	359	82.58	83.06	0.32	93.48	93.78	19.68	1.3
10	685	825	332	83.89	84.97	0.19	96.14	96.30	15.74	1.3
11	685	1815	350	83.02	84.25	0.22	95.61	96.27	15.74	1.3

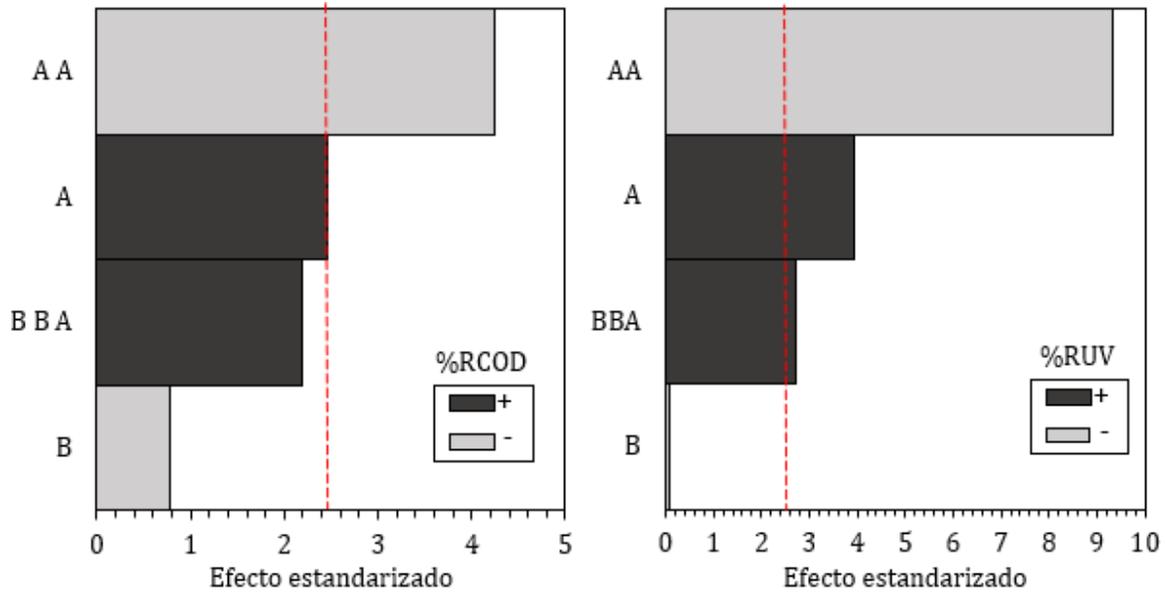
<sup>a</sup> COD inicial: 2061 mg/L; <sup>b</sup> Abs inicial: 47.654; <sup>c</sup> Calculado con ecuación(103); <sup>d</sup> Calculado con ecuación (104).

En la Tabla 55 se muestra el ANOVA y en la Figura 24 los diagramas de Pareto para el COD y el UV, donde se observa que, en ambos casos A y A<sup>2</sup> tienen un valor t<sub>0</sub> mayor a 2.45 (obtenido a partir de tablas considerando  $\alpha=0.05$  y 6 grados de libertad asociados al error), lo que indica que afectan significativamente a las variables de respuesta, con un 95% de confianza. El parámetro R<sup>2</sup> explica el 90.23% de la variabilidad de COD y el 96.45% de UV. El R<sup>2</sup> ajustado es del 83.72% para el COD y del 94.08% para la UV.

**Tabla 55.** ANOVA para remoción de COD y UV obtenidos en el DCC etapa 2.

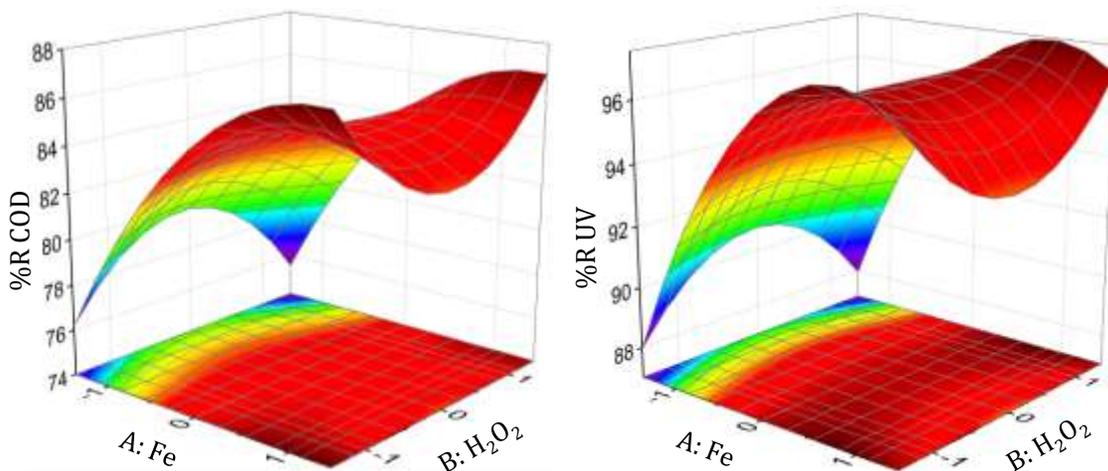
	SC	GL	CM	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	$\sigma$	MEA	Valor-P
<b>%RCOD</b>										
Modelo	47.2	4	11.8	13.9	4.5	0.9023	0.8372	0.92	0.6	3.45E-03
Error	5.1	6	0.8							
Total	52.3	10	5							
<b>%RUV</b>										
Modelo	45.9	4	11.5	40.7	4.5	0.9645	0.9408	0.53	0.3	1.75E-04
Error	1.7	6	0.3							
Total	47.6	10	5							

SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; CM: Cuadrado medio; F<sub>1</sub>: CM/CM<sub>error</sub>; F<sub>2</sub>: 0.05, GL<sub>modelo</sub>, GL<sub>error</sub>;  $\sigma$ : Error estándar del estimado; MEA: error absoluto medio



**Figura 24.** Diagramas de Pareto para remoción de COD(%RCOD) y color (%RUV) obtenidos en el DCC etapa 2.

En los gráficos de superficie de respuesta generados (Figura 25), es posible apreciar que la zona de optimización para la remoción de COD y UV se encuentra dentro de los límites estudiados. Se observan dos zonas de optimización para ambas variables de respuesta encontrándose con la aplicación de la dosis más alta de Fe y con la dosis más baja (zona 1) o más alta (zona 2) de  $H_2O_2$ .



**Figura 25.** Superficies de respuesta del DCC etapa 2 para la interacción de Fe (522.4 – 847.6 mg/L) y  $H_2O_2$  (825 - 1815 mg/L) en el %RCOD y %RUV.

### 3.2.3 VALIDACIÓN DE MODELO Y CONTRIBUCIÓN DE PROCESOS INDIVIDUALES

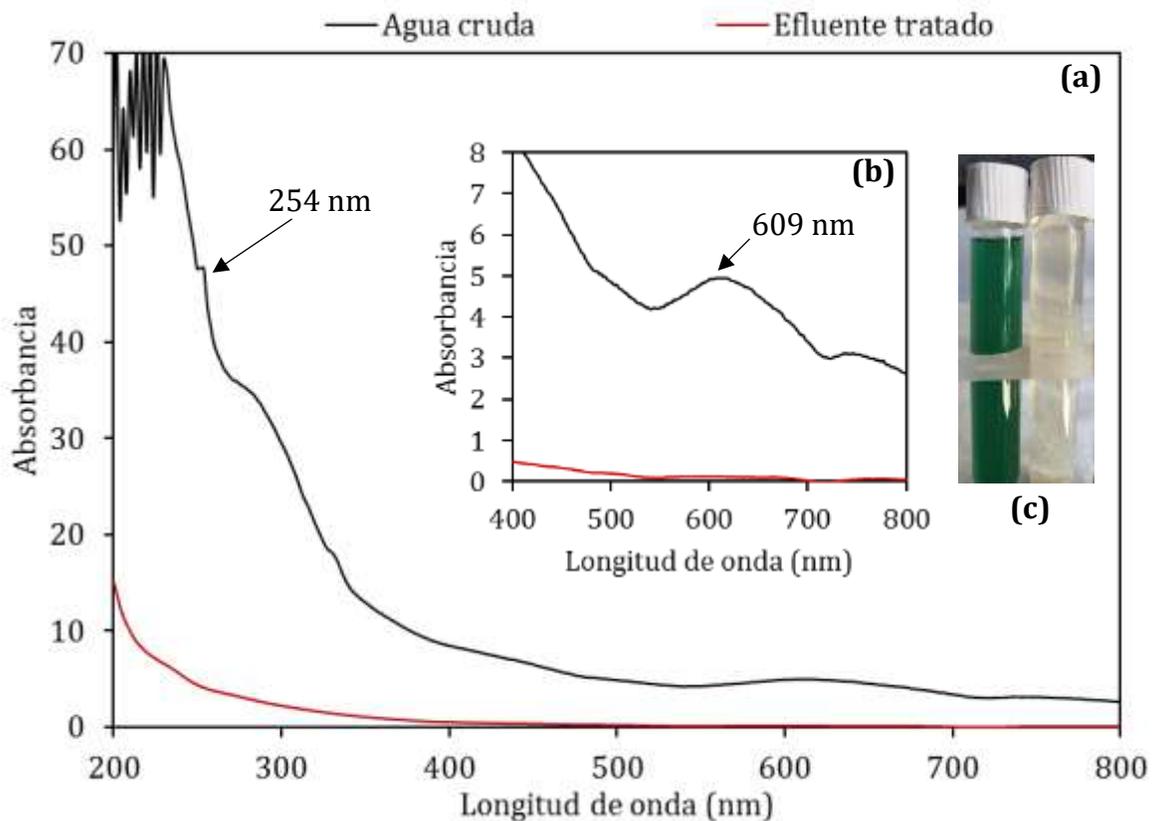
De las dos zonas de mayor eficiencia se seleccionó la que implica menos consumo de reactivos y por lo tanto menos costos de operación (zona 1) para verificar la certeza de la predicción de los modelos. Se realizó un punto adicional dentro de la zona con  $\text{Fe} = 0.539$  (747 mg/L) y  $\text{H}_2\text{O}_2 = -0.269$  (1225.95 mg/L), que dio como resultado eficiencias de remoción de 84.89% de COD calculado con el modelo y 86.37% experimental, es decir, una diferencia de 1.48%. En el caso de la decoloración (UV), con el modelo se obtuvo 96.31% y experimental 97.68%, dando una diferencia de 1.37%. En vista de ello, se valida que el grado de precisión de los modelos obtenidos es alto. La caracterización final del efluente tratado en estas condiciones se muestra en la Tabla 56.

**Tabla 56.** Caracterización final del efluente tratado con PE en zona de optimización (pH 3, 747 mg/L de Fe y 1225.95 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Parámetro	Unidades	Agua cruda	Agua tratada por PE	%R <sub>PE</sub>
pH	-	11.91	7.25	-
Conductividad eléctrica	mS/cm	28.21	32.46	-
Sólidos totales (ST)	g/L	23.91	19.8	17.19
Sólidos suspendidos totales (SST)	g/L	0.20	0.13	34.65
Sólidos disueltos totales (SDT)	g/L	23.70	19.67	17
Sólidos totales volátiles (STV)	g/L	2.86	0.8	72.03
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	g/L	0.11	0.02	83.93
Sólidos disueltos volátiles (SDV)	g/L	2.59	0.78	69.88
Color aparente	U Pt/Co	4,440.00	2100	52.7
Color verdadero	U Pt/Co	3,440.00	640	81.4
Absorbancia (254 nm)	Abs	47.65	4.08	91.44
Absorbancia (609 nm)	Abs	4.73	0.115	97.68
Turbiedad	NTU	172.00	2.29	98.67
Sulfato	g/L	3.63	8.75	-
Nitrato	mg/L	19.33	8	58.61
Nitrito	mg/L	33.43	0.2	99.4
Alcalinidad Total (como $\text{CaCO}_3$ )	mg/L	3,766.60	350	90.71
Alcalinidad del hidróxido	mg/L	0	0	-
Alcalinidad del carbonato	mg/L	2,100.00	0	100
Alcalinidad del bicarbonato	mg/L	1,666.60	350	79
Dureza total	mg/L	209.33	156	25.48
Dureza de calcio	mg/L	205.33	110	46.43
Demanda química de oxígeno (DQO)	mg/L	4,828.33	920	80.95
Demanda biológica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	mg/L	845.00	318	62.36
Relación DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0.18	0.34	-
Carbón orgánico disuelto (COD)	mg/L	2,061.00	281	86.37
Hierro	mg/L	3.00	0.4	86.67

PE: Peroxidación electroquímica; %R<sub>PE</sub>: Eficiencia de remoción (%) obtenida del proceso PE

La Figura 26 muestra el espectro UV-Vis y la coloración del agua residual cruda y tratada.



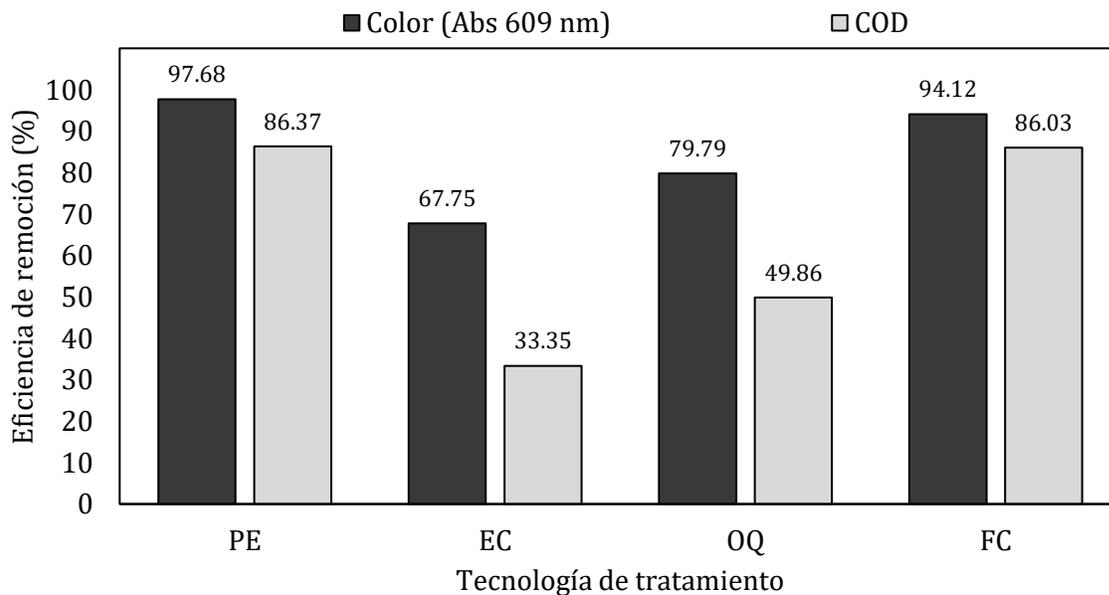
**Figura 26.** Espectro UV-Vis comparativo del agua residual textil cruda y del efluente tratado por PE (pH 3, 747 mg/L de Fe y 1225.95 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). (a) Región UV-Vis completa; (b) Región visible; (c) Color del efluente antes y después de tratamiento.

En la región UV del espectro (200-400 nm), se detectó un pico a 254 nm en el agua cruda; este pico puede atribuirse a los compuestos aromáticos del efluente (Santhanam *et al.*, 2017). La absorbancia en ese rango de longitudes de onda particular se empleó para evaluar el color provocado por la contaminación orgánica soluble en la muestra, al detectarse ahí los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos (Bouazza *et al.*, 2019). Los picos detectados en la región de 250-300 nm, además de ser originados por presencia de compuestos aromáticos cíclicos, pueden mostrar la presencia de compuestos de azufre (NaO<sub>3</sub>S), que son grupos funcionales fáciles de encontrar en las moléculas de colorante presentes en el agua residual cruda. Las irregularidades o ligeros picos detectados alrededor de los 280-300 nm se deben probablemente a los sólidos en suspensión presentes en la muestra (Thomas y Thomas, 2017).

Por otra parte, la respuesta obtenida en la región visible (400-800 nm) se obtiene a partir de las longitudes de onda de luz que transmite una solución. En otras palabras, se detecta su color. Dado que, en este caso, se trata de un agua residual de color verde (color transmitido), su color absorbente es el naranja y su pico de absorción se encuentra entre 595 y 650 nm (Loudon y Parise, 2016), siendo el máximo a 609 nm.

Al analizar el espectro que corresponde a la muestra de agua residual tratada, se observó que el pico detectado a 254 nm se redujo de 47.65 a 4.08, lo que significa que los dobles enlaces de las moléculas, así como los anillos aromáticos, sufrieron una ruptura y se transformaron en moléculas más simples. En cuanto al pico en la región visible (609 nm), éste decreció de 4.95 a 0.115, lo que ~~indica~~ coteja con la decoloración visible del agua residual cruda, tal y como se muestra en la fotografía de la muestra antes y después del tratamiento (Figura 26). De igual modo, las irregularidades detectadas en la región cercana a los 300 nm desaparecieron por completo porque la turbidez del efluente fue prácticamente eliminada.

Se evaluaron las contribuciones individuales de la PE comparando los dos componentes principales del proceso: aplicación de Fe por electrocoagulación (EC) y aplicación de  $H_2O_2$  (OQ) en %RUV y %RCOD; esto, bajo las mejores condiciones de operación previamente determinadas. A su vez, se llevó a cabo la comparación contra un proceso Fenton Convencional (FC). En la Figura 27 se reportan las eficiencias de remoción obtenidas.



**Figura 27.** Eficiencias de eliminación obtenidas al tratar el afluente con PE (747 mg/L de Fe y 1225.95 mg/L de  $H_2O_2$ ), EC (747 mg/L de Fe) y OQ (1225.95 mg/L de  $H_2O_2$ ) a pH 3.

Se observa que el proceso PE no es la suma de las eficiencias obtenidas por cada uno de los sistemas individualmente (EC y OQ), sino un efecto sinérgico entre ellos. También, al comparar los dos procesos Fenton evaluados: el electroquímico (PE) y el convencional (FC), se obtuvo que las eficiencias son ligeramente menores en el segundo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Suhan *et al.*, (2020), quienes evaluaron las mismas tecnologías en la remoción de un colorante textil logrando eficiencias del 19.8% de COD y 91% de color con EC, 56.7% de COD y 97.8% de color con PE y, 53% de COD y 91% de color con FC.

Finalmente, se cuantificó el volumen de lodo residual producido por ambos procesos, siendo éste de 3.24 g/L para PE y de 8.87 g/L para FC.

### **3.3 FOTO FENTON HETEROGÉNEO (FFH)**

El objetivo general en esta etapa experimental, fue evaluar el proceso foto-Fenton heterogéneo (FFH) utilizando escoria de cobre y radiación solar natural, en la remoción de color y degradación de materia orgánica del efluente textil. Para esta serie de experimentos se trabajó con el lote 2 de agua textil descrito en la Tabla 44.

#### **3.3.1 PRUEBAS EXPLORATORIAS**

##### **3.3.1.1 DISEÑO CENTRAL COMPUESTO (DCC) PRELIMINAR**

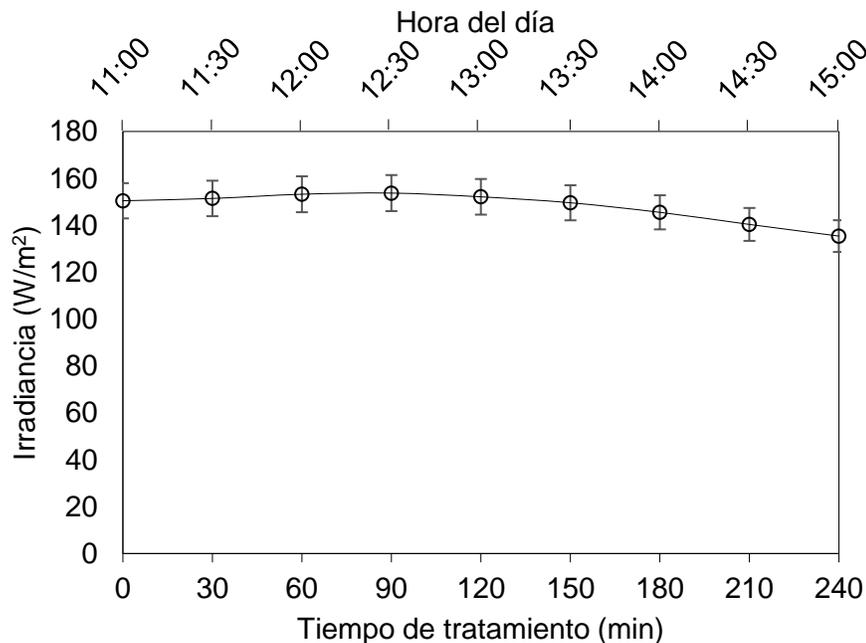
El compilado de resultados a los 240 min de tratamiento se muestra en la Tabla 57. En la región experimental evaluada, los porcentajes de disminución de la absorbancia a 226 nm oscilan entre 5 y 17%; mientras que, para absorbancia a 515 nm del 19 al 39%; las eficiencias de remoción para color verdadero están entre 19 y 33% y para DQO de 4 a 18%, siendo el experimento 12 (9.5 g/L de ECu, 2508 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH 7) el de máxima remoción.

Con el fin de observar si existía algún efecto de la irradiancia de luz solar aplicada, se le dio seguimiento a lo largo de los 240 min de tratamiento, tal como se muestra en la Figura 28. Para el caso de estos experimentos, todas las corridas se llevaron a cabo en días diferentes y en un horario de 12:00 p.m. a 16:00 p.m. Es preciso señalar que no se observó una diferencia significativa en la irradiancia para los distintos días evaluados.

**Tabla 57.** Resultados obtenidos en pruebas preliminares para FFH, a los 240 minutos de tratamiento

	Factores			Respuestas							
	A	B	C	Abs 226 nm	%R <sub>226nm</sub> <sup>a</sup>	Abs 515 nm	%R <sub>515nm</sub> <sup>b</sup>	CV (Pt/Co)	%R <sub>cv</sub> <sup>c</sup>	DQO (mg/L)	%R <sub>DQO</sub> <sup>d</sup>
1	4	509	4.5	44.7	7%	4.1	24%	7390	22.6%	1384	6.9%
2	15	509	4.5	43.9	9%	4.2	22%	7640	20.0%	1346	9.4%
3	4	2000	4.5	43.8	9%	4.1	23%	7520	21.3%	1371	7.7%
4	15	2000	4.5	44.1	9%	4.0	25%	7440	22.1%	1359	8.5%
5	4	509	9	43.5	10%	4.1	23%	7460	21.9%	1314	11.6%
6	15	509	9	43.8	9%	4.2	22%	7610	20.3%	1351	9.1%
7	4	2000	9	42.5	12%	3.7	30%	6680	30.1%	1310	11.8%
8	15	2000	9	41.9	13%	3.6	33%	6520	31.7%	1271	14.5%
9	0	1254	7	42.5	12%	3.8	29%	6720	29.6%	1287	13.4%
10	19	1254	7	40.4	16%	3.7	30%	6550	31.4%	1247	16.1%
11	9.5	0	7	44.5	8%	4.3	19%	7780	18.5%	1362	8.3%
<b>12</b>	<b>9.5</b>	<b>2508</b>	<b>7</b>	<b>40.0</b>	<b>17%</b>	<b>3.2</b>	<b>39%</b>	<b>6400</b>	<b>33.0%</b>	<b>1218</b>	<b>18.0%</b>
13	9.5	1254	3	42.7	11%	3.6	31%	6800	28.8%	1300	12.5%
14	9.5	1254	10.5	45.7	5%	3.7	29%	6920	27.5%	1431	3.7%
15	9.5	1254	7	40.9	15%	3.6	32%	6720	29.6%	1289	13.3%
16	9.5	1254	7	40.9	15%	3.4	36%	6480	32.1%	1297	12.7%
17	9.5	1254	7	42.8	11%	3.8	28%	6930	27.4%	1331	10.4%

A= Ecu (mg/L); B= H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg/L); C= pH; <sup>a</sup>Abs inicial 226 nm = 48.23; <sup>b</sup>Abs inicial 515 nm = 5.35; <sup>c</sup>Color verdadero inicial (CV) = 9950 Pt/Co; <sup>d</sup>DQO inicial = 1486 mg/L

**Figura 28.** Irradiación solar a lo largo del tiempo para cada uno de los experimentos correspondientes al DCC.

**3.3.1.2 EVALUACIÓN CON FONDO DE REACTOR LLENO DE ECu Y 1 CM DE TIRANTE DE AGUA**

Tomando como base los resultados obtenidos en el DCC anterior, se optó por realizar otros experimentos preliminares en los cuales se aumentó la dosis de ECu hasta 100 g/L con el fin de cubrir el fondo del reactor completamente con el catalizador. Por otro lado, se buscó observar el efecto de disminuir el tirante de agua a 1 cm con el objetivo de favorecer la penetración de luz. La dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el pH de operación se fijaron (2508 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH 7) considerando la mejor condición encontrada (Experimento 12, Tabla 57).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 58. Se observó que el efecto provocado al aumentar la dosis de ECu (de 9.5 a 100 g/L) y disminuir el tirante de agua (de 2 a 1 cm) es significativo, ya que en comparación con el DCC 1 preliminar, en este experimento se obtuvieron eficiencias de remoción, a los 240 min de tratamiento, del 44.7% en abs a 226 nm (antes 17%), 64.9% en abs a 515 nm (antes 39%) y 61.7% en color verdadero (antes 33%). También se le dio seguimiento a la DQO, obteniéndose remociones del 50% a los 240 minutos.

**Tabla 58.** Resultados para experimento con 1 cm de tirante de agua, fondo lleno de ECu (100 g/L), 2508 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH inicial de 7.

t min	pH	%RA <sub>226</sub> <sup>a</sup>	%RA <sub>515</sub> <sup>b</sup>	%RCV <sup>c</sup>	%RDQO <sup>d</sup>	Representación gráfica
0	6.99	0.0	0.0	0.0	0.0	
30	8.60	16.3	20.3	23.8	15.9	
60	8.73	25.9	44.0	38.0	29.6	
90	8.97	38.0	53.8	48.3	36.1	
120	8.96	42.1	64.0	57.3	44.1	
150	9.02	44.3	64.8	60.6	49.5	
180	9.08	44.5	64.6	61.5	50.2	
210	9.11	44.8	64.8	61.6	49.5	
240	9.14	44.7	64.9	61.7	50.0	

<sup>a</sup>Abs inicial 226 nm = 48.23; <sup>b</sup>Abs inicial 515 nm = 5.35; <sup>c</sup>Color verdadero inicial (CV) = 9950 Pt/Co; <sup>d</sup>DQO inicial = 1486 mg/L

Otro fenómeno observado en las pruebas realizadas fue el aumento del pH, el cual lo hacía paulatinamente hasta llegar a un valor de 9 al concluir cada tratamiento, en especial cuando se iniciaba con un valor de 7. Por tal motivo se optó por controlar el pH a lo largo de las pruebas, ajustándolo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cuando fuera necesario; esto con el propósito de observar la influencia real del pH en el rendimiento.

### 3.3.1.3 EVALUACIÓN CON FONDO DE REACTOR LLENO DE ECu Y 0.5 CM DE TIRANTE DE AGUA

Siguiendo con los experimentos preliminares, en esta ocasión se aumentó aún más la dosis de ECu (de 100 a 133 g/L) ya que se observó que los 100 g/L utilizados anteriormente no alcanzaban para cubrir en su totalidad el fondo del reactor, quedando espacios vacíos. También, se pretendió observar el efecto de disminuir aún más el tirante de agua (de 1 a 0.5 cm) con el fin de favorecer aún más la penetración de luz solar. La dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el pH de operación se mantuvieron constantes (2508 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH 7).

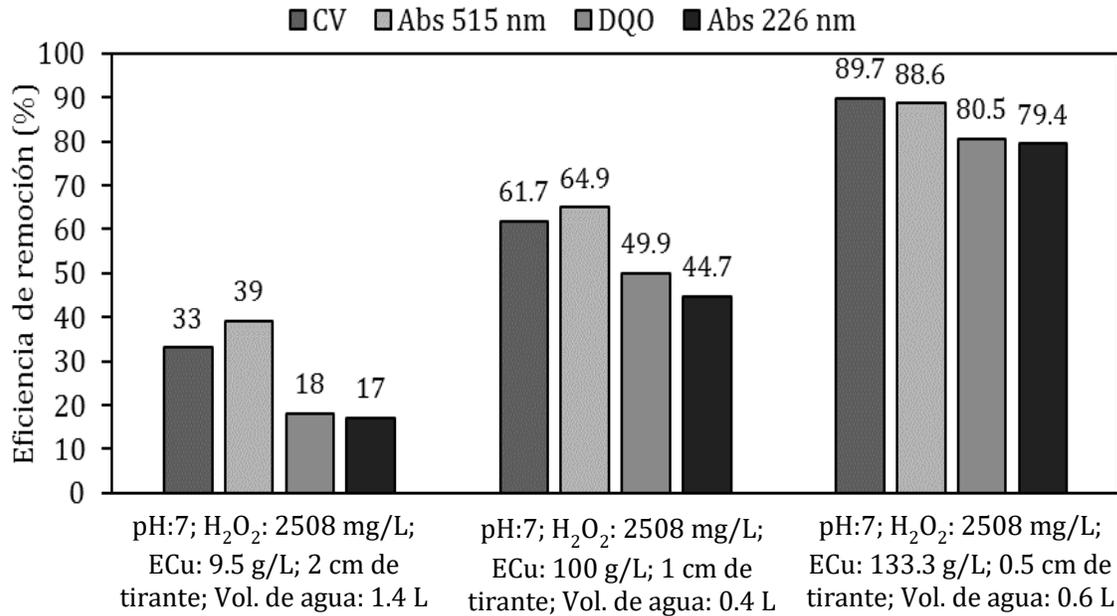
Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 59. Se observa que, en comparación con el experimento anterior, las eficiencias de remoción a los 240 min de tratamiento aumentaron, siendo de 79.4% en abs a 226 nm (antes 44.7%), 88.6% en abs a 515 nm (antes 65%), 89.7% en color verdadero (antes 61.7%) y 80.5% en DQO (antes 50%).

**Tabla 59.** Resultados para experimento con fondo de reactor lleno de ECu (80 g = 133 g/L), 0.5 cm de tirante de agua, 2508 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH 7.

t min	pH	%RA <sub>226</sub> <sup>a</sup>	%RA <sub>515</sub> <sup>b</sup>	%RCV <sup>c</sup>	%RDQO <sup>d</sup>	Representación gráfica
0	6.99	0	0	0	0	
30	7.01	18.7	21.1	16.2	26.0	
60	7.04	44.9	37.1	41.8	46.8	
90	7.00	53.2	60.9	63.1	60.5	
120	7.04	64.2	75.7	75.1	65.6	
150	7.07	68.5	79.3	79.3	70.7	
180	7.06	71.8	83.8	83.2	73.3	
210	7.01	74.5	86.2	86.0	77.3	
240	7.06	79.4	88.6	89.7	80.5	

<sup>a</sup>Abs inicial 226 nm = 48.23; <sup>b</sup>Abs inicial 515 nm = 5.35; <sup>c</sup>Color verdadero inicial (CV) = 9950 Pt/Co; <sup>d</sup>DQO inicial = 1486 mg/L

Ahora bien, en la Figura 29 se muestra una comparación de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares. Como se observa, las eficiencias aumentaron en aquellos experimentos con menor tirante y mayor dosis de catalizador. Esto indica que tanto el tirante como la dosis influyeron en los resultados, lo cual es comprensible, ya que la radiación penetra hasta la escoria con mayor eficiencia cuando el tirante de agua es menor; además, al existir una mayor área superficial de contacto, la formación de especies oxidantes también se incrementa.



**Figura 29.** Comparativa de resultados obtenidos en pruebas preliminares del proceso FFH.

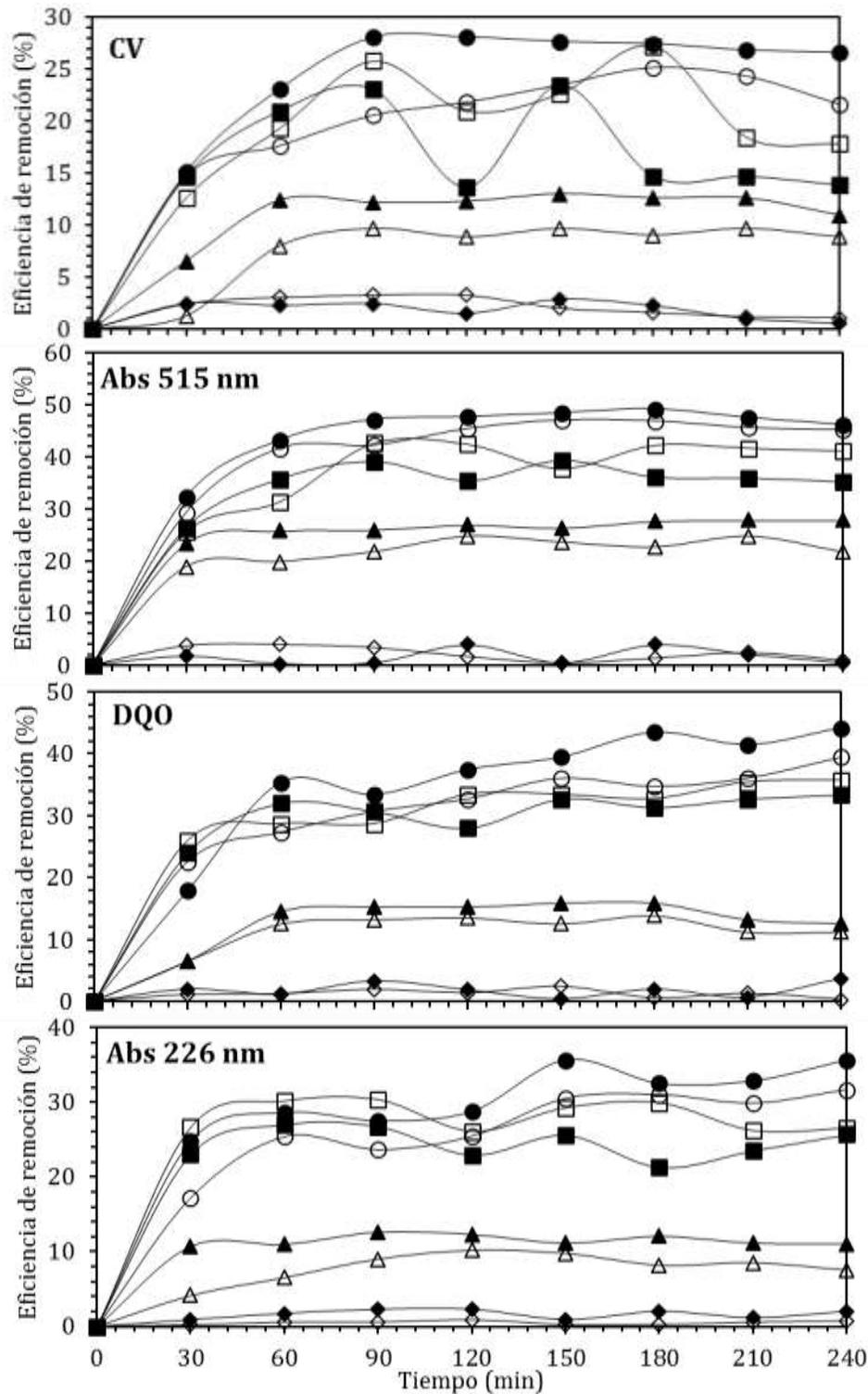
Considerando los resultados obtenidos en este conjunto de pruebas preliminares, se determinó que las mejores condiciones de operación son: reactor completo, 133 g/L de ECu (80 g), volumen de trabajo de 600 mL y tirante de agua de 0.5 cm, al aplicar 2508 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH 7.

#### 3.3.1.4 EXPERIMENTOS CONTROL CON VARIACIÓN DE pH Y DOSIS DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Debido a que, en las pruebas preliminares anteriores se fijó el pH de operación y la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se realizaron otro conjunto de experimentos (8 en total, Tabla 36) con el objetivo de observar el efecto de estas variables en la remoción de color (CV y absorbancias) y DQO. En esta serie de pruebas se utilizó una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 7524 mg/L (considerando un excedente 3 veces mayor que la mejor condición determinada en las pruebas previas), 133 g/L (80 g) de ECu y pH de 7 y 9.

El compilado de resultados obtenidos se puede ver en la Figura 30, donde se reportan las cinéticas de remoción para cada uno de los experimentos en función del tiempo.

A partir de las cinéticas resultantes, se infiere que el ajuste de pH por sí solo, es decir, la simple adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al efluente y su exposición a luz solar, no tiene un efecto sobre ninguna de las variables de respuesta. Las cinéticas presentan una pendiente cero, al no existir variación significativa a lo largo del tiempo.



**Figura 30.** Cinéticas de remoción de color verdadero, abs a 515 nm, DQO y abs a 226 nm en experimentos control. Donde ○ es pH:7 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 1 parte; ● es pH:9 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 1 parte; □ es pH:9 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 4 partes; ■ es pH:9 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 4 partes; △ es pH:7 y ECu; ▲ es pH:9 y ECu; ◇ es pH:7 solo ajuste con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y ◆ es pH:9 solo ajuste con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Respecto a la aplicación individual de ECu, se presentan eficiencias de remoción promedio de 8.09% de color verdadero, 7.98% de absorbancia a 226 nm, 22.2% de absorbancia a 515 nm y 11.8% de DQO a pH 7. Por otro lado, a pH 9 las eficiencias de remoción promedio fueron de 11.53% de color verdadero, 11.54% de absorbancia a 226 nm, 26.47% de absorbancia a 515 nm y 13.61% de DQO, siendo en general más altas que las presentadas a pH 7.

En lo que respecta a la aplicación individual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al inicio del tratamiento (aplicación en 1 parte), se presentan las eficiencias de remoción promedio de 21.65% de color verdadero, 26.83% de absorbancia a 226 nm, 42.94% de absorbancia a 515 nm y 32.45% de DQO a pH 7. Bajo un pH de 9, las eficiencias de remoción promedio fueron de 25.34% de color verdadero, 30.78% de absorbancia a 226 nm, 45.19% de absorbancia a 515 nm y 36.57% de DQO, siendo, al igual que en el caso anterior, más altas que las presentadas a pH 7.

Referente a la dosificación individual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 4 aplicaciones (1881 mg/L cada 60 min) se observa un comportamiento oscilatorio, presentando eficiencias de remoción promedio de 20.58% de color verdadero, 28.15% de absorbancia a 226 nm, 38.11% de absorbancia a 515 nm y 31.73% de DQO a pH 7. Ahora bien, a pH 9 las eficiencias de remoción promedio fueron de 17.36% de color verdadero, 24.49% de absorbancia a 226 nm, 35.35% de absorbancia a 515 nm y 30.60% de DQO.

Si se comparan las eficiencias alcanzadas al aplicar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al inicio de la operación, contra la aplicación en partes, no hay ninguna diferencia significativa entre los valores obtenidos como respuesta e, incluso, las eficiencias son mayores al aplicarlo en su totalidad al inicio; así pues, en los siguientes experimentos se optó por este método de aplicación.

### **3.3.2 DISEÑO FACTORIAL**

#### **3.3.2.1 RESULTADOS DISEÑO FACTORIAL**

Una vez completada la serie de experimentos preliminares, se determinó que, las mejores condiciones de operación son: utilización del reactor completo, 133 g/L de ECu (80 g), volumen de trabajo de 600 mL y tirante de agua de 0.5 cm, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un rango de 2508 a 7524 aplicándolo en su totalidad al inicio y el pH en un rango de 7 a 9 con el fin de optimizar los valores.

Implementando la MSR se comenzó la evaluación con un DF el cual se presentan en la Tabla 60, junto con las variables de respuesta: remoción de color verdadero (%R<sub>CV</sub>), absorbancia a 226 nm (%R<sub>A226</sub>) y a 515 nm (%R<sub>A515</sub>), así como la remoción de materia orgánica medida como DQO (%R<sub>DQO</sub>). En la tabla también se presenta el orden en que

se realizaron los experimentos (considerando que se tienen 3 reactores iguales y se corren 3 experimentos por día) y el ciclo de uso de escoria correspondiente para cada experimento.

**Tabla 60.** Condiciones experimentales y resultados obtenidos en el DF a los 240 minutos de tratamiento.

Exp.	Matriz de diseño		Orden de realización	Ciclo de uso de ECu	Respuestas (240 min)			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH			%RCV	%RA <sub>515</sub>	%RDQO	%RA <sub>226</sub>
1	2508	7	2	4	89.74	88.60	80.48	79.43
2	7524	7	1	3	100.00	99.79	84.45	92.48
3	2508	9	1	3	43.04	42.99	69.04	62.43
4	7524	9	1	3	42.41	44.49	71.74	66.41
5	2508	7	3	5	87.02	86.92	79.21	79.89
6	7524	7	2	4	100.00	100.00	84.86	91.96
7	2508	9	3	5	42.20	41.69	68.37	61.02
8	7524	9	4	6	40.94	39.44	70.39	65.09
9	5016	8	2	4	57.28	60.00	76.45	73.15
10	5016	8	3	5	57.28	58.13	76.92	73.05
11	5016	8	4	6	55.39	57.76	75.10	72.32
12	5016	8	4	6	56.02	57.39	75.44	72.14

El %RCV osciló entre 40.94 y 100%, el %RA<sub>515</sub> entre 39.44 y 100%, el %RA<sub>226</sub> entre 61.02 y 92.48% y, el %RDQO entre 68.37 y 84.86%. En la Figura 31 se muestran las cinéticas de remoción para las cuatro respuestas evaluadas.

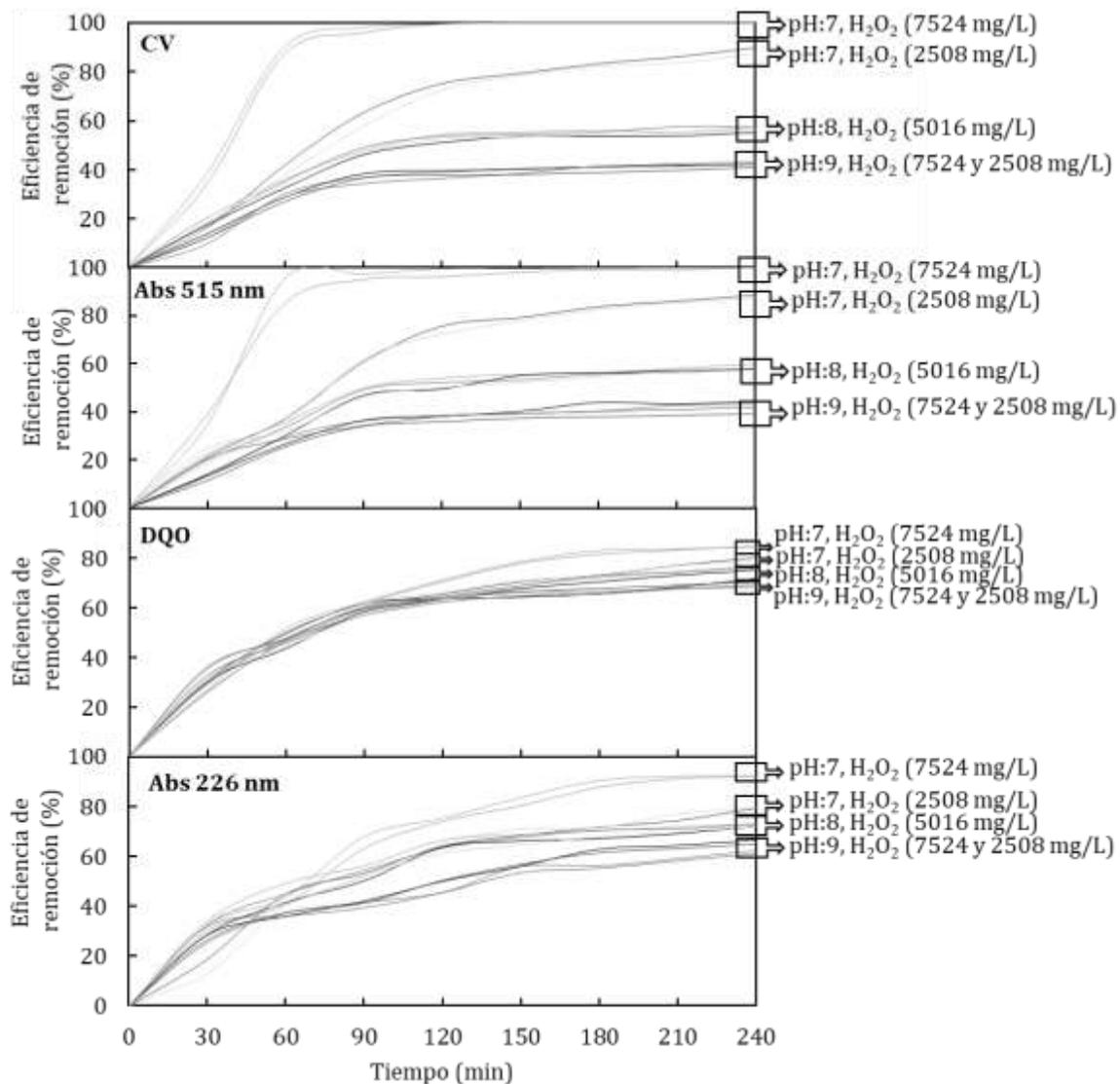
Al analizar el comportamiento de las cinéticas generadas, se observa que las eficiencias de remoción para las cuatro variables de respuesta se comportan de forma similar, obteniéndose los valores máximos a pH 7, con alta dosis de peróxido (7524 mg/L); seguido por las pruebas a pH 7, con la dosis baja de peróxido (2508 mg/L); después por las pruebas a pH 8 y finalmente aquellas a pH 9 (ambos a diferentes valores de peróxido); de todo esto se deduce que la remoción tiende a aumentar cuando el pH es menor.

En el caso de las pruebas realizadas a pH 8 y 9, se observó que la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tuvo un efecto significativo, ya que la remoción no cambió, independientemente de la cantidad de peróxido que se aplicó.

En esta serie de experimentos se utilizó la misma escoria, no obstante, previo a cada uso el material fue lavado con agua de grifo y se secó al ambiente, tal como se describió en el apartado 2.5.2. De los resultados se observa que el ciclo de uso de escoria no presentó cambios significativos en las respuestas (ciclos 3 al 6). Esto se puede ver al comparar los experimentos que corresponden a las réplicas del punto central (0),

donde se obtuvieron resultados muy similares independientemente del ciclo de uso del catalizador (ciclos 4 a 6).

Asimismo, las mejores condiciones de operación corresponden al experimento 2 (réplica experimento 6), esto es: pH 7, 7524 mg/L de  $H_2O_2$ , 80 g de Ecu; mediante las cuales se alcanzó una decoloración total a los 120 min de reacción y una disminución en el contenido de materia orgánica (medida como DQO) de 84% a los 240 min de tratamiento.



**Figura 31.** Cinéticas de remoción obtenidas en diseño factorial FFH.

### 3.3.2.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para el análisis estadístico se optó por tomar como respuesta el valor obtenido a los 240 min de reacción para cada experimento y cada variable de respuesta.

Los modelos lineales seleccionados son expresados por las ecuaciones (105) a (108) con variables codificadas, donde A es la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg/L) y B el pH. Estos modelos se utilizaron para determinar los factores que afectan significativamente el desempeño del proceso FFH (en cuanto a disminución de color, absorbancias y degradación de DQO), con un intervalo de confianza del 95%.

$$\%R_{CV} = 56.49 + 2.67 A - 26.02 B - 3.14 AB + 11.68 B^2 \quad (105)$$

$$\%R_{A_{226}} = 74.12 + 4.14 A - 11.1 B - 2.13 AB \quad (106)$$

$$\%R_{A_{515}} = 58.32 + 2.94 A - 25.84 B - 3.13 AB + 9.67 B^2 \quad (107)$$

$$\%R_{DQO} = 76.04 + 1.79 A - 6.18 B - 0.61 AB \quad (108)$$

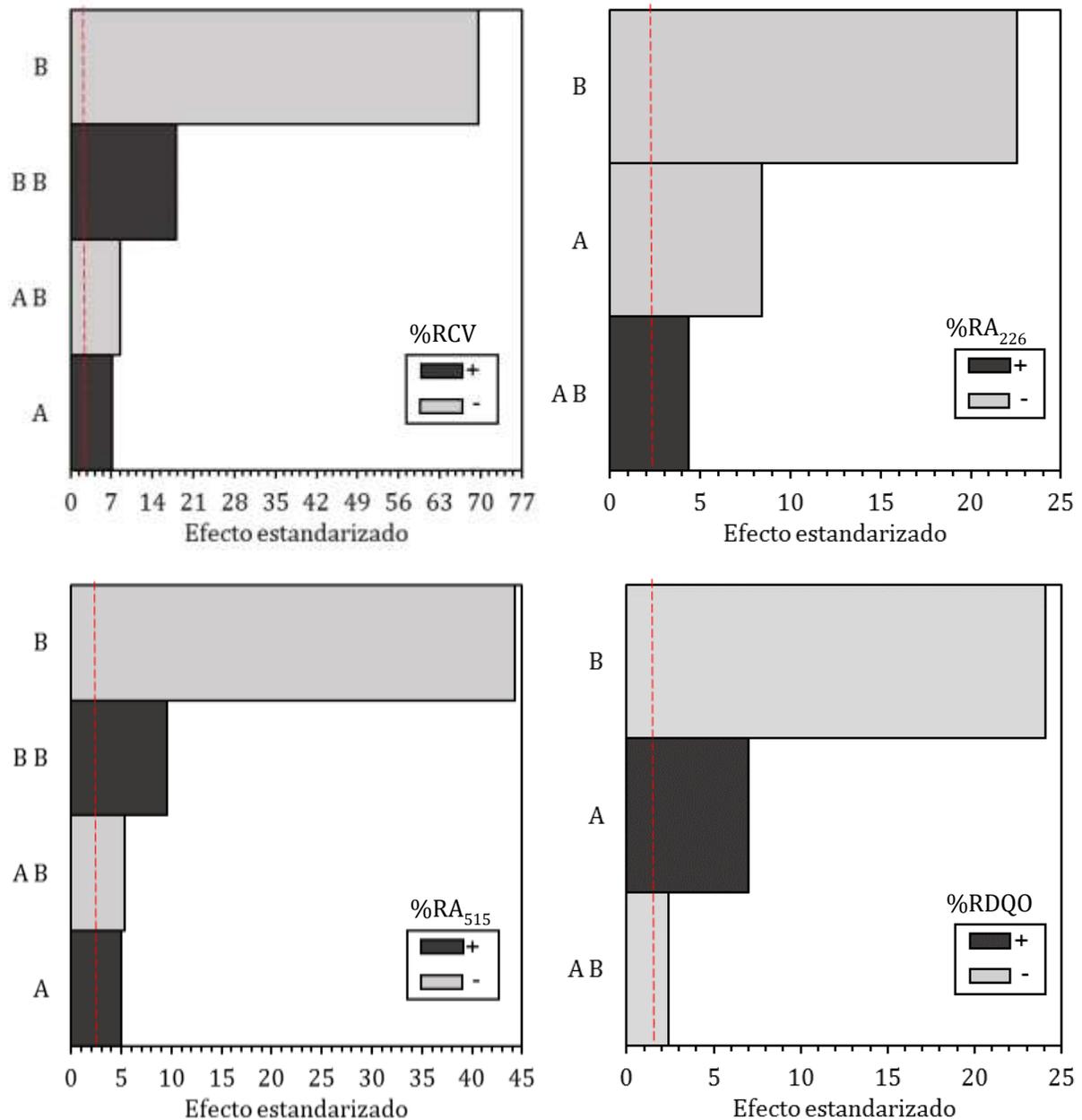
La Tabla 61 muestra los resultados del ANOVA de los modelos seleccionados. El estadístico R<sup>2</sup> explica el 99.9% de la variabilidad en color verdadero, el 99.7% en absorbancia a 515 nm, el 98.7% en absorbancia a 226 nm y el 98.8% en DQO, mientras que el R<sup>2</sup><sub>ajus</sub> el 99.8% de la variabilidad en color verdadero, el 99.5% en absorbancia a 515 nm, el 98.2% en absorbancia a 226 nm y el 98.3% en DQO. El valor-p menor que la significancia prefijada  $\alpha = 0.05$  indica que hay una asociación estadísticamente significativa entre la variable de respuesta y alguno(s) de los factores de estudio.

**Tabla 61.** ANOVA para remoción de color, absorbancia UV y DQO utilizando el DF.

	SC	GL	CM	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	$\sigma$	MEA	Valor-P
<b>%R<sub>CV</sub></b>										
Modelo	5916.2	4	1479.1	1328.1	4.12	<b>0.999</b>	<b>0.998</b>	1.1	0.68	3.72E-10
Error	7.8	7	1.11							
Total	5924	11	539							
<b>%R<sub>A<sub>515</sub></sub></b>										
Modelo	5737.3	4	1434.3	526.3	4.12	<b>0.997</b>	<b>0.995</b>	1.7	0.97	9.41E-09
Error	19.07	7	2.73							
Total	5756.4	11	523							
<b>%R<sub>A<sub>226</sub></sub></b>										
Modelo	1159.6	3	386.54	199.3	4.07	<b>0.987</b>	<b>0.982</b>	1.4	0.97	7.44E-08
Error	15.51	8	1.94							
Total	1175.1	11	107							
<b>%R<sub>DQO</sub></b>										
Modelo	334.51	3	111.5	211.45	4.07	<b>0.988</b>	<b>0.983</b>	0.7	0.54	5.89E-08
Error	4.22	8	0.53							
Total	338.73	11	31							

SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; CM: Cuadrado medio; F<sub>1</sub>: CM/CM<sub>error</sub>; F<sub>2</sub>: 0.05, GL<sub>modelo</sub>, GL<sub>error</sub>;  $\sigma$ : Error estándar del estimado; MEA: error absoluto medio

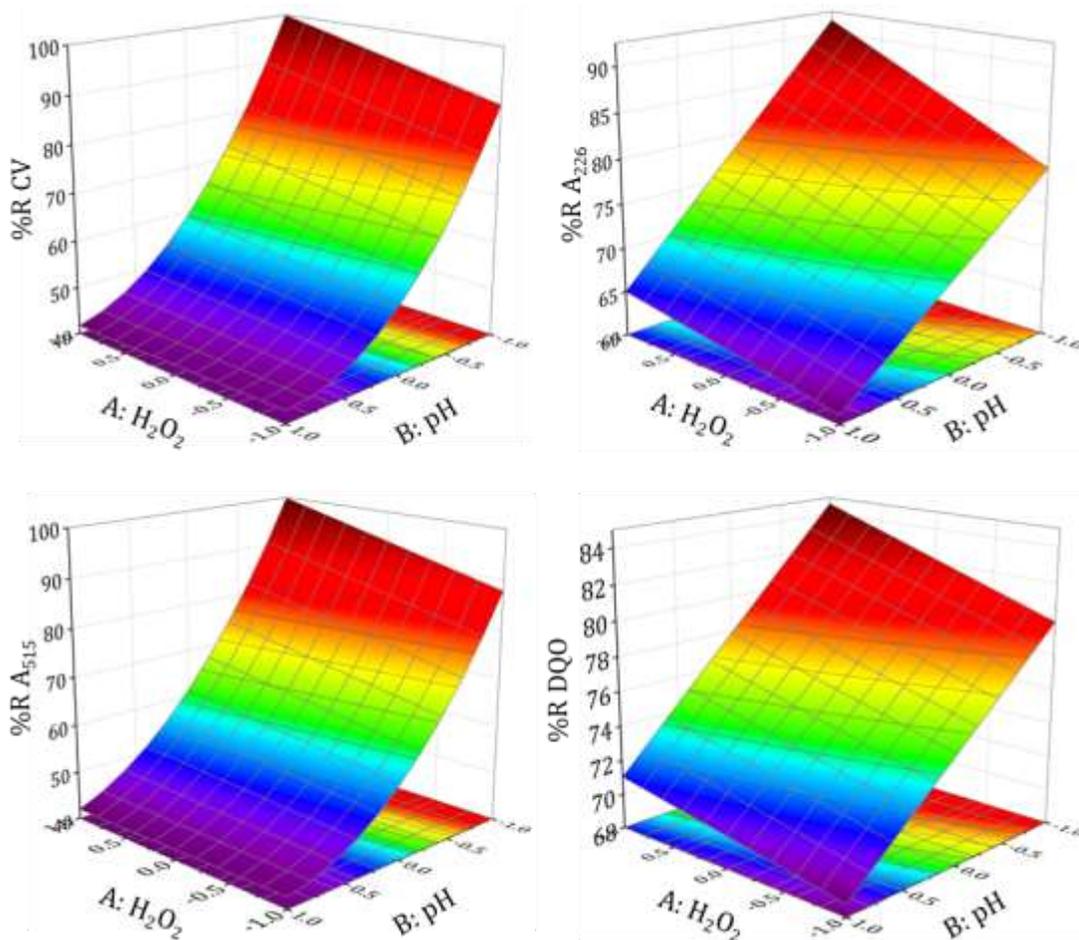
En complemento, el diagrama de Pareto (Figura 32) muestra los efectos estandarizados para las variables de los modelos seleccionados, lo cual permite visualizar cuáles factores tienen un mayor impacto sobre la variable de respuesta. Los efectos e interacciones que se encuentran a la izquierda de la línea del valor crítico se consideran no significativas, mientras que las de la derecha son significativas.



**Figura 32.** Diagramas de Pareto para remoción de color, absorbancia UV y DQO utilizando el DF para el proceso FFH.

En la Figura 33 se aprecian las superficies de respuesta obtenidas con los modelos para las cuatro variables de estudio. En todos los modelos seleccionados se puede ver que los parámetros incluidos en el mismo son significativos; empero, la variable con mayor influencia significativa en la decoloración y degradación de DQO es el pH (B), en su nivel (-1) (pH=7). En cuanto al efecto del peróxido (A), en general el porcentaje de remoción de todas las variables de respuesta fue mayor al incrementar el valor de este factor (+1).

En el caso de %RCV y %RA515, el modelo seleccionado que mejor resultado dio tiene una variable cuadrática con efecto significativo importante, lo que indica que la respuesta de alguna de las variables de estudio no es lineal y la superficie de respuesta muestra curvatura (esto se pudo observar gracias a la inclusión de los puntos centrales en el diseño). En el modelo se seleccionó al pH (B) como término cuadrático, debido a que es el que tuvo mayor efecto sobre la respuesta.



**Figura 33.** Superficies de respuesta estimadas para remoción de color, absorbancia y DQO utilizando el DF para el proceso FFH.

De estos resultados se concluye que, con respecto al comportamiento de las cuatro variables de respuesta, el pH es la variable que más influye para maximizarlas, sin embargo, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulta también ser un parámetro estadísticamente significativo, por lo que conviene conocer los valores óptimos. Para ello se requiere un DCC ampliando la zona de estudio hacia una mayor concentración de peróxido y menor pH de trabajo.

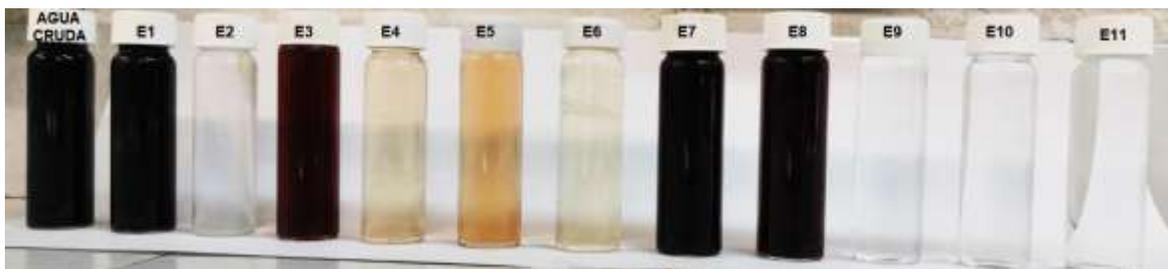
### 3.3.3 DISEÑO CENTRAL COMPUESTO (DCC)

El compilado de resultados a los 240 min de tratamiento se muestra en la Tabla 62. Los porcentajes de disminución de la absorbancia a 226 nm están entre 7.9 y 92.5%, mientras que para absorbancia a 515 nm del 44 al 99.6%; las eficiencias de remoción para color verdadero están entre 42.8 y 99.9% y para DQO de 62.3 y 85.2%, siendo los experimentos 9-11 los de máxima remoción (3 réplicas de punto central: 5254 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH 7). La Figura 34 muestra la decoloración obtenida para cada uno de los experimentos realizados.

**Tabla 62.** Respuestas obtenidas en DCC para evaluación del proceso FFH.

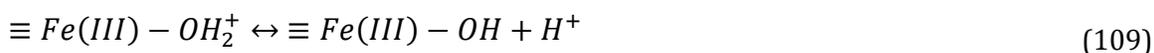
Exp	Factores		Respuestas a los 240 min de tratamiento							
	A	B	Abs 226 nm	%R <sub>226</sub> <sup>a</sup>	Abs 515 nm	%R <sub>515</sub> <sup>b</sup>	CV Pt/Co	%R <sub>CV</sub> <sup>c</sup>	DQO mg/L	%R <sub>DQO</sub> <sup>d</sup>
1	3621	6.4	39.15	18.2	2.92	44.0	5460	42.8	545	63.3
2	6887	6.4	3.61	92.5	0.16	96.9	292	96.9	279	81.2
3	3621	7.6	33.64	29.7	1.2	77.0	2101	78.0	401	73.0
4	6887	7.6	3.91	91.8	0.56	89.3	972	89.8	358	75.9
5	2508	7	7.82	83.7	0.85	83.7	1528	84.0	395	73.4
6	8000	7	4.07	91.5	0.28	94.6	447	95.3	287	80.7
7	5254	6	44.06	7.9	2.77	46.8	5338	44.1	560	62.3
8	5254	8	37.1	22.5	1.98	62.0	3629	62.0	493	66.8
9	5254	7	3.94	91.8	0.022	99.6	12	99.9	220	85.2
10	5254	7	4.07	91.5	0.03	99.4	10	99.9	232	84.4
11	5254	7	3.81	92.0	0.031	99.4	15	99.8	225	84.9

A= H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg/L); B= pH; <sup>a</sup>Abs inicial 226 nm = 48.23; <sup>b</sup>Abs inicial 515 nm = 5.35; <sup>c</sup>Color verdadero inicial (CV) = 9950 Pt/Co; <sup>d</sup>DQO inicial = 1486 mg/L



**Figura 34.** Decoloración obtenida para los experimentos correspondientes al DCC evaluado en el proceso FFH.

El hecho de que las mayores eficiencias se encuentren en los experimentos 9-11 se atribuye al pH de operación del sistema; en esos tres experimentos el pH fue de 7. De acuerdo con lo descrito por Lin y Gurol en 1998, la reacción  $H_2O_2$ -óxido de Fe (reacción (58), presentada anteriormente en sección 1.6.1) ocurre a pH neutro, asumiendo que el  $H_2O_2$  reacciona únicamente con la especie  $\equiv Fe(III) - OH$ . El fenómeno de protonación y desprotonación de los grupos de superficie del catalizador afectan a la descomposición de  $H_2O_2$  al no reaccionar con esas especies ( $\equiv Fe(III) - OH_2^+$  o  $\equiv Fe(III) - O^-$ ). Los óxidos de Fe pueden combinarse con protones o hidróxidos y formar diferentes grupos en su superficie, de acuerdo con las reacciones que enseguida se muestran (Gurol y Lin, 2002), inhibiendo la descomposición del  $H_2O_2$  y, por ende, la formación de especies oxidantes.



La dosis de  $H_2O_2$  aplicada también juega un papel importante. A grandes rasgos, aun y cuando se trabaje con el pH de operación óptimo (pH =7), las eficiencias serían menores por tener un exceso de oxidante (experimento 6). Esto es debido al papel inhibitor que tiene el  $H_2O_2$  en exceso en la solución, descrito de acuerdo con las reacciones siguientes:



El  $H_2O_2$  en exceso atrapa o consume los radicales hidroxilo, generando especies menos reactivas como el radical hidroperoxil (reacción (111)). También se produce la descomposición espontánea del  $H_2O_2$  en  $H_2O$  y  $O_2$  (reacción (112)); por tal motivo, la dosis óptima debe ser determinada para cada caso específico.

### 3.3.3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Tomando como base los resultados mostrados en la Tabla 62, se realizó el análisis estadístico para localizar las mejores condiciones de operación del proceso FFH (en cuanto a disminución de color, absorbancias y degradación de DQO), por medio de la aplicación de un ANOVA, con un intervalo de confianza del 95%.

Los modelos lineales seleccionados son los mostrados en las ecuaciones (113) a (116) con variables codificadas: A= Concentración de  $H_2O_2$  (mg/L) y B=pH. Estos modelos sirvieron para identificar las variables que influyen de manera significativa en la respuesta de %RCV, %RA<sub>226</sub>, %RA<sub>515</sub> y %RDQO.

$$\%R_{CV} = 99.85 + 10.27*A + 6.68*B - 10.57*A*B - 3.69*A*A - 22.10*B*B \quad (113)$$

$$\%R_{A_{226}} = 91.4 + 18.49*A + 3.94*B - 36.66*B*B \quad (114)$$

$$\%R_{A_{515}} = 99.45 + 10.12*A + 5.86*B - 10.17*A*B - 3.88*A*A - 21.36*B*B \quad (115)$$

$$\%R_{DQO} = 84.8 + 3.9*A + 1.34*B - 3.76*A*B - 3.24*A*A - 9.52*B*B \quad (116)$$

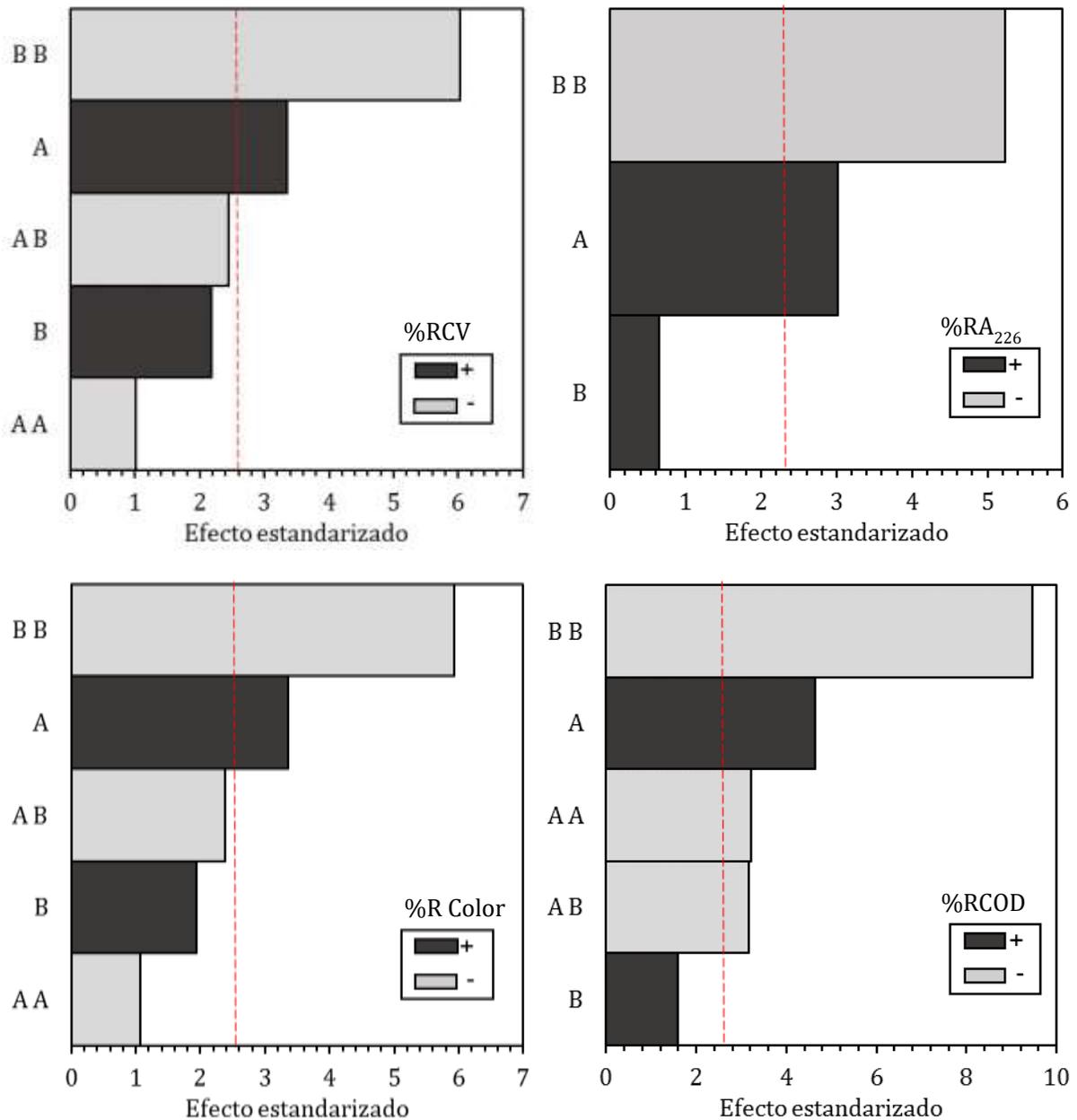
La Tabla 63 muestra los resultados del ANOVA de los modelos seleccionados. El estadístico R<sup>2</sup> explica el 92.17% de la variabilidad en CV, el 91.85% en absorbancia a 515 nm, el 84.06% en absorbancia a 226 nm y el 96.11% en DQO; mientras que el R<sup>2</sup><sub>ajus</sub> explica el 84.35% de la variabilidad en CV, el 83.7% en absorbancia a 515 nm, el 77.22% en absorbancia a 226 nm y el 92.23% en DQO. Aunado a esto, el valor-P menor que la significancia prefijada α = 0.05 indica que hay una asociación estadísticamente significativa entre la variable de respuesta y alguno(s) de la(s) de los factores de estudio.

**Tabla 63.** ANOVA para remoción de CV, Abs a 515 y 226 nm y DQO del DCC del proceso FFH.

	SC	GL	CM	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	σ	MEA	Valor-P
<b>%R<sub>CV</sub></b>										
Modelo	4426.7	5	885.3	11.78	5.05	<b>0.922</b>	<b>0.843</b>	8.67	4.39	8.54E-03
Error	375.8	5	75.1							
Total	4802.5	10	480							
<b>%R<sub>A<sub>515</sub></sub></b>										
Modelo	4091.9	5	818.4	11.27	5.05	<b>0.918</b>	<b>0.837</b>	8.52	4.33	9.41E-03
Error	363.04	5	72.6							
Total	4454.9	10	445							
<b>%R<sub>A<sub>226</sub></sub></b>										
Modelo	11077.6	3	3692.5	12.31	4.34	<b>0.840</b>	<b>0.772</b>	17.32	10.4	3.52E-03
Error	2100.4	7	300.1							
Total	13178	10	1.32							
<b>%R<sub>DQO</sub></b>										
Modelo	701.6	5	140.3	24.75	5.05	<b>0.961</b>	<b>0.922</b>	2.38	1.17	1.55E-03
Error	28.3	5	5.7							
Total	729.9	10	73							

SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; CM: Cuadrado medio; F<sub>1</sub>: CM/CM<sub>error</sub>; F<sub>2</sub>: 0.05, GL<sub>modelo</sub>, GL<sub>error</sub>; σ: Error estándar del estimado; MEA: error absoluto medio

En complemento, la Figura 35 muestra los gráficos de Pareto con los efectos estandarizados para las variables de los modelos seleccionados. Los efectos e interacciones que se encuentran a la izquierda de la línea de valor crítico se consideran no significativas, mientras que las de la derecha sí lo son. Estos diagramas permiten visualizar cuáles factores tienen un mayor impacto sobre la variable de respuesta.



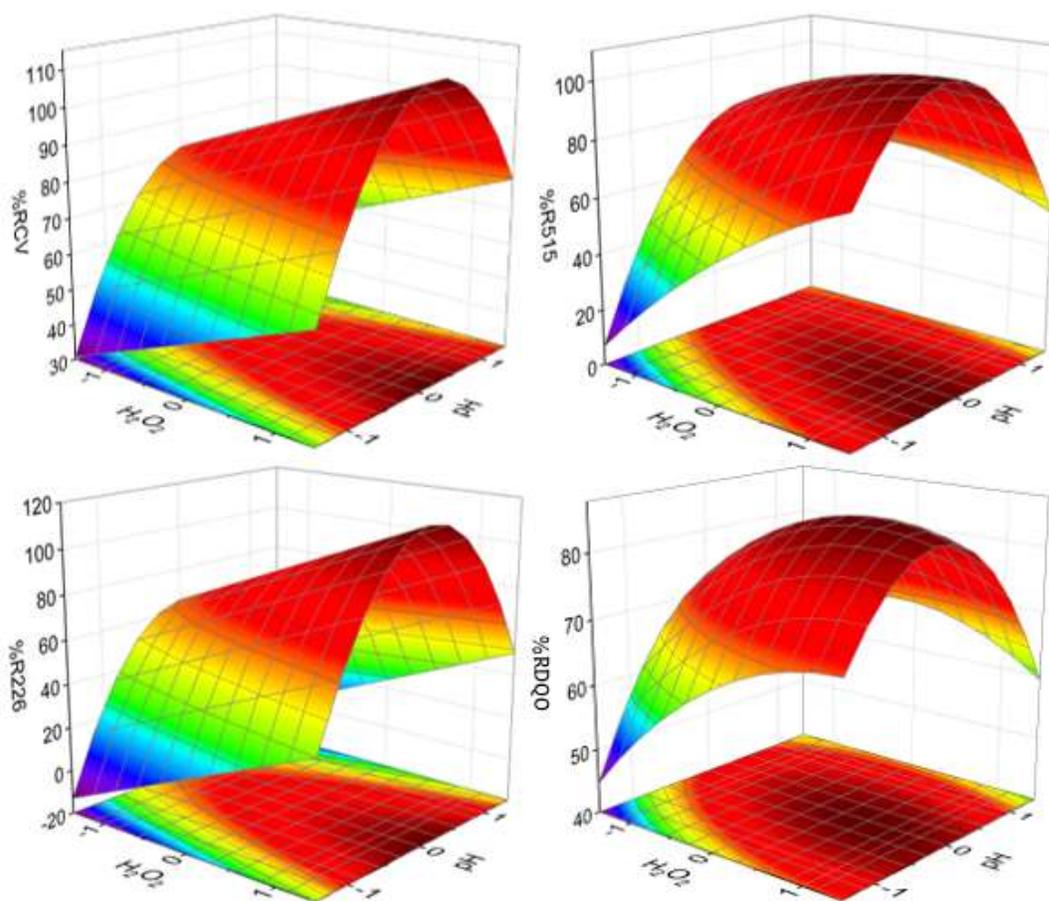
**Figura 35.** Diagrama de Pareto para remoción de color, absorbancia UV y DQO utilizando el DCC en el proceso FFH.

En la Figura 36 se aprecian las superficies de respuesta obtenidas con los modelos de las cuatro variables de estudio dónde se observa que para todas las variables ya se encuentra la zona de optimización.

En todos los modelos seleccionados se puede ver que los parámetros incluidos en el mismo son significativos; sin embargo, la variable con mayor influencia es el pH (B) al presentarse como variable cuadrática con efecto significativo importante, lo que indica

que la respuesta de la variable de estudio no es lineal y la superficie de respuesta muestra curvatura (esto se pudo observar con ayuda de los puntos centrales incluidos en el diseño). En el modelo se seleccionó al pH (B) como variable cuadrática, debido a que es la que mayor efecto tuvo sobre la respuesta.

Respecto al efecto de la concentración de peróxido (A), resultó ser estadísticamente significativo para todos los casos y se observó que, en general, el porcentaje de remoción de todas las variables de respuesta aumentó al operarse en su nivel alto (+1).



**Figura 36.** Superficies de respuesta estimados para remoción de color, absorbancia y DQO utilizando el DCC.

### 3.3.3.2 OPTIMIZACIÓN

De los cuatro modelos generados, se seleccionó el de %RDQO para optimizar el proceso. Se eligió tal modelo, debido a que en el caso de color medido como Abs o Pt/Co, las eficiencias alcanzadas fueron muy cercanas al 100% en la mayoría de los casos. Dicha optimización permitió, además, maximizar la remoción de materia orgánica. Para

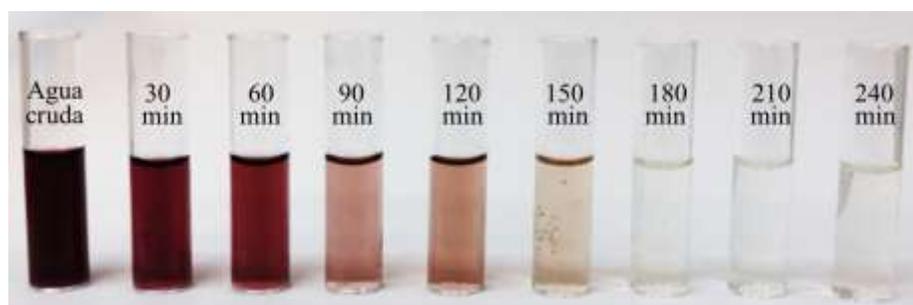
comprobar la certeza de predicción de los modelos, se llevó a cabo un punto adicional dentro de la zona de optimización con  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.66$  (6290.1 mg/L) y  $\text{pH} = -0.05$  (6.97), con un valor de predicción para remoción de DQO (variable principal del estudio) del 86%, que dio como resultado eficiencias de remoción de 85.7% de DQO experimental, es decir, una diferencia de 0.3%. En el caso de las demás variables de respuesta (%R<sub>CV</sub>, %R<sub>515</sub>, %R<sub>226</sub>), con los modelos se predecían remociones del 100% y experimentalmente se obtuvieron eficiencias de 99.9% para CV, 99.8% para absorbancia a 515 nm y 92.5% para absorbancia a 226 nm, de donde resulta una diferencia de 0.1%, 0.2% y 7.5% respectivamente contra lo predicho. Por lo anterior, es manifiesto que los modelos seleccionados tuvieron una elevada precisión.

En la Tabla 64 se muestran los resultados obtenidos en este experimento y la Figura 37 muestra la decoloración a través del tiempo, donde se aprecia una decoloración casi total a partir de los 180 min de tratamiento.

**Tabla 64.** Resultados obtenidos para punto óptimo en evaluación del proceso FFH (6290.1 mg/L y pH 6.97)

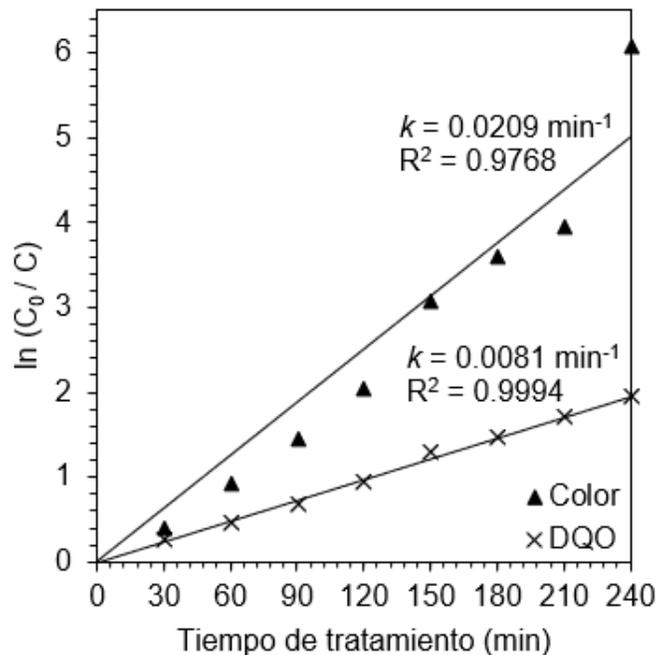
t	%RDQO <sup>a</sup>	%R <sub>CV</sub> <sup>b</sup>	%R <sub>515</sub> <sup>c</sup>	%R <sub>226</sub> <sup>d</sup>	Representación gráfica
0	0	0	0	0	
30	23.1	35.5	31.7	20.0	
60	38.0	68.4	60.1	37.1	
90	50.1	88.3	76.2	50.3	
120	61.0	95.2	87.1	62.8	
150	72.3	98.2	95.4	73.5	
180	76.8	99.2	97.3	81.1	
210	82.0	99.5	98.1	88.3	
240	85.7	99.9	99.8	92.5	

<sup>a</sup>DQO inicial = 1486 mg/L; <sup>b</sup>Color verdadero inicial (CV) = 9950 Pt/Co; <sup>c</sup>Abs inicial 515 nm = 5.35; <sup>d</sup>Abs inicial 226 nm = 48.23



**Figura 37.** Decoloración en el tiempo para el punto óptimo de evaluación del proceso FFH.

La Figura 38 muestra los valores de las constantes de velocidad de reacción aparente obtenidos:  $0.0209 \text{ min}^{-1}$  para el color y  $0.0081 \text{ min}^{-1}$  para la DQO. Aunque no existen trabajos reportados sobre el uso de este tipo de catalizadores para el tratamiento de un efluente textil real; el valor calculado para el color está dentro del rango y en algunos casos es incluso mejor que los valores reportados por otros autores para la remoción de colorantes textiles usando algunos nanomateriales catalíticos. Da Nóbrega Silva et al. (2020) obtuvieron un valor de  $k = 0.016 \text{ min}^{-1}$  en la eliminación de color de una solución de azul de metileno utilizando como catalizador  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, Ain et al. (2020) obtuvieron un valor de  $k = 0.033 \text{ min}^{-1}$  en la eliminación del violeta de cristal utilizando como catalizador una mezcla de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polidopamina-bentonita. Asimismo, Ramalho et al. (2021) lograron una constante  $k = 0.028 \text{ min}^{-1}$  en la eliminación del colorante negro reactivo 5 utilizando  $\text{TiFeO}$ . Finalmente, Da Silva et al. (2021) informan un valor de  $k = 0.0073 \text{ min}^{-1}$  para la eliminación del negro reactivo 5 utilizando óxido de grafeno con Amino- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figura 38.** Cinéticas de remoción (a) y constante de velocidad de reacción aparente obtenidas aplicando las mejores condiciones de operación en la evaluación del proceso FFH (6290,1 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 6,97, 80 g de  $\text{ECu}=133.3 \text{ g/L}$ )

Ahora bien, en la Tabla 65 se muestra la comparación final entre el efluente textil sin tratamiento y el efluente tratado con el proceso FFH bajo condiciones óptimas de operación. Como puede observarse, el color del efluente (medido como color verdadero y absorbancia a 515 nm) disminuyó casi en su totalidad. Lo mismo ocurrió con la turbiedad, la cual se redujo 99.67%, como consecuencia de haber removido los sólidos suspendidos. Por otro lado, la concentración de sólidos disueltos aumentó por la

adición del  $H_2SO_4$  utilizado en el ajuste y control del pH. Por su parte, la alcalinidad presentó una disminución debido al cambio de pH del efluente y, también, se puede atribuir a la reacción entre  $CO_3^{2-}$  y  $HCO_3^-$  y los radicales  $HO\cdot$  generados (Reacciones (39) y (41)). Respecto a la materia orgánica, se observó una remoción de 85.67% de DQO y 77.78% de COD. Otro parámetro de suma relevancia es la relación  $DBO_5/DQO$ , la cual aumentó de 0.20 a 0.68; esto quiere decir que la biodegradabilidad del agua aumentó considerablemente.

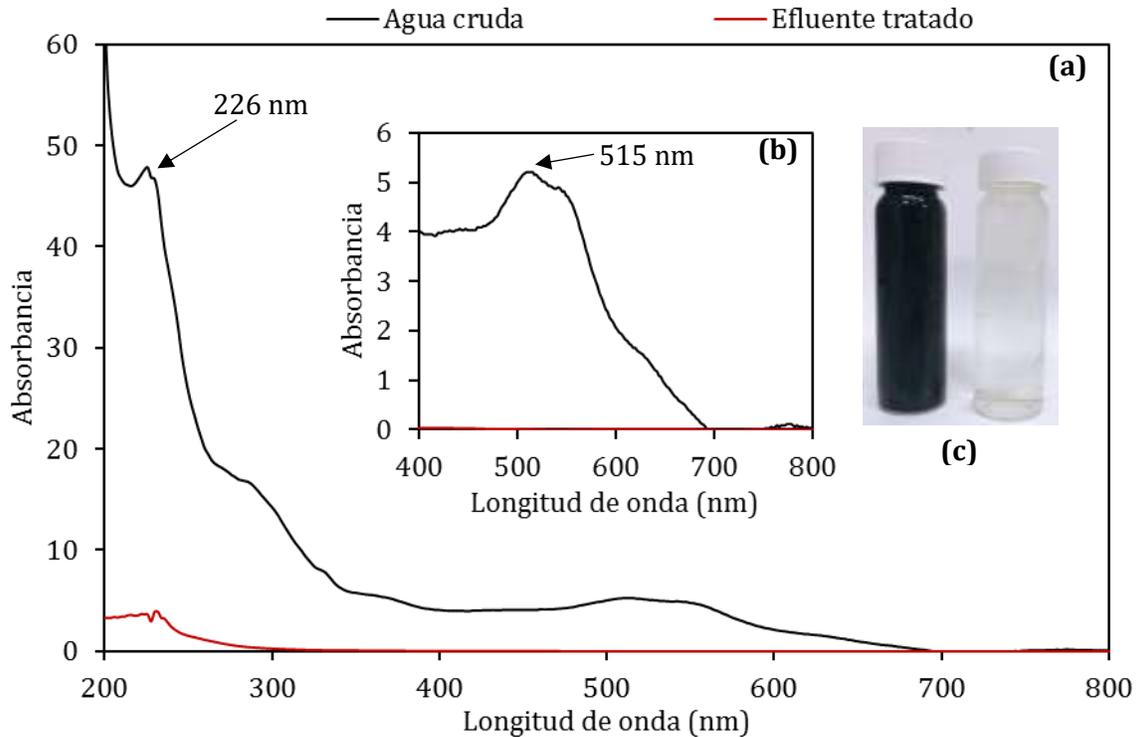
**Tabla 65.** Caracterización final del efluente tratado por el proceso de FFH con las condiciones óptimas de operación.

Parámetro	Unidades	Agua cruda	Agua tratada por FFH	% $R_{FFH}$
pH	-	10.25	7.48	-
Conductividad eléctrica	mS/cm	35.00	51.43	-
Sólidos totales (ST)	g/L	28.74	48.49	-
Sólidos suspendidos totales (SST)	g/L	0.14	0.06	57.14
Sólidos disueltos totales (SDT)	g/L	28.60	48.43	-
Sólidos totales volátiles (STV)	g/L	0.60	0.63	-
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	g/L	0.07	0.02	71.42
Sólidos disueltos volátiles (SDV)	g/L	0.53	0.61	-
Color aparente	U Pt/Co	10550.00	44.00	99.58
Color verdadero	U Pt/Co	9550.00	12.00	99.87
Absorbancia (226 nm)	Abs	48.23	3.61	92.46
Absorbancia (515 nm)	Abs	5.35	0.01	99.77
Turbiedad	NTU	55.00	0.18	99.67
Sulfato	g/L	0.50	10.5	-
Nitrato	mg/L	10.00	0.00	100.00
Nitrito	mg/L	0.10	0.65	-
Alcalinidad Total (como $CaCO_3$ )	mg/L	5000.00	1200.00	76.00
Alcalinidad del hidróxido	mg/L	0.00	0.00	-
Alcalinidad del carbonato	mg/L	5000.00	0.00	-
Alcalinidad del bicarbonato	mg/L	0.00	1200.00	-
Dureza total	mg/L	180.00	145.00	19.44
Dureza de calcio	mg/L	120.00	90.00	25.00
Demanda química de oxígeno (DQO)	mg/L	1486.00	213.00	85.67
Demanda biológica de oxígeno ( $DBO_5$ )	mg/L	295.00	153.5	47.96
Relación $DBO_5/DQO$	-	0.20	0.68	-
Carbón orgánico disuelto (COT)	mg/L	1360.00	310.50	77.16
Carbón orgánico disuelto (COD)	mg/L	1253.00	278.40	77.78

FFH: Foto-Fenton Heterogéneo; % $R_{PE}$ : Eficiencia de remoción (%) obtenida del proceso FFH

En lo que respecta a la absorbancia UV, la comparación entre el influente y el efluente tratado se muestra en la Figura 39. Se observó que el pico detectado a 226 nm

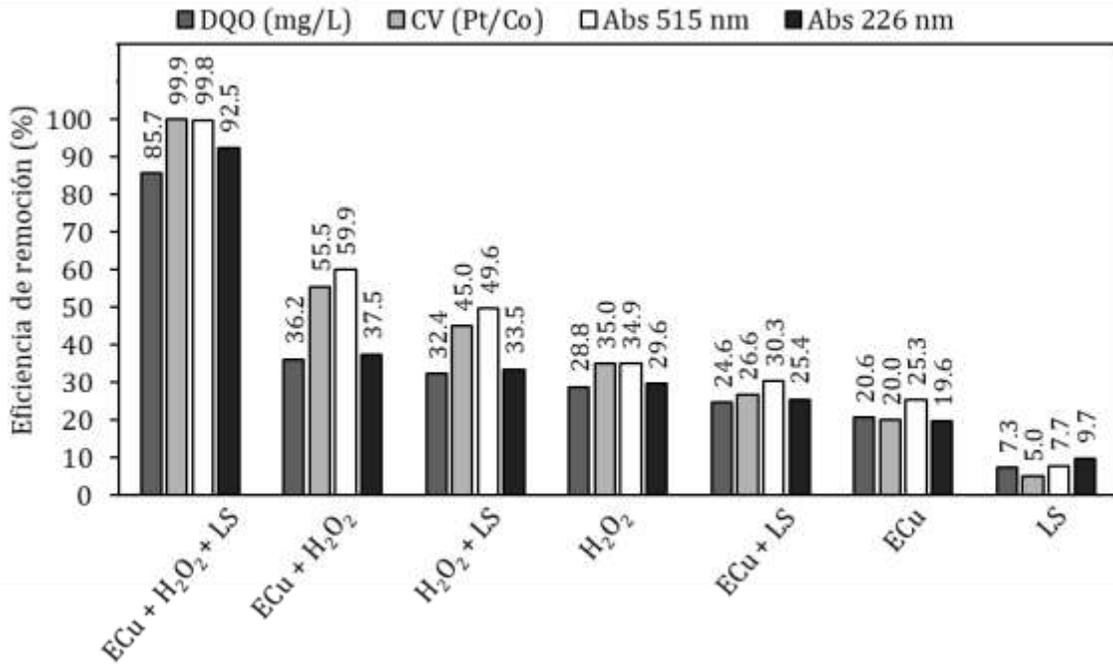
disminuyó 92.46% de un valor de 48.23 a 3.61, lo que significa que los dobles enlaces de las moléculas, así como los anillos aromáticos sufrieron una ruptura y se transformaron en moléculas más simples. Sígase de esto que, el pico en la región visible (515 nm), decreció 99.77% de un valor de 5.35 a 0.1, lo que indica la decoloración del agua residual cruda, tal y como como se muestra en la siguiente figura. De igual modo, las irregularidades detectadas en la región cercana a los 300 nm desaparecieron por completo porque la turbidez del efluente fue prácticamente eliminada.



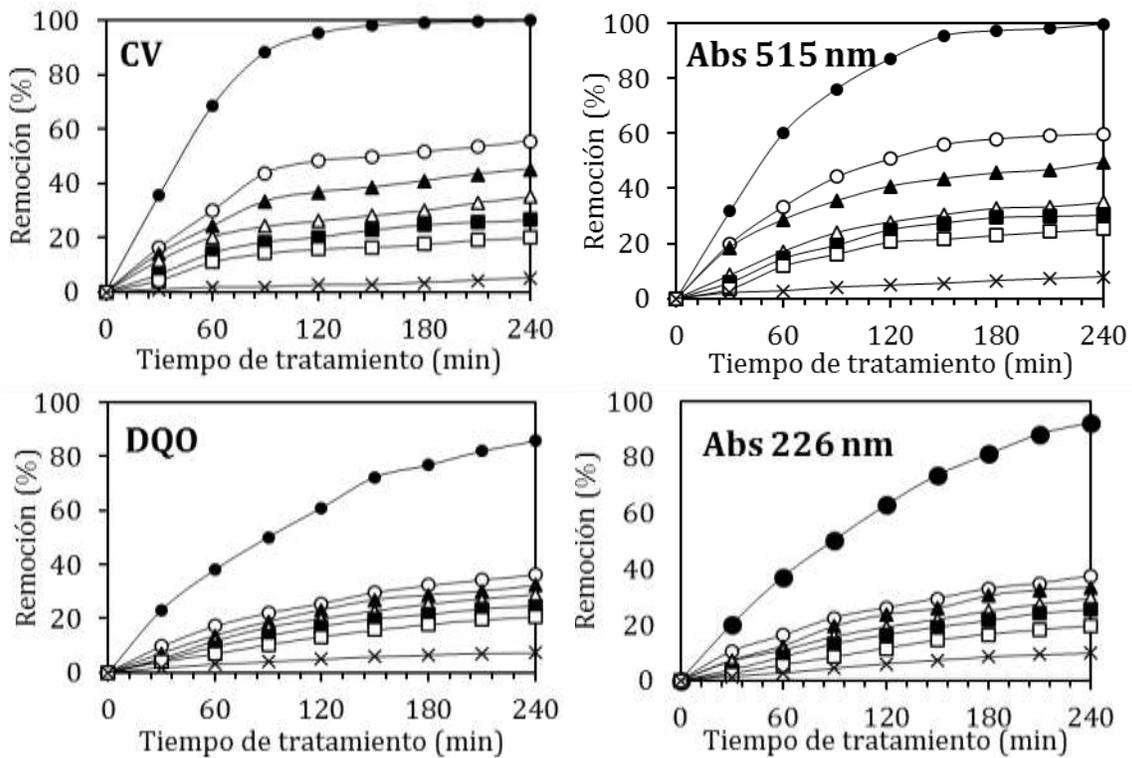
**Figura 39.** Espectro UV-Vis comparativo del agua residual textil cruda y del efluente tratado por FFH (pH 6.97, 80 g de ECu y 6290.1 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). (a) Región UV-Vis completa; (b) Región visible; (c) Color del efluente antes y después de tratamiento.

### 3.3.4 EFECTO INDIVIDUAL DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA

La comparación de los resultados obtenidos a los 240 min de tratamiento al evaluar individualmente los componentes del proceso FFH (catalizador [ECu], oxidante [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) y luz solar (LS) se muestran en la Figura 40. La remoción a través del tiempo para cada una de las variables de respuesta se ilustra en la Figura 41. De manera general, se observa que la eficiencia de remoción va en el orden de: ECu + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + LS (Proceso FFH) > ECu + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + LS > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, > ECu + LS > ECu > LS.



**Figura 40.** Eficiencias de remoción para evaluación de componentes individuales del proceso FFH a 240 min de tratamiento.



**Figura 41.** Eficiencia de remoción a través del tiempo para CV, DQO y Abs a 515 y 226 nm en evaluación de componentes individuales del proceso FFH. Donde ● es ECu + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + LS (FFH); ○ es ECu + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ▲ es H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + LS; △ es H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ■ es ECu + LS; □ es ECu y × es LS.

Para las cuatro variables de respuesta evaluadas, es notablemente mayor la eficiencia al combinar los tres factores, esto equivale al proceso evaluado (FFH) donde se lograron remociones cercanas al 100% para color y absorbancia a 515 nm, 85.7% para DQO y 92.5% para absorbancia a 226 nm a los 240 min de tratamiento. Así pues, el buen rendimiento del proceso es indiscutible y ello puede deberse a lo siguiente:

1. Generación de especies oxidantes (radicales  $HO\cdot$ ,  $HO_2$  y  $O_2^-$ ) de acuerdo con las reacciones (58) - (62) previamente descritas en la sección 1.6.1
2. Fotólisis del  $H_2O_2$  (reacción (69))
3. Foto degradación de los colorantes textiles (reacción (72))
4. Reacción de  $H_2O$  con el hueco ( $h^+$ ) generado en el fotocatalizador (reacción (74))

En segundo lugar, en orden de eficiencia, se observa el experimento con  $ECu + H_2O_2$  donde se lograron remociones de 55.5% para color, 59.9% para absorbancia a 515 nm, 36.2% para DQO y 37.5% para absorbancia a 226 nm a los 240 min de tratamiento. Para las 4 variables de respuesta evaluadas, el rendimiento del proceso en ausencia de luz solar fue 50% más bajo, en comparación con el proceso en presencia de luz. Este comportamiento es explicado por las reacciones (58) - (62), donde para este caso únicamente se produce un radical  $HO\cdot$ ; mientras que, en el caso anterior, al existir la interacción  $H_2O_2 + LS$  (reacción (69)), se producen el doble de moles, lo cual conduce a una mayor eficiencia de degradación de materia orgánica y de decoloración.

En tercero y cuarto lugar, se encuentran los experimentos en los cuales se aplicó únicamente  $H_2O_2$ , siendo mayor en el que se combinó con luz solar. En este caso se alcanzaron remociones de 45% para color, 49.6% para absorbancia a 515 nm, 32.4% para DQO y 33.5% para absorbancia a 226 nm a los 240 min de tratamiento. En el caso de la aplicación de  $H_2O_2$  sin luz solar, las eficiencias obtenidas fueron de 55.5% para color, 34.9% para absorbancia a 515 nm, 28.8% para DQO y 29.6% para absorbancia a 226 nm a los 240 min de tratamiento. Aquí nuevamente se observa el efecto de la radiación solar combinada con el peróxido, ya que al estar en contacto con el oxidante se produce una mayor generación de radicales, mientras que al estar ausente el  $H_2O_2$ , actúa únicamente sobre las moléculas orgánicas y, al tener un menor valor de oxidación que los radicales generados, se obtienen menores eficiencias.

Después se encuentran los experimentos en los cuales se aplicó únicamente  $ECu$  con y sin luz solar, siendo al igual que en todos los casos anteriores, mayores las eficiencias obtenidas con la aplicación de luz solar. Las remociones obtenidas fueron de 26.6% para color, 30.3% para absorbancia a 515 nm, 24.6% para DQO y 25.4% para absorbancia a 226 nm a los 240 min de tratamiento. En el caso de la aplicación de  $ECu$  sin luz solar, las eficiencias fueron de 20% para color, 25.3% para absorbancia a 515 nm, 20.6% para DQO y 19.6% para absorbancia a 226 nm a los 240 min de tratamiento. Estos porcentajes, que en general rondan el 20%, se atribuyen a la generación de

radicales HO· por efecto de la foto reducción del Fe(III), de acuerdo con lo descrito en la reacción (71) previamente mencionada en la sección 1.6.1.

Finalmente, el experimento en el que se sometió el influente a la irradiancia de luz solar presentó eficiencias de 5% para color, 7.7% para absorbancia a 515 nm, 7.3% para DQO y 9.7% para absorbancia a 226 nm a los 240 min de tratamiento. Una posible explicación de estas bajas eficiencias es que el efecto de la aplicación de luz UV contenida en la radiación solar provocó la foto degradación de los colorantes textiles (reacción (72)).

### 3.3.5 CICLOS DE USO DE LA ESCORIA DE COBRE

Con base en los resultados obtenidos (Figura 42), se concluye que el material puede utilizarse durante 6 ciclos de tratamiento, logrando eficiencias de decoloración muy similares. Para el caso de remoción de DQO, se determinó una diferencia del 4.6% entre el ciclo 1 y 6. Sígase de esto que, a partir del ciclo de uso 7, el efluente comenzó a presentar disminución en la eficiencia de degradación de materia orgánica y en la decoloración.

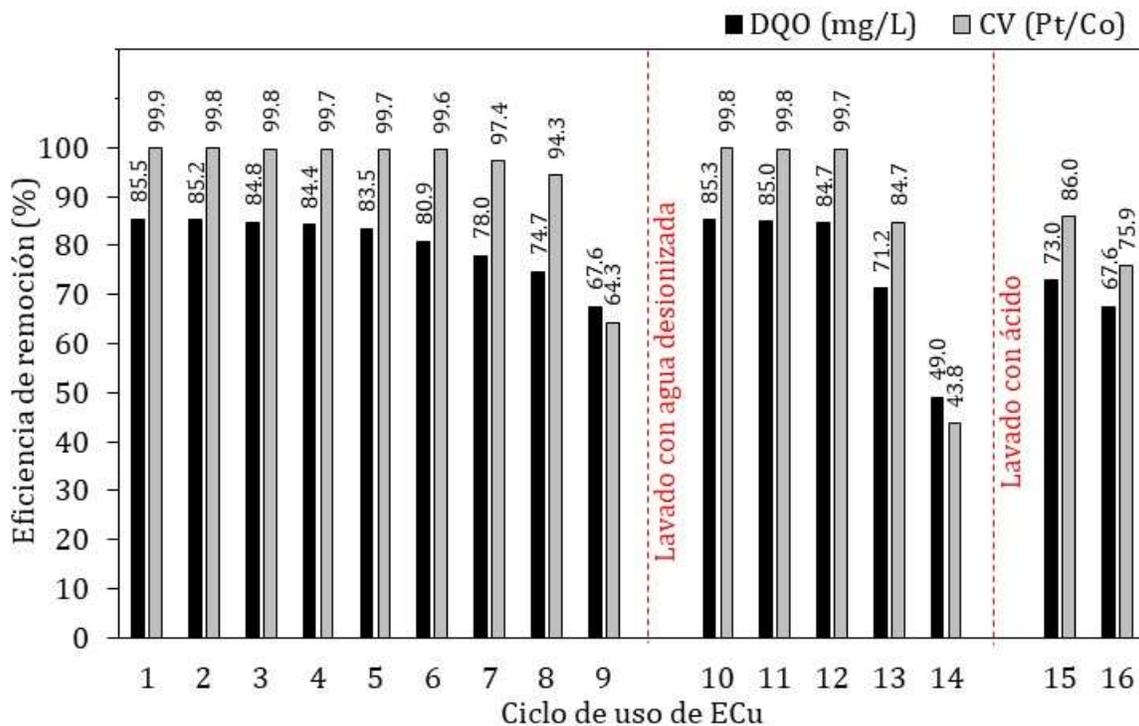


Figura 42. Eficiencia de remoción para cada ciclo de uso de ECu

El hecho de que la eficiencia del catalizador se reduzca al aumentar los ciclos de uso se podría atribuir a la formación de una capa externa de sales y colorantes que precipita y/o adsorbe sobre la superficie del catalizador que, al no ser lavado entre cada ciclo, inhibe el contacto  $H_2O_2$ -ECu. Para comprobar esta teoría se lavó el material al terminar el ciclo 9 de uso. Este lavado consistió en colocar 1 litro de agua desionizada y la Ecu utilizada en un vaso de precipitados, agitar por aproximadamente 20 minutos hasta observar que no quedaba material precipitado en el catalizador y caracterizar el agua residual del lavado. Es preciso añadir, que antes del lavado, la Ecu se pesó y el agua desionizada fue caracterizada.

En la Tabla 66 se observa el cambio físico que presenta el material, donde se alcanza a apreciar la precipitación de sales y colorante sobre la superficie. A su vez, se realizó el pesaje del material antes de usarlo (ciclo 0), después de usado (al terminar el ciclo 9) y después de lavarlo, de modo que se obtiene un aumento en el peso equivalente a 5.3941 g, al pasar por 9 ciclos de uso. Una vez lavado el material, su peso resulta ser parecido al inicial (80.6783 g). Esta mínima diferencia de pesos (0.6783 g equivalente a un incremento del 0.84%) se atribuye a las especies (sales o colorantes) que se quedaron adheridas en la superficie del catalizador después del lavado.

**Tabla 66.** Cambios en Ecu después de 9 ciclos de uso sin lavado entre ciclo.

(a) ECu sin usar	(b) ECu usada 9 ciclos sin lavado	(c) ECu después de lavado
		
Peso: 80 g	Peso: 85.3941 g	Peso: 80.6783

Respecto al agua de lavado, se utilizó agua desionizada para el enjuague (pH: 7.27, conductividad eléctrica (C.E.):  $1.975 \mu S/cm$ , color: 0 Pt/Co y DQO: 0 mg/L). El agua residual generada del lavado de la Ecu presentó un aumento en el pH de 2.98 unidades (pH final de 10.25), una coloración de 626 UPt/Co, DQO de 48.91 mg/L, y conductividad de  $3563 \mu S/cm$ . A partir de lo dicho, es evidente que existe una precipitación/adsorción de sales y colorantes en la superficie del catalizador entre cada ciclo de tratamiento.

Posteriormente, y con el objetivo de observar si existía una regeneración del material con el lavado, se procedió a evaluar los ciclos de uso con la Ecu previamente lavada. Como se puede ver (Figura 42), la remoción de color aumenta de un 64.3 a un 99.8%;

mientras que la DQO aumenta de un 67.6 a un 85.3%. Estas eficiencias se mantuvieron por 3 ciclos de uso adicionales sin cambiar significativamente, sin embargo, al cuarto ciclo se observó una caída abrupta en la remoción de las dos variables de respuesta; esto posiblemente causado por la saturación del material nuevamente con las sales y colorantes precipitados.

Por último, se llevó a cabo otra evaluación del material al someterlo a un lavado ácido. Para esto se utilizó el material previamente usado (14 ciclos hasta el momento). Se obtuvo que el lavado permitió una regeneración del catalizador al aumentar la eficiencia de remoción de color del 43.8 al 86% y de DQO del 49 al 73%. Este material se evaluó otro ciclo más de uso (sin lavado previo), en el cual se observó una disminución de la eficiencia de color del 10.1% y de DQO del 5.4%.

Comparando los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura, se observa que la ECu sigue un comportamiento similar a otros catalizadores utilizados en procesos FFH. Boruah *et al.* (2016) evaluaron un catalizador de grafeno/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , donde el primer ciclo mostró un 92.43% de degradación de fenol; mientras que, en el décimo ciclo, la degradación del fenol se redujo al 75.50%. Se observó una disminución similar en la eficiencia catalítica a lo largo de múltiples corridas en el trabajo de Tang y Wang (2018), donde se evaluó un catalizador  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  para la degradación de Sulfametazina, presentando una reducción del 50% de eficiencia del ciclo 1 al 2 al utilizar el catalizador sin ningún tratamiento previo, mientras que, al hacer un lavado ácido, la eficiencia aumentó al 100% por 2 ciclos de tratamiento más. En este caso, se atribuyó el comportamiento a una precipitación de N y S en la superficie del catalizador, lo cual inhibió los sitios activos de Fe para llevar a cabo las reacciones Fenton. Respecto a la aplicación de la ECu, García Estrada *et al.*, (2020) reportaron que es viable reusar el material hasta por 5 ciclos sin alterar las eficiencias de degradación de tiabendazol.

### 3.3.6 CICLOS DE USO DE ECU CON DIFERENTES TAMAÑO DE PARTÍCULA

Los resultados obtenidos al evaluar tres tamaños distintos de partícula (malla 14 = 1.4 mm, malla 40 = 0.425 mm y malla 60 = 0.250 mm) se ilustran en la Figura 43 y Figura 44. Se observa que, para todos los casos, el material se puede reutilizar hasta por 6 ciclos de uso sin alterar la eficiencia de degradación de materia orgánica y color. No existió una diferencia significativa al cambiar el tamaño de partícula, sin embargo, se observó que, al disminuirlo, las eficiencias de degradación de DQO tiende a aumentar. La razón de esto estriba en que, al disminuir el tamaño de partícula, se amplía el área superficial efectiva, lo que se traduce en un mayor número de sitios activos para la generación de especies oxidantes y, por consiguiente, una mayor degradación. Sin embargo, no se considera una opción viable debido a que hacer ese cambio implicaría incluir más etapas de tratamiento (triturado y cribado) lo cual se reflejaría en los costos.

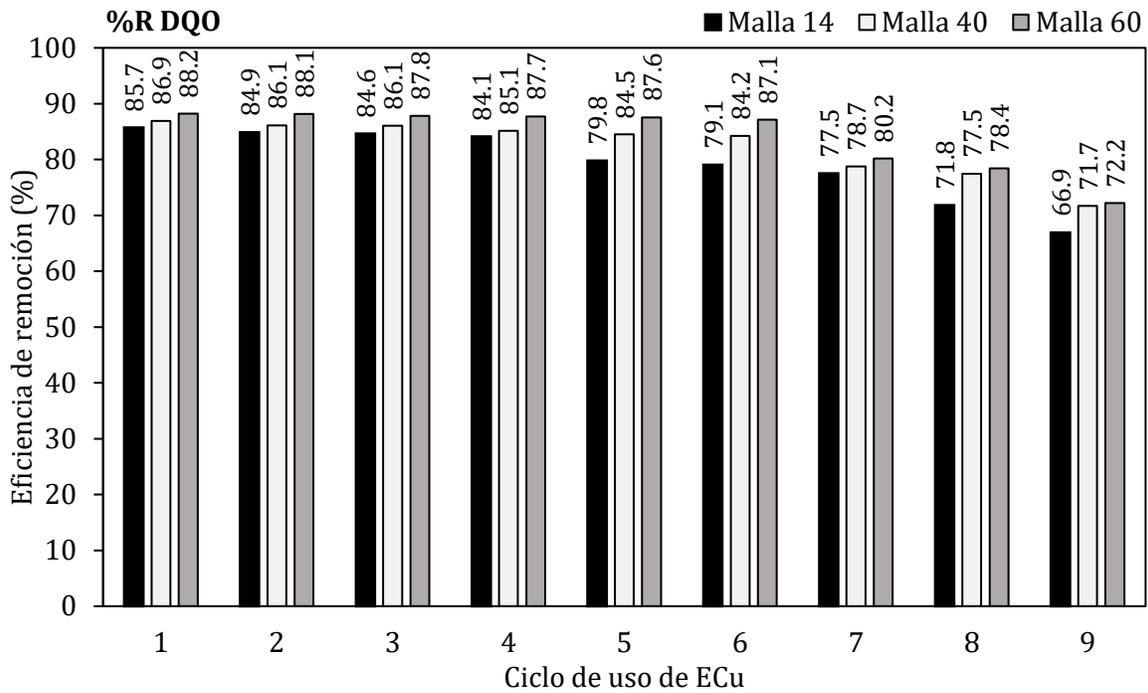


Figura 43. Remoción de DQO para los diferentes tamaños de partícula evaluados.

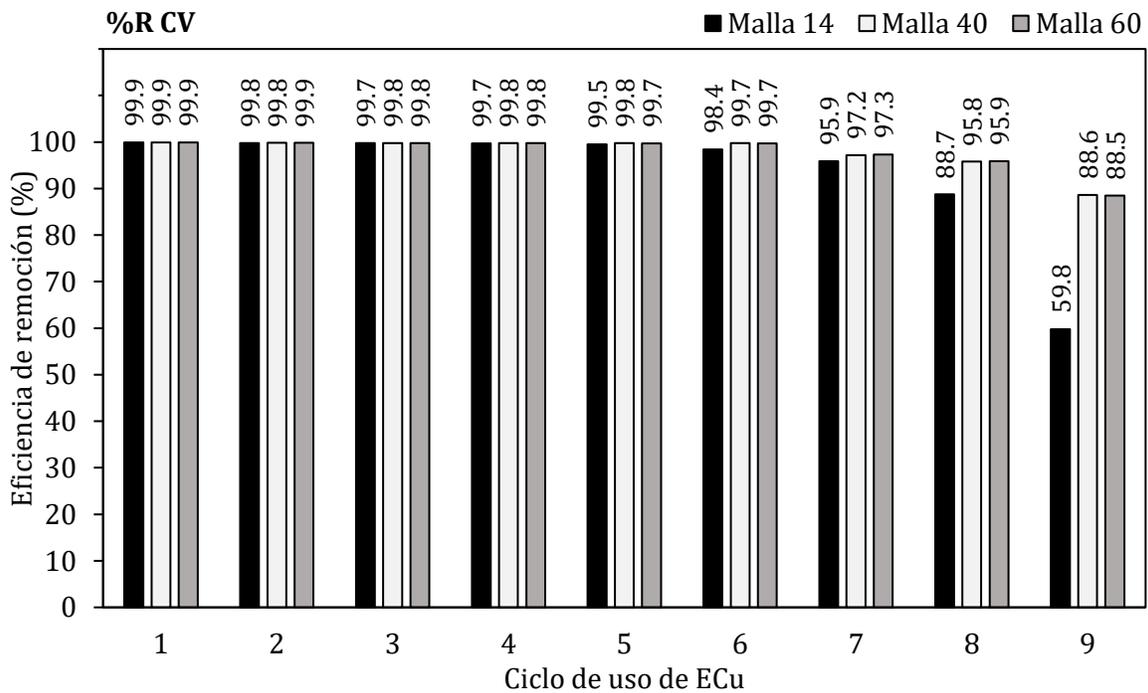


Figura 44. Remoción de CV para los diferentes tamaños de partícula evaluados.

### 3.3.7 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ABLANDAMIENTO COMO PRETRATAMIENTO EN EL EFLUENTE TEXTIL

Los resultados derivados de la evaluación del proceso de ablandamiento como pretratamiento del efluente textil se presentan en la Tabla 67. Se observó que el experimento 3, el cual corresponde a la dosis calculada estequiométricamente de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (6.11 g/L) fue el que logró reducir en mayor medida la alcalinidad del efluente, llevándolo de 5000 mg/L a 3600 mg/L. Bajo estas condiciones, el pH aumentó a 11.77 y la conductividad eléctrica a 43.81 mS/cm. También, cabe recalcar que se generaron como residuos un volumen de 17.48 g/L de lodos.

**Tabla 67.** Resultados obtenidos utilizando ablandamiento como pretratamiento.

Experimento	$\text{Ca}^{2+}$ (g/L)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/L)	pH	Respuestas	
				C.E mS/cm	Alc. total mg/L $\text{CaCO}_3$
1 Blanco	0	0	10.09	41.98	5000
2 - 20%	2.64	4.89	11.50	43.19	4400
<b>3 Calculado</b>	<b>3.3</b>	<b>6.11</b>	<b>11.77</b>	<b>43.81</b>	<b>3600</b>
4 + 20%	3.96	7.33	12.00	43.90	3800
5 + 40%	4.62	8.56	12.15	44.02	4000
6 + 60%	5.28	9.78	12.30	44.67	4700

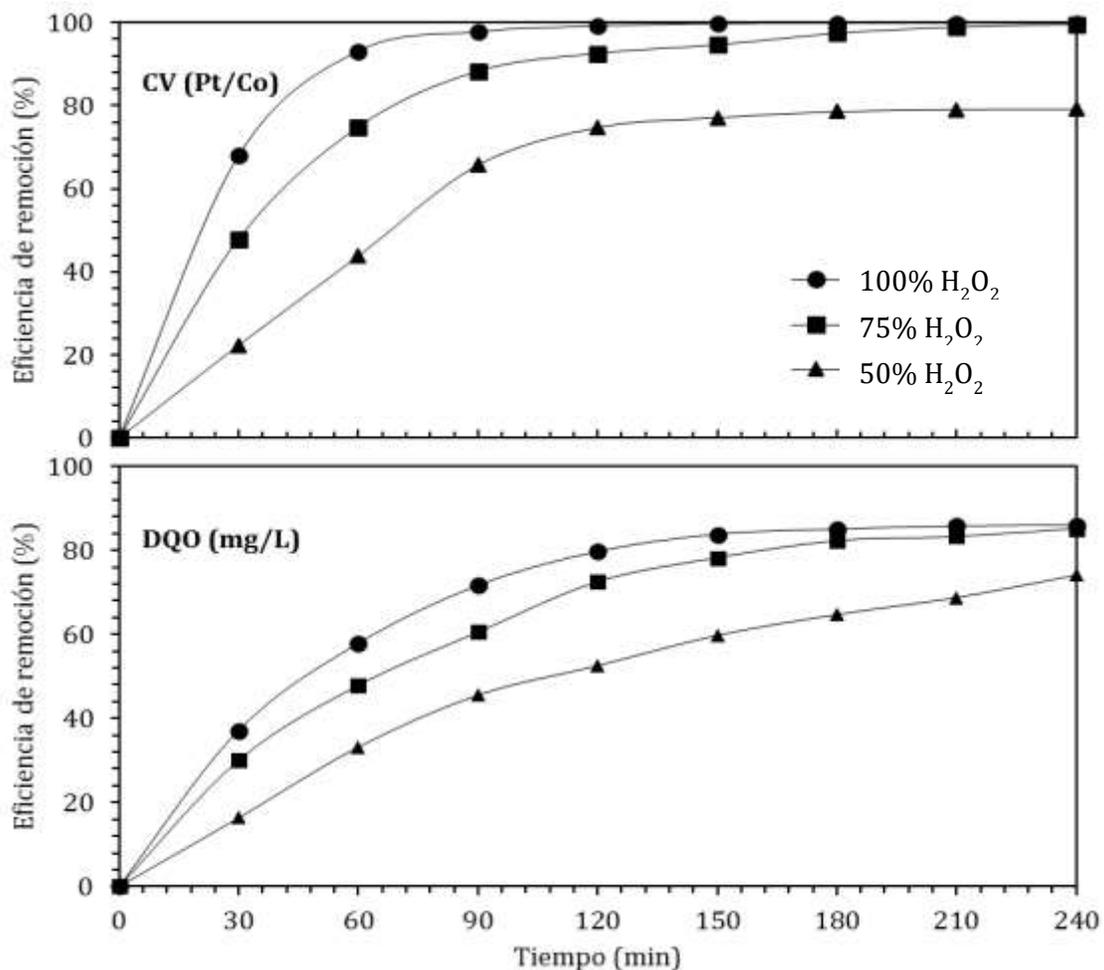
Una vez aplicado el pretratamiento con las condiciones anteriormente mencionadas, se procedió a evaluar el sistema variando la dosificación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se consideró como 100% la mejor condición de operación determinada previamente, esto es: adición de 6290.1 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH 7; y se hizo un experimento bajando la dosis de peróxido al 75% (4717.57 mg/L) y otro al 50% (3145.05 mg/L).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 45. Se observó que al trabajar con una dosis de 100% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en el agua previamente desalcalinizada, la decoloración total se logró a los 90 min de tratamiento; mientras que, sin pretratamiento, ocurrió a los 180 min. Por otra parte, al reducir la dosis de peróxido al 75% se logró una decoloración total a los 210 min de tratamiento. Ahora bien, al disminuir la dosis al 50%, no se consiguieron eficiencias de decoloración superiores al 70%. Respecto a la DQO, se observó un comportamiento similar, donde se lograron eficiencias del 83% a los 150 min de tratamiento, mientras que sin pretratamiento esto fue posible a los 240 min. Con una dosis al 75% se obtuvo una eficiencia de degradación de 85% a los 240 min y con dosis al 50% únicamente se alcanzó al 74% de degradación.

En vista de estos resultados, se concluye que el proceso de ablandamiento funciona satisfactoriamente en la eliminación de carbonatos en el efluente, los cuales fungen

como captadores de los radicales  $\text{HO}\cdot$ . Al tener menor concentración de carbonatos se logra que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  actúe directamente sobre las moléculas de los colorantes, disminuyendo el tiempo de contacto necesario para su tratamiento. Es posible incluso disminuir la dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 75% (4717.57 mg/L), y lograr las mismas eficiencias a los 240 min de tratamiento.

Sin embargo, como se mencionó con anterioridad, la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  provoca un incremento del pH en el efluente, lo cual se traduce en una necesidad mayor de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para neutralizarlo. Asimismo, se genera una gran cantidad de lodos residuales que requieren ser dispuestos de forma adecuada.



**Figura 45.** Resultados de evaluación del proceso FFH a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100% = 6290.1 mg/L, 75% = 4717.57 mg/L y 50% = 3145.05 mg/L) utilizando agua pretratada con ablandamiento (6.11 g/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

### 3.3.8 ANÁLISIS DE ECOTOXICIDAD

Los resultados del análisis eco toxicológico en embriones de pez cebra se presentan en la Tabla 68, donde se reporta el promedio de supervivencia de los organismos evaluados. Se observa que, para el agua cruda y tratada, el promedio de supervivencia es del 0%, concluyendo que ambas muestras son dañinas para estos organismos acuáticos, empleados como sujetos de prueba.

Al evaluar cada uno de los componentes del sistema FFH se pudo determinar que la Ecu por sí sola no presenta daño toxicológico, al tener un índice de supervivencia del 95.6%, lo mismo que la exposición a la luz solar. Esto se comprueba al comparar contra el experimento control, en el cual el promedio de supervivencia es del 96.9%, lo que da confiabilidad a un ensayo con organismos vivos. Por otro lado, las muestras con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y en presencia de sulfatos tienen el efecto contrario al resultar ser totalmente dañinas para los peces, presentado índices de supervivencia del 0%.

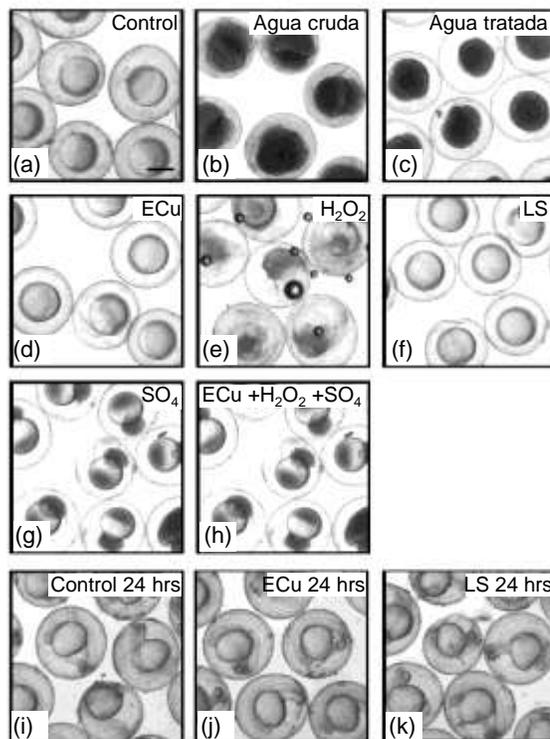
**Tabla 68.** Resultados de análisis eco toxicológicos para evaluación del proceso FFH.

Experimento	Promedio de Supervivencia (%)
Agua cruda	0
Agua tratada	0
ECu	95.6 ± 5.1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0
LS	97.8 ± 1.9
SO <sub>4</sub>	0
ECu + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub>	0
Control	96.9 ± 3.0

En la Figura 46 se observa que los embriones de pez cebra tratados. Las imágenes (a)-(h) muestran embriones a las 4 hpf. Los embriones tratados con agua residual cruda (b), agua tratada (c), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (e), SO<sub>4</sub> y la mezcla, murieron inmediatamente y no avanzaron en su desarrollo en comparación con el control (a). Las imágenes (d y f) muestran embriones en epibolio tras dos horas de tratamiento que muestran un desarrollo normal como el control. Las imágenes (i)-(k) muestran embriones a las 24 hpf de los experimentos en los que se observó un desarrollo normal de los embriones tras el tratamiento con Ecu y LS (d y j) al igual que los embriones de control tratados con agua (i).

Al observar estos resultados, se infiere que la toxicidad del agua tratada se debe a la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual (342 mg/L) y a la alta cantidad de sales (incluidos los sulfatos) que persisten en el agua. La toxicidad del efluente tratado, podría deberse

también a la generación de subproductos más tóxicos que los colorantes contenidos en el influente. En algunos estudios se ha observado que la toxicidad aumenta después del tratamiento, debido a la formación de subproductos tóxicos (Lizama *et al.*, 2002; Le Huong *et al.*, 2016; García-Estrada *et al.*, 2020). Le Huong *et al.* (2016), llevaron a cabo un análisis de toxicidad durante la degradación del colorante ácido naranja 7 y reportan que los valores de toxicidad aumentaron abruptamente y son mucho más altos que los del colorante inicial; esto, debido principalmente a la generación de productos intermedios tóxicos como 1,2-naftaquinona y 1,4-benzoquinona. La posterior degradación de estos compuestos resultó en la producción de ácidos carboxílicos y disminuyó los valores de toxicidad significativamente.



**Figura 46.** Fotografías de los embriones de pez cebra para cada uno de los experimentos realizados.

Con esto, se concluye que el efluente tratado no debe ser reutilizado en el proceso de teñido o descargado directamente en un cuerpo de agua dulce, antes de eliminar el peróxido de hidrógeno residual. Para ser reutilizada o vertida, el  $H_2O_2$  residual puede ser eliminado, añadiendo un reactivo químico reductor o simplemente exponiéndola a la luz solar durante un periodo que debe ser determinado. Sin embargo, esto puede resultar poco práctico cuando se tratan grandes volúmenes de agua, ya que implica un

mayor consumo de reactivos y/o unidades más grandes por el aumento del tiempo de residencia, por tanto, un aumento del costo de tratamiento e inversión.

### 3.4 ANÁLISIS ECONÓMICO

#### 3.4.1 PEROXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para el análisis económico del sistema PE evaluado se consideraron los siguientes costos:

Concepto	Costo
Consumo de energía eléctrica (Zona centro, México, agosto 2022)	0.85 MXN/kWh
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.98 MXN/kg
Acero (electrodos)	32.21 MXN/kg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.96 MXN/kg
NaOH	5.67 MXN/kg
Transporte y disposición de lodos	235.78 MXN/ton

\*El valor de conversión del dólar a la fecha de cálculo es de 19.88 pesos mexicanos

Los costos de operación calculados para el tratamiento de 1 m<sup>3</sup> de agua residual textil se muestran en la Tabla 69, donde se observa que el aporte máximo al costo del proceso es por la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (31.59 MXN) y Fe (24.06 MXN), siendo estos los reactivos principales para producir la reacción Fenton. Además, se genera un costo alto por la acidificación a pH 3 (18.19 MXN). Finalmente se obtiene un costo de tratamiento de 74.91 MXN/m<sup>3</sup> de agua tratada (3.77 USD/m<sup>3</sup>).

**Tabla 69.** Costos de operación del proceso de PE en las mejores condiciones de operación.

Concepto: Etapa de tratamiento	Costo: MXN/m <sup>3</sup> de agua tratada
<i>Acidificación inicial a pH 3:</i> 2.5 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L = 2.5 L/m <sup>3</sup>	18.19
<i>Electrocoagulación:</i> Acero para producir 747 mg/L Fe	24.06
Energía por uso de fuente de poder (17.06 A - 1.3 V)	0.19
Energía por uso de bomba peristáltica (0.4 L/min = 0.024 m <sup>3</sup> /h)	0.02
<i>Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> 1225.95 mg/L (4.09 ml/L = 4.09 L/m <sup>3</sup> )	31.59
<i>Neutralización a pH 7-8</i> 0.4 mL NaOH 1 N/L = 0.4 L/m <sup>3</sup>	0.09
<i>Transporte y disposición de lodos</i> Recolección y transporte a relleno sanitario	0.76
<b>COSTO TOTAL DE TRATAMIENTO (MXN/m<sup>3</sup>)</b>	<b>74.91</b>
<b>COSTO TOTAL DE TRATAMIENTO (USD/m<sup>3</sup>)</b>	<b>3.77</b>

El costo calculado está en el orden de lo reportado por otros autores. Assémian *et al.*, (2018) reportan un costo de 4.95 USD/m<sup>3</sup> para el tratamiento de un efluente textil real con EC (condiciones de operación: tiempo = 75 min, intensidad de corriente = 2.61 A y pH = 6.83) con eficiencias de remoción de 87% de DQO y 87% de Abs UV. Por otro lado, Suhan *et al.*, (2020) reportan un costo de 4.274 USD/m<sup>3</sup> para el tratamiento de un efluente textil sintético por EC (condiciones de operación: pH= 3, densidad de corriente = 10 mA/cm<sup>2</sup>; eficiencia de remoción = 19.8% DQO y 91% color) y 2.434 USD/m<sup>3</sup> por PE (condiciones de operación: pH: 3, densidad de corriente: 10 mA/cm<sup>2</sup>; 1000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; eficiencia de remoción: 50% DQO y 94% color). Finalmente, Pekey (2015) reporta un costo de 0.76 USD/m<sup>3</sup> para la remoción de un colorante textil (amarillo ácido 194) por PE (condiciones de operación: C<sub>0</sub>: 275 mg/L, pH: 3, densidad de corriente: 15 A/m<sup>2</sup>; tiempo: 80 min, 173.5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; eficiencia de remoción: 33.5% COT y 83.8% color).

### 3.4.2 FOTO FENTON HETEROGÉNEO

Para el análisis económico del sistema FFH evaluado se consideraron los siguientes costos:

Concepto	Costo
Consumo de energía eléctrica (Zona centro, México, agosto 2022)	0.85 MXN/kWh
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.98 MXN/kg
ECu	59.64 MXN/ton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.96 MXN/kg

\*El valor de conversión del dólar a la fecha de cálculo es de 19.88 pesos mexicanos

Los costos de operación calculados para el tratamiento de 1 m<sup>3</sup> de agua residual textil se muestran en la Tabla 70, donde se observa que el mayor aporte lo da la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a la dosis tan alta requerida para el tratamiento. Se calculó un costo total de tratamiento de 173.61 MXN/m<sup>3</sup> (8.73 USD/m<sup>3</sup>) de agua tratada.

**Tabla 70.** Costos de operación del proceso de FFH en mejores condiciones de operación.

Concepto: Etapa de tratamiento	Costo: MXN/m <sup>3</sup> de agua tratada
<i>Acidificación inicial a pH 7</i> 1.3 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L = 1.3 L/m <sup>3</sup>	9.46
<i>Catalizador (ECu)</i> 80 g ECu = 133.33 g/L (considerando 6 ciclos de uso)	1.33
<i>Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> 6290.1 mg/L (20.97 ml/L = 20.97 L/m <sup>3</sup> )	161.96
<i>Consumo energético</i> Bomba peristáltica (4 h de operación)	0.86
<b>COSTO TOTAL DE TRATAMIENTO (MXN/m<sup>3</sup>)</b>	<b>173.61</b>
<b>COSTO TOTAL DE TRATAMIENTO (USD/m<sup>3</sup>)</b>	<b>8.73</b>

El valor obtenido se encuentra dentro del rango reportado por Paździor *et al.* (2019) donde se menciona que para los procesos foto-Fenton y foto-Fenton solar el costo de operación se encuentra entre 0.93 y 25.49 USD/m<sup>3</sup>.

Por otro lado, se calculó el costo considerando el ablandamiento como etapa previa al tratamiento (Tabla 71). En este caso el costo total de tratamiento es de 155.23 MXN/m<sup>3</sup> (7.81 USD/m<sup>3</sup>) de agua tratada. A diferencia del caso anterior (sin ablandamiento), se disminuyó el costo debido a la disminución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un 25%. Además, se aumentó el costo de la acidificación debido al aumento de pH propio del ablandamiento y se adicionó el costo por disposición de lodos generados (17.48 g/L). Sin embargo, estos costos unitarios no aumentaron el costo total a manera de superar al proceso FFH sin pretratamiento.

**Tabla 71.** Costos de operación del proceso FFH con etapa previa de ablandamiento en las mejores condiciones de operación.

<b>Concepto: Etapa de tratamiento</b>	<b>Costo: MXN/m<sup>3</sup> de agua tratada</b>
Ablandamiento 6.11 g/L Ca(OH) <sub>2</sub> = 6.11 kg/m <sup>3</sup>	15.79
Acidificación inicial a pH 7 1.6 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L = 1.6 L/m <sup>3</sup>	11.64
Catalizador (ECu) 80 g ECu = 133.33 g/L (considerando 6 ciclos de uso)	1.33
Adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4717.6 mg/L (15.73 ml/L = 15.73 L/m <sup>3</sup> )	121.49
Consumo energético Bomba peristáltica (4 h de operación)	0.86
Transporte y disposición de lodos Recolección y transporte a relleno sanitario	4.12
<b>COSTO TOTAL DE TRATAMIENTO (MXN/m<sup>3</sup>)</b>	<b>155.23</b>
<b>COSTO TOTAL DE TRATAMIENTO (USD/m<sup>3</sup>)</b>	<b>7.81</b>

### 3.4.3 COMPARACIÓN DE COSTOS

De manera comparativa, la Tabla 72 muestra los costos de operación finales calculados para las tecnologías evaluadas. Se observó que la PE resulta ser la tecnología más económica. Respecto al proceso FFH, se considera viable la adición de una etapa previa de ablandamiento para disminuir costos de operación, pero una conclusión definitiva se podría establecer únicamente al comparar los precios de instalación y mantenimiento.

En este caso de estudio, aunque el costo parece elevado, hay que tener en cuenta que los efluentes textiles industriales se generan por lotes, es decir, no es un vertido continuo. Con respecto a la empresa textil que proporcionó las muestras para este

estudio, se vierten 4 m<sup>3</sup> de agua al mes, lo que equivaldría a un coste total de tratamiento de 299.64 MXN/mes y 595.68 MXN/año con PE. Respecto a la aplicación de FFH los costos equivaldrían a 694.44 MXN/mes y 8333.28 MXN/año y 620.92 MXN/mes y 7451.04 MXN/año adicionando la etapa previa de ablandamiento.

**Tabla 72.** Comparativa de costos de las tecnologías evaluadas

Proceso	Costo de operación total calculado	
	MXN/m <sup>3</sup>	USD/m <sup>3</sup>
PE	74.91	3.77
FFH	173.61	8.73
FFH con ablandamiento previo	155.23	7.81

### 3.5 COMPARATIVA DE AMBAS TECNOLOGÍAS

Finalmente, y con el objetivo de realizar una comparativa entre ambas tecnologías, se realizó un análisis con los resultados obtenidos en ambos procesos en las mejores condiciones de operación, con el fin de obtener una relación normalizada de dosis de oxidante consumido / contaminante removido, ya que en ambos procesos el oxidante es la variable comparativa y la causante del costo más alto.

Considerando que se trabajó con dos efluentes con características muy distintas, los resultados están expresados en cantidad de contaminante removido (Tabla 73). Se observa que para los tres indicadores de contaminación tomados como modelo (color, DQO y COD) la relación es mucho menor en la PE, lo que implica que la tecnología es más eficiente, consumiendo una menor dosis de oxidante. En el caso del proceso FFH se observa que la tecnología es altamente eficiente para la remoción de color, pero para la degradación de materia orgánica necesitan adicionarse de 4.5 a 6 veces (ppm) de oxidante por ppm de contaminante.

Aunque las relaciones oxidantes/contaminante removido son relativamente bajas para el caso de la PE, el efluente tratado presenta concentraciones altas finales para los 3 contaminantes. Esto se podría mejorar aumentando el tiempo de reacción hasta lograr agotar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual (434 mg/L). Lo mismo ocurre en el proceso FFH donde se podría aumentar la eficiencia al aumentar el tiempo de reacción consumiendo la cantidad de oxidante remanente en el efluente (342 mg/L), asimismo es posible que la relación oxidante/contaminante removido disminuya al sustituir la luz solar por una fuente de radiación UV (Bañuelos-Díaz *et al.*, 2021).

Respecto a la facilidad de operación, es más sencillo la tecnología de FFH ya que la escoria es reutilizable y fácil de separar lo que permite el lavado de los reactores

fácilmente, mientras que, en el proceso de PE hay que separar los electrodos, lavarlos, lijarlos y darles tratamiento a las conexiones eléctricas continuamente.

**Tabla 73.** Relación normalizada oxidante/contaminante removido para ambas tecnologías evaluadas.

Proceso de tratamiento	PE			FFH		
Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicada (mg/L)	1226			6290		
Dosis de Fe o ECu aplicado (mg/L)	747			133.3		
pH de operación	3			7		
Contaminante	Color (Pt/Co)	DQO (mg/L)	COD (mg/L)	Color (Pt/Co)	DQO (mg/L)	COD (mg/L)
Valor inicial	3440	4828.3	2061	9550	1486	1253
Valor final	640	920	281	12	213	278
Cantidad removida	<b>2800</b>	<b>3908.3</b>	<b>1780</b>	<b>9538</b>	<b>1273</b>	<b>975</b>
Límite permisible NOM-001-SEMARNAT-2021	N/A	150	38	N/A	150	38
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual (mg/L)	434			342		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (mg/L)	<b>792</b>			<b>5948</b>		
Relación normalizada: Oxidante consumido/Contaminante removido	<b>0.28</b>	<b>0.20</b>	<b>0.44</b>	<b>0.62</b>	<b>4.67</b>	<b>6.10</b>

Finalmente, al hacer una comparación con la normatividad vigente de descarga, se observa que en los dos procesos se supera el límite permisible por lo que los efluentes no son aptos para descarga.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al evaluar el proceso de PE para el tratamiento de un agua residual textil industrial real y comparando individualmente los componentes del proceso (Fe generado por EC y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado por OQ) se observó que la eficiencia de eliminación de los colorantes es mayor mediante la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que mediante la adsorción en los hidróxidos de hierro formados durante la electrocoagulación; esto se atribuye a que el mecanismo de acción en la oxidación es el rompimiento de los enlaces, mientras que en la electrocoagulación se genera solo un mecanismo de adsorción.

La evaluación del proceso (PE) mostró que el pH es el factor con mayor influencia, estadísticamente significativa, en la degradación del COD. En cuanto al lugar de aplicación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se observó que la diferencia es mínima si se aplica antes o después de producir el hierro, lo que supone un avance en el conocimiento para el desarrollo de la tecnología a mayor escala.

Por otro lado, en las mejores condiciones de operación, que maximizan la eliminación de COD y absorbancia UV (747 mg/L de Fe, 1225.95 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3, caudal 0.4 L/min y tiempo total de operación de 66 min [15 min EC, 21 min agitación escalonada con adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 30 min de sedimentación]), se obtuvieron eliminaciones de 86.37% de COD y 91.44% de UV<sub>609</sub> a un costo de operación de 74.91 MXN/m<sup>3</sup> de agua tratada. Asimismo, se observó que la eficiencia del proceso es un efecto sinérgico del Fe y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y no una suma de las eficiencias de los componentes individuales (EC y OQ).

Con respecto a la evaluación del proceso FFH se observó que, al igual que en el caso anterior, el pH es el factor con mayor influencia estadística significativa en la degradación de materia orgánica y disminución de color. Por otro lado, se determinó que las mejores condiciones de operación para el tratamiento de 0.6 L de muestra fueron los siguientes: la aplicación de 80 g de ECu (133.33 g/L y 6290 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH=7, irradiado con luz solar natural (128-160 W/m<sup>2</sup>) por 240 min para lograr una remoción máxima de 99.87% de color, 99.77% de Abs a 515 nm, 92.46% de Abs a 226 nm y 85.67% de DQO para el agua en estudio a un costo de operación de 173.61 MXN/m<sup>3</sup> de agua tratada.

Se demostró por primera vez que la escoria metalúrgica de cobre puede utilizarse como un eficiente catalizador heterogéneo de tipo Fenton para el tratamiento de efluentes textiles reales. La combinación de este residuo metalúrgico con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la radiación

solar consigue elevadas eliminaciones de materia orgánica y la decoloración completa de los efluentes, lo que lo convierte en un proceso de tratamiento viable para estos fines.

El catalizador presentó una notable estabilidad química permitiendo su reutilización por hasta 6 ciclos sin alterar significativamente su eficiencia y, al aplicar un lavado intermedio durante 3 ciclos más. Esto, unido al hecho de que la ECu es un residuo que actualmente no se está reutilizando, apoya el cumplimiento de los objetivos de economía circular y desarrollo sostenible, al asegurar que los materiales se utilizan durante el mayor tiempo posible y que se minimiza la generación de residuos.

Se observó que, al utilizar el proceso de ablandamiento como pretratamiento, es posible disminuir la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un 25% y lograr las mismas eficiencias a los 240 min de reacción disminuyendo el costo de operación del proceso FFH de 177.9 a 155.23 MXN/m<sup>3</sup> de agua tratada, por lo que se considera una opción viable de aplicación.

Se determinó que la toxicidad del agua tratada es igual a la del agua cruda debido a la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, a la alta cantidad de sales (incluidos los sulfatos) que quedan presentes en el agua y posiblemente a la generación de subproductos tóxicos. La ECu y la luz solar no contribuyen a toxicidad del efluente.

Teniendo en cuenta lo anterior y el razonable coste operativo que supone el funcionamiento de estos sistemas, se recomienda seguir investigando para escalar los reactores electroquímicos y fotorreactores. Asimismo, se debe considerar el uso de otros oxidantes para minimizar los costos y la toxicidad en los efluentes tratados. Por otro lado, se recomienda hacer un análisis de costos de instalación de los sistemas para tomar una decisión respecto a cuál es más factible de aplicar en la realidad.

# REFERENCIAS

- Aassila H, Aboussabiq F, Dari K, Aarfane A, Tahiri S, El Krati M, & Etahiri S (2018) Biodecolorization of Methyl Orange by bacteria isolated from textile industrial wastes: optimization of cultural and nutritional parameters. *J. Mater. Environ. Sci.*, 9(10), 2779-2787
- Abbas M, Adil M, Ehtisham-ul-Haque S, Munir B, Yameen M, Ghaffar A, . . . Iqbal M (2018) Vibrio fischeri bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Sci. Total Environ*, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>
- Abbas ZI, & Abbas AS (2018) Organics deterioration from aqueous solutions by electro-Fenton process, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 454, 012147, doi:10.1088/1757-899X/454/1/012147
- Abdallaa KZ, & Hammam G (2014) Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices. *Int. J. Sci.: Basic Appl.*, 13(1), 42-48
- Acisli O, Khataee A, Karaca S, Karimi A, & Dogan E (2017) Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. *Ultrason Sonochem*, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.011>
- Ain QU, Rasheed U, Yaseen M, Zhang H, Tong Z (2020) Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe3O4-pillared bentonite composite. *J Hazard Mater*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122758>
- Akanksha, Roopashree GB, & Lokesh KS (2013) Comparative study of electrode material (iron, aluminium and stainless steel) for treatment of textile industry wastewater. *Int. J. Environ. Sci.*, 4(4), 519-531
- Akhtar A, Aslam Z, Asghar A, Bello MM, & Raman AA (2020) Electrocoagulation of Congo Red dye-containing wastewater: Optimization of operational parameters and process mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104055>
- Akshatha G, & Brahmaiah T (2016) Comparative study of electro-chemical and electro Fenton treatment for the removal of color and COD from textile wastewater. *International Journal of Modern Trends in Engineering and Research*, 9(3), 57-67. doi:10.21884/ijmter.2016.3045.98esf
- Al-Raad AA, Hanafiah MM, Naje AS, Ajeel MA, Basheer AO, Ali Aljayashi T, & Ekhwan Toriman M (2019) Treatment of Saline Water Using Electrocoagulation with Combined Electrical Connection of Electrodes. *Processes*. <https://doi.org/10.3390/pr7050242>
- Al-Raad AA, Hanafiah MM (2021) Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms. *J. Environ. Manage.* <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113696>
- Alter H (2005) The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention. *Resour Conserv Recycl.*, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.05.005>
- Al-Qodah Z, Al-Shannag M, Bani-Melhem K, Assirey E, Yahya MA, & Al-Shawabkeh A (2018) Free radical assisted electrocoagulation processes for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.*, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0711-1>
- Ameta R, Chohadia A, Jain A, & Punjabi P (2018) *Fenton and Photo-Fenton Processes*. (Ameta R, Ed.) Rajasthan, India: Elsevier and Academic Press
- Anjaneyulu Y, Sreedhara-Chary N, & Suman-Raj S (2005) Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev Environ Sci Biotechnol.*, <https://doi.org/10.1007/s11157-005-1246-z>
- Arcanjo GS, Mounteer AH, Bellato CR, Marçal da Silva LM, Brant Dias SH, & Da Silva PR (2018) Heterogeneous photocatalysis using TiO2 modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. *J. Environ. Manage.*, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.033>
- Ardhan N, Ruttithiwapanich T, Songkasiri W, & Phalakornkule C (2015) Comparison of performance of continuous-flow and batch electrocoagulators: A case study for eliminating reactive blue 21 using iron electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.028>

- Arikan EB, Isik Z, Bouras HD, & Dizge N (2019) Investigation of immobilized filamentous fungi for treatment of real textile industry wastewater using up flow packed bed bioreactor. *Bioresour. Technol. Rep.*, <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100197>
- Arroyo-Gómez JJ, Toncón-Leal CF, dos Santos AJ, Moreno MS, Sapag K, & Martínez-Huitle CA (2020) Fe/SBA-15: Characterization and its application to a heterogeneous solar photo-Fenton process in order to decolorize and mineralize an azo dye. *Materials Letters: X*, <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100034>
- Arzate-Salgado SY, Morales-Pérez AA, Solís-López M, & Ramírez-Zamora RM (2016) Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. *Catalysis Today*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.026>
- Asaithambi P, Sajjadi B, Abdul Aziz AR, & Wan Daud WMAB (2016) Performance evaluation of hybrid electrocoagulation process parameters for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Saf. Environ. Prot.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.023>
- Assémian AS, Kouassi KE, Zogbé AE, Adouby K, & Drogui P (2018) In-situ generation of effective coagulant to treat textile bio-refractory wastewater: Optimization through response surface methodology. *J. Environ. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.050>
- Audenaert W (2012) Ozonation and UV/hydrogen peroxide treatment of natural water and secondary wastewater effluent: experimental study and mathematical modelling. Ghent University, Belgium: *PhD Thesis*.
- Babaei AA, Ghanbari F, & Yengejeh RJ (2017) Simultaneous use of iron and copper anodes in photoelectro-Fenton process: concurrent removals of dye and cadmium. *Water Sci Technol*, <https://doi.org/10.2166/wst.2017.049>
- Babuponnusami A, & Muthukumar K (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bae W, Won H, Hwang B, Alves de Toledo R, Chung J, Kwon K, & Shim H (2015) Characterization of refractory matters in dyeing wastewater during a full-scale Fenton process following pure-oxygen activated sludge treatment. *J. Hazard. Mater.*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.052>
- Bañuelos-Díaz, J., Carrillo-Pereyra, C., González-Herrera, A., Herrera-Ibarra, L., Martín-Domínguez, A., Pérez-Castrejón, S., ... Rivera-Huerta, M. (2021). "Foto Fenton Heterogéneo con escoria de cobre y luz solar, en la remoción de materia orgánica recalcitrante, en fuentes de abastecimiento de agua para uso y consumo humano". México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).
- Barbusinski K (2009) The full-scale treatment plant for decolorization of dye wastewater. *Architecture Civil Engineering Environment*, 2, 89-94
- Barrera Díaz CE, Balderas Hernández P, & Bilyeu B (2018) Chapter 3 - Electrocoagulation: Fundamentals and Prospectives. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00003-1>
- Bautista P, Mohedano AF, Casas JA, Zazo JA, & Rodríguez JJ (2008) An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, <https://doi.org/10.1002/jctb.1988>
- Bello MM, Abdul Raman AA, & Asghar A (2019) A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Saf. Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>
- Bener S, Atalay S, & Ersöz G (2020) The hybrid process with eco-friendly materials for the treatment of the real textile industry wastewater. *Ecol. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105789>
- Bener S, Bulca O, Palas B, Tekin G, Atalay S, & Ersöz G (2019) Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. *Process Saf. Environ. Prot.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.010>
- Behnood A, Modiri Gharehveran M, Gozali Asl F, & Ameri M (2015) Effects of copper slag and recycled concrete aggregate on the properties of CIR mixes with bitumen emulsion, rice husk ash, Portland cement and fly ash. *Construction and Building Materials*, 96, 172-180
- Benkhaya S, El Harfi S, & El Harfi A (2017) Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Appl. J. Envir. Eng. Sci.*, <https://doi.org/10.48422/IMIST.PRSM/ajejes-v3i3.9681>

- Benkhaya S, M'rabet S, & El Harfi A (2020) Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon*, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
- Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O, El Bachiri A, & El Harfi A (2019) Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>
- Betancor-Abreu A, Mena VF, González S, Delgado S, Souto RM, & Santana JJ (2019) Design and optimization of an electrocoagulation reactor for fluoride remediation in underground water sources for human consumption, *J. Water Process. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100865>.
- Bhatia D, Sharma NR, Singh J, & Kanwar RS (2017) Biological methods for textile dye removal from wastewater: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47, 1836–1876, <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>
- Bilińska L, Blus K, Gmurek M, & Ledakowicz S (2019) Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. *Chem. Eng. J.*, 358, 992–1001. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.093>
- Biswas S, & Satapathy A (2010) Use of copper slag in glass-epoxy composites for improved wear resistance. *Waste Manag. Res.*, <https://doi.org/10.1177/0734242X09352260>
- Bonilla C (1947) Possibilities of the electronic coagulator for water treatment. *Water Sewage*, 85, 21, 22, 44, 45
- Boruah PK, Sharma B, Karbhal I, Shelke MV, Das MR (2017) Ammonia-modified graphene sheets decorated with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the photocatalytic and photo-Fenton degradation of phenolic compounds under sunlight irradiation. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.023>
- Bouazza G, Assou M, Souabi S, & Chatri EH (2019) Modelling by the experimental design for color removal (absorbance at 254 nm) from tannery wastewater. *Desalin. Water Treat.*, 148, 324-328. doi:10.5004/dwt.2019.23942
- Brillas E, Calpe JC, & Casado J (2000) Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research*, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00396-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00396-6)
- Brillas E, Sirés I, & Oturan MA (2009) Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Bullón Pérez J, González Arrieta A, Hernández Encinas A, & Queiruga-Dios A (2017) Manufacturing processes in the textile industry. Expert Systems for fabrics production. *Advances in Distributed Computing and Artificial Intelligence Journal*, <https://doi.org/10.14201/ADCAIJ2017641523>
- Burgess C (2017) En Thomas O, & Burgess C., *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* (págs. 1-35). Elsevier B.V
- Burns J, Craig P, Shaw T, & Ferry A (2010) Multivariate examination of Fe(II)/Fe(III) cycling and consequent hydroxyl radical generation. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 7226-7723
- Casbeer E, Sharma VK, & Li X (2012) Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Sep. Purif. Technol.*, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>
- Castillo Cervantes JN (2015) Remoción de Colorantes Tipo Azo Usando Líquidos Iónicos. *Tesis magistral*. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional.
- Cetinkaya SG, Morcali MH, Akarsu S, Ziba CA, & Dolaz M (2018) Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. *Sustain. Environ. Res.*, <https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.02.001>
- Chaplin BP (2014) Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, <https://doi.org/10.1039/C3EM00679D>
- Chaturvedi, S. (2013). Electrocoagulation: a novel waste water treatment method. *International Journal of Modern Engineering Research*, 3 (1), 93-100
- Cheng M, Zeng G, Huang D, Yang Liu CL, Xu P, Zhang C, Wan J, Hu L, Xiong W, Zhou C (2017) Salicylic acid-methanol modified steel converter slag as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of alachlor. *Chem Eng J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.153>
- Chiou CS (2007) Application of steel waste with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to mineralize 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.*, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.006>

- Chiou CS, Chang CF, Chang CT, Shie JL, & Chen YH (2006) Mineralization of Reactive Black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.072>
- Clarizia L, Russo D, Di Somma I, Marotta R, & Andreozzi R (2017) Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. *Appl. Catal. B: Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- Collivignarelli MC, Abbà A, Carnevale Miino M, & Damiani S (2019) Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *J. Environ. Manage.*, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>
- Collivignarelli MC, Pedrazzani R, Sorlini S, Abba A, & Bertanza G (2017) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based oxidation processes for the treatment of real high strength aqueous wastes, *Sustainability*, <https://doi.org/10.3390/su9020244>
- Costa AFS, Albuquerque CDC, Salgueiro AA, & Sarubbo LA (2018) Color removal from industrial dyeing and laundry effluent by microbial consortium and coagulant agents. *Process Saf. Environ. Prot.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.001>
- Dalari BLSK, Lisboa Giroletti C, Dalri-Cecato L, Gonzaga Domingos D, & Nagel Hassemer M (2020) Application of heterogeneous photo-fenton process using chitosan beads for textile wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103893>
- Da Nobrega Silva E, Ouriques Brasileiro IL, Madeira VS, de Farias BA, Almeida Ramalho ML, Rodriguez-Aguado E, Rodriguez-Castellon E (2020) Reusable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst synthesis and application for the Heterogeneous photo-Fenton degradation of Methylene Blue in visible light. *J Environ Chem Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104132>
- Da Silva MP, Alves de Souza AC, de Lima Ferreira LE, Pereira Neto LM, Figueiredo Nascimento B, Bezerra de Araujo CM, Marques Fraga TJ, da Motta Sobrinho MA, and Gomes Ghislandi M (2021) Photodegradation of Reactive Black 5 and raw textile wastewater by heterogeneous photo-Fenton reaction using amino-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-functionalized graphene oxide as nanocatalyst. *Adv Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100064>
- Dehghani M, Shabestari R, Anushiravani A, & Shamsedini N (2014) Application of Electrocoagulation Process for Reactive Red 198 Dye Removal from the Aqueous Solution. *Iranian Journal of Health Sciences*, 2(2), 1-9.
- Demirci, Y., Pekel, L. C., & Alpbaz, M. (2015). Investigation of Different Electrode Connections in Electrocoagulation of Textile Wastewater Treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 2685-2693
- Deng Y, & Zhao R (2015) Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollution. Rep.*, <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Długosz J (2014) Fenton method and its modifications in the treatment leachate-for review. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 16 (4), 33-42
- Domènech X, Jardim WF, & Litter MI (2004) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. en 'Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea', Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT, Madrid, 7-34
- Dotto J, Fagundes-Klen MR, Veit MT, Moreno Palácio S, & Bergamasco R (2019) Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. *J. Clean. Prod.*, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.112>
- Dunn K (2018) *Process Improvement Using Data*. Version: Release 419-67d8
- El-Ashtoukhy ESZ, Amin NK, Abd El-Latif MM, Bassyouni DG, & Hamad HA (2017) New insights into the anodic oxidation and electrocoagulation using a self-gas stirred reactor: A comparative study for synthetic C.I Reactive Violet 2 wastewater. *J. Clean. Prod.*, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.174>
- El-Ashtoukhy ESZ, El-Taweel YA, Abdelwahab O, & Nassef EM (2013) Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 1534-1550
- Enviolet (01 de mayo de 2020). Enviolet. Obtenido de <http://www.enviolet.com>
- Fenton HJH (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>

- Fryda M, Matthée TH, Mulcahy S, Höfer M, Schäfer L, & Tröster I (2003) Applications of DIACHEM electrodes in electrolytic water treatment. *Electrochem. Soc. Interface.*, 12, 40-44.
- Ganiyu SO, Sable S, & El-Din MG (2022) Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. *Chem. Eng. J.*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132492>
- García-Estrada R, Esteban García B, Ramírez-Zamora RM, & Sánchez Pérez J (2020) Micropollutant degradation by the heterogeneous solar photo-Fenton process at circumneutral PH using copper slag. *J. Water Process. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101562>
- Gautam K, Kumar S, & Kamsonlian S (2019) Decolourization of Reactive Dye from Aqueous Solution using Electrocoagulation: Kinetics and Isothermal Study. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1044>
- Gautam P, Kumar S, & Lokhandwala S (2019) Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. *J. Clean. Prod.*, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639>
- Ghaly A, Ananthashankar R, Alhattab M, & Ramakrishnan V (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Technol* 5: 182. doi: 10.4172/2157-7048.1000182
- Ghanbari F, & Moradi M (2015) A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *J. Environ. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.018>
- Ghanbari F, & Moradi M (2017) Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. *Chem. Eng. J.*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>
- GilPavas E, & Correa-Sanchez S (2020) Assessment of the optimized treatment of indigo-polluted industrial textile wastewater by a sequential electrocoagulation-activated carbon adsorption process. *J. Water Process. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101306>
- Gilpavas E, Dobrosz-Gómez I, & Gómez-García MA (2019) Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.125>
- Glaze W (1987) Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol*, 3(21), 224-230.
- Gündüz Z, & Atabay M (2019) Effects of Operational Parameters on the Decolourisation of Reactive Red 195 Dye from Aqueous Solutions by Electrochemical Treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 5868-5885
- Guroi MD, & Lin S (2002) Hydrogen Peroxide/Iron Oxide -Induced Catalytic Oxidation of Organic Compounds. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 5(2), 147-154
- Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, & Gürses MS (2016) Classification of Dye and Pigments. In: *Dyes and Pigments*. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3)
- Gutiérrez Pulido H, & Vara Salazar R (2008) *Análisis y diseño de experimentos*. México: The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Hakizimana JN, Gourich B, Chafi M, Stiriba Y, Vial C, Drogui P, & Naja J (2017) Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Hamd WS, & Dutta J (2020) Heterogeneous photo-Fenton reaction and its enhancement upon addition of chelating agents. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00011-6>
- Hassan H, & Hameed B (2011) Decolorization of Acid Red 1 by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-ball clay catalyst. *International Conference on Environment Science and Engineering*. Singapore: IPCBEE IACSIT Press.
- Hassanzadeh E, Farhadian M, Razmjou A, & Askari N (2017) An efficient wastewater treatment approach for a real woolen textile industry using a chemical assisted NF membrane process. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.06.001>

- He, J., Yang, X., Men, B., & Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *J. Environ. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>
- Hendaoui K, Ayari F, Rayana IB, Amar RB, Darragi F, & Trabelsi-Ayadi M (2018) Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: Study and optimization using Response Surface Methodology. *Process Saf. Environ. Prot.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.007>
- Herrera Ibarra LM, Lucho Chigo R, Peña Arellano LA, Martínez Roldán A, & Rodríguez Rosales MD (2018) Remoción de colorantes textiles en descargas de agua industrial por electrocoagulación. En *X. C. Hidráulica, Trabajos completos* (págs. 3262-3268). Buenos Aires, Argentina: Ezeiza: Instituto Nacional del Agua
- Herrera Ibarra LM, Montes Brito A, Rivera Huerta MD, Martín Domínguez A, Pérez Castrejón S, & García Reyes CT (2018) Distribución de corriente eléctrica en un proceso de electrocoagulación. México: *XXV Congreso Nacional de Hidráulica*.
- Hooshmandfar A, Ayati B, & Darban AK (2016) Optimization of material and energy consumption for removal of Acid Red 14 by simultaneous electrocoagulation and electroflotation. *Water Sci Technol.* 73(1):192-202. doi: 10.2166/wst.2015.477. PMID: 26744951
- Hossain L, Sarker SK, & Khan MS (2018) Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. *Environ. Dev.* <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005>
- Hossain M, Mahmud I, Parvez S, & Cho HM (2013) Impact of Current Density, Operating Time and pH of Textile Wastewater Treatment by Electrocoagulation Process. *Environ. Eng. Res.*, <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2013.18.3.157>
- Huanosta-Gutiérrez T, Dantas RF, Ramírez-Zamora RM, & Esplugas S (2012) Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water. *J. Hazard. Mater.*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.004>
- Idel-aouad R, Valiente M, Yaacoubi A, Tanouti B, & Lopez-Mesas M (2011) Rapid decolourization and mineralization of the azo dye CI Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.*, 186, 745-750.
- Ingelsson M, Yasri N, & Roberts EPL (2020) Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Research.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116433>
- ITRI (02 de mayo de 2020). Industrial Technology Research Institute of Taiwan. Obtenido de <https://www.itri.org.tw/>
- Iqbal M, Abbas M, Nisar J, & Nazir A (2019) Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: A review. *Chem. Int.*, <https://doi.org/10.5281/zenodo.1475399>
- Jain B, Singh AK, Kim H, Lichtfouse E, & Sharma V (2018) Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environ. Chem. Lett.*, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>
- Janzen E, Kotake Y, & Hinton R (1992) Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps. *Free Radical Biology & Medicine*, 12(2), 169-173
- Kaur P, Kushwaha JP, & Sangal VK (2018) Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.114>
- Kaviya S (2020) Progression in Fenton Process for the Wastewater Treatment. In: Naushad M., Rajendran S., Lichtfouse E. (eds) *Green Methods for Wastewater Treatment. Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol 35. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-16427-0\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-16427-0_5)
- Keenan CR, & Sedlak DL (2008) Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, <https://doi.org/10.1021/es7025664>
- Khaled, B., Wided, B., Bechir, H., Elimame, E., & Mouna, L. Z. (2015). Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater. *Arab. J. Chem.*, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>
- Khandegar V, & Saroha AK (2013) Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *J. Environ. Manage.*, 949-963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>

- Khorram AG, & Fallah N (2018) Treatment of Textile Dyeing Factory Wastewater by Electrocoagulation with low sludge settling time: optimization of operating parameters by RSM. *J. Environ. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.054>
- Kimmel CB, Ballard WW, Kimmel SR, Ullmann B, & Schilling TF (1995) Stages of embryonic development of the zebrafish. *Dev Dyn.* <https://doi.org/10.1002/aja.1002030302>
- Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P, & Gratzel M (1993) Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment. *Appl. Catal. B. Environ.*, [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)80070-T](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)80070-T)
- Kobyas M, Ulu F, Gebologlu U, Demirbas E, & Oncel MS (2011) Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018>
- Kubo D, & Kawase Y (2018) Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with in situ electrochemical production of Fenton reagents by gas-diffusion electrode cathode and sacrificial iron anode. *J. Clean. Prod.*, 203, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.231>
- Kumar A, Nidheesh PV, & Suresh Kumar M (2018) Composite wastewater treatment by aerated electrocoagulation and modified peroxi-coagulation processes. *Chemosphere.*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.141>
- Kurian M (2021) Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review. *Cleaner Engineering and Technology*, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>
- Lee JM, Kim JH, Chang YY, & Chang YS (2009) Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, *J. Hazard. Mater.*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.081>
- Le Huong TX, Nguyen TV, Yacouba ZA, Zoungrana L, Avril F, Petit E, Mendret J, Bonniol V, Bechelany M, Lacour S, Lesage G, & Cretin M (2016) Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: toward an optimization of electro-Fenton treatment. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.108>
- Lekhlif, B., Oudrhiri, L., Zidane, F., & Blais, J. F. (2014). Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). *J. Mater. Environ. Sci.*, 5(1), 111-120
- Li X, Chen S, Angelidaki I, & Zhang Y (2018) Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: advances and prospects, *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.052>
- Li YS (1999) The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chloropheno. *Waste Managment*, [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00239-1](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00239-1)
- Lin S, & Guro M (1998) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1417-1423
- Lizama C, Freer J, Baeza J, & Mansilla HD (2002) Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO<sub>2</sub> and Zn suspensions, *Catal Today*, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00222-5)
- López A (2015) Estudio del proceso de degradación electroquímica de colorantes tipo ftalocianina en matrices acuosas contaminadas con azul lanasol 8G. *Tesis magistral*. Centro de Investigación y desarrollo de electroquímica
- López C, Moreira MT, Feijoo, G, & Lema JM (2007) Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles. *Afinidad, Revista de química teórica y aplicada*, 64, 561-573.
- Loudon M, & Parise J (2016) Chapter 15 Dienes, Resonance, and Aromaticity. En Loudon M, & Parise J, *Organic Chemistry* (págs. 683-690). Greenwood Village, Colorado: Roberts and Company Publishers
- M'Arimi MM, Mecha CA, Kiprop AK, & Ramkat R (2020) Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669>
- Malakootian M, & Moridi A (2017) Efficiency of electro-Fenton process in removing Acid Red 18 dye from aqueous solutions. *Process Saf. Environ. Prot.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.06.008>
- Malinovic BN, Pavlovic MG, & Djuricic T (2017) Electrocoagulation of textile wastewater containing a mixture of organic dyes by iron electrode. *J. Electrochem. Sci. Eng.*, <https://doi.org/10.5599/jese.366>

- Mariah, G. K., & Pak, K. S. (2019). Removal of brilliant green dye from aqueous solution by electrocoagulation using response surface methodology. *Mater. Today: Proc.*, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.175>
- Mashayekh-Salehi A, Akbarmojeni K, Roudbari A, van der Hoek JP, Nabizadeh R, Dehghani MH, Yaghmaeian K (2021) Use of mine waste for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline by natural pyrite nanoparticles: catalyst characterization, degradation mechanism, operational parameters and cytotoxicity assessment. *J Clean Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125235>
- Mazivila SJ, Ricardo IA, Leitão JMM, & Esteves da Silva JCG (2019) A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. *Tren. Environ. Anal. Chem.*, <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00072>
- Mecozzi R, Di Palma L, Pilone D, & Cerboni L (2006) Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. *J. Hazard. Mater.*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.002>
- Meeker RE (1963) United States Patente nº US4132762A
- Mercado-Borrayo BM, Schouwenaars R, González-Chávez JL, & Ramírez-Zamora RM (2013) Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water. *J. Environ. Sci. Health.*, <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.761492>
- Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, & Hübner U (2018) Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Res.*, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Montoya-Bautista CV, Avella E, Ramírez-Zamora RM, & Schouwenaars R (2019) Metallurgical Wastes Employed as Catalysts and Photocatalysts for Water Treatment: A Review. *Sustainability*, <https://doi.org/10.3390/su11092470>
- Moneer AA, El-Sadaawy MM, El-Said GF, & Morsy FA (2018) Modeling adsorption kinetic of crystal violet removal by electrocoagulation technique using bipolar iron electrodes. *Water Sci. Technol.*, 77(2), 323-336.
- Mook WT, Aroua MK, Szlachta M, & Lee CS (2017) Optimisation of Reactive Black 5 dye removal by electrocoagulation process using response surface methodology. *Water Sci. Technol.*, <https://doi.org/10.2166/wst.2016.563>
- Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, & Vilar VJP (2017) Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B. Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- Moussa DT, El-Naas MH, Nesser M, & Al-Marri MJ (2017) A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *J. Environ. Manage.*, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Mousazadeh M, Naghdali Z, Al-Qodah Z, Alizadeh SM, Niaragh EK, ... , Emamjomeh MM (2021) A systematic diagnosis of state of the art in the use of electrocoagulation as a sustainable technology for pollutant treatment: An updated review. *Sustain. Energy Technol. Assess.*, <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101353>
- Naje AS, Chelliapan S, Zakaria Z, Ajeel MA, & Alaba PA (2017) A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. *Rev. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0019>
- Nars FA, Sadik MA, & El-Shafai SA (2019) Innovative Electrochemical Treatment of Textile Dye Wastewater. *Egypt. J. Chem.* Vol. 62, No.11 pp. 2019 - 2032
- Nasuha N, Ismail S, & Hameed BH (2016) Activated electric arc furnace slag as an efficient and reusable heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Reactive Black 5. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.023>
- Nasuha N, Ismail S, Hameed BH (2017) Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29. *J Environ Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.070>

- Nguyen LH, Van HT, Ngo QN, Thai VN, Hoang VH, Than Hai NT (2021) Improving Fenton-like oxidation of Rhodamin B using a new catalyst based on magnetic/iron-containing waste slag composite. *Environ Technol Innov.* <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101582>
- Nguyen TA, Fu CC, & Juang RS (2016) Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads. *Chem. Eng. J.*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.102>
- Ni'am, M., Othman, F., Sohaili, J., & Fauzia, Z. (24-26 de July de 2006) Combined magnetic field and electrocoagulation process. *Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering and Technology*, 384-393
- Nidheesh P (2015) Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *Royal Society of chemistry Advances*, 5, 40552-40577
- Nidheesh PV, Kumar A, Babu DS, Scaria J, & Kumar MS (2020) Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126437>
- Nidheesh PV, Olvera-Vargas H, Oturan N, & Oturan MA (2018) Heterogeneous Electro-Fenton Process: Principles and Applications. En Zhou M, Oturan M, & Sirés I (eds), *Electro-Fenton Process. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 61. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_72](https://doi.org/10.1007/698_2017_72)
- Núñez J, Yeber M, Cisternas N, Thibaut R, Medina P, & Carrasco C (2019) Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *J. Hazard. Mater.*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.030>
- Oturan N, & Oturan MA (2018) Chapter 8 - Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications. En C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, & O. Scialdone, *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (págs. 193-221). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>
- Owen T (2000) *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna. Conceptos básicos.* Alemania: Agilent Technologies.
- Pandya KY, Patel RV, Jasrai RT, & Brahmabhatt N (2017) Biodecolorization and biodegradation of reactive azo dyes by *Kappaphycus alvarezii* and optimization of biofertilizing potential. *Research Journal of Recent Sciences*, 6(6), 1-5
- Paździor K, Bilińska L, & Ledakowicz S (2019) A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment, *Chem. Eng. Sci.*, 376, 120597, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>
- Pekey H (2015) Evaluation of electrochemical peroxidation (ECP) process variables for removal of co-complex dye using a central composite design. *Desalin. Water Treat.*, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033466>
- Phan TTN, Nikoloski AN, Bahri PA, & Li D (2018) Heterogeneous photo-Fenton degradation of organics using highly efficient Cu-doped LaFeO<sub>3</sub> under visible light. *J. Ind. Eng. Chem.*, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.046>
- Pi KW, Xiao Q, Zhang HQ, Xia M, & Gerson AR (2014) Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Process Saf. Environ. Prot.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.02.008>
- Plakas KV, & Karabelas AJ (2017) Electro-Fenton Applications in the Water Industry. In: Zhou M, Oturan M, Sirés I (eds) *Electro-Fenton Process. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 61. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_52](https://doi.org/10.1007/698_2017_52)
- Pouran S, Abdul Raman AA, & Wan Daud WMA (2014) Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J. Clean. Prod.*, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
- Pratap K, & Lemley AT (1998) Fenton Electrochemical Treatment of Aqueous Atrazine and Metolachlor. *J. Agric. Food Chem.*, <https://doi.org/10.1021/jf9710342>
- Prato D (2009) *Tratamiento de colorantes azo mediante un sistema híbrido químico biológico. Tesis de Doctorado.* México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ramalho MLA, Stumpf Madeira V, Brasileiro ILO, Fernandes PCR, Barbosa CBM, Arias S, Pacheco JGA (2021) Synthesis of mixed oxide Ti/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as solar light-induced photocatalyst for heterogeneous

- photo-Fenton like process. *J Photochem Photobiol A*.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112873>
- Rehman K, Shahzad T, Sahar A, Hussain S, Mahmood F, Siddique MH, Siddique M, & Rashid MI (2018) Effect of Reactive Black 5 azo dye on soil processes related to C and N cycling. *PeerJ*, 6, e4802, DOI: 10.7717/peerj.4802
- Ryer A (1998) *Light Measurement Handbook*. Newburyport, MA: International Light, Inc.
- Sadik MA (2019) A Review of Promising Electrocoagulation Technology for the Treatment of Wastewater. *Adv. Chem. Engineer. Sci.* <https://doi.org/10.4236/aces.2019.91009>
- Sahu O, Mazumdar B, & Chaudhari PK (2014) Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>
- Salameh W, Ahmad HS, & Al-Shannag M (2015) Treatment of olive mill wastewater by electrocoagulation processes and water resources management. *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 9, 296-300
- Saleh R, & Taufik A (2019) Photo-Fenton degradation of methylene blue in the presence of Au-Fe3O4/graphene composites under UV and visible light at near neutral pH: Effect of coexisting inorganic anion. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100221>
- Samsami S, Mohamadi M, Sarrafzadeh MH, Rene ER, & Firoozbahr M (2020) Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.*, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>
- Santhanam M, Selvaraj R, Annamalai S, & Sundaram M (2017) Combined electrochemical, sunlight-induced oxidation and biological process for the treatment of chloride containing textile effluent. *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.066>
- Sarfo P, Wyss G, Ma G, Das A, & Young C (2017) Carbothermal reduction of copper smelter slag for recycling into pig iron and glass. *Minerals Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.006>
- Schömberger H, & Schäfer T (2003) Best Available Techniques in Textile Industry. Berlín, Alemania: Environmental Research of the Federal Ministry of the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety Research
- Sengil IA, & Özacar M (2009) The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 161, 1369-1376. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.100>
- Shahriari T, & Saeb B (2017) Assessment of effective operational parameters on dyeing wastewater treatment by electrocoagulation process. *Pollution*, 3(3), 517-526
- Shanmuganathan P, Lakshminathiraj P, Srikanth S, Nachiappan AL, & Sumathy A (2008) Toxicity characterization and long-term stability studies on copper slag from the ISASMELT process. *Resour Conserv Recycl*, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.08.001>
- Sharma R, & Khan R (2017) Sustainable use of copper slag in self compacting concrete containing supplementary cementitious materials. *J. Clean. Prod.*, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.031>
- Solís-López M, Durán-Moreno A, Rigas F, Morales AA, Navarrete M, & Ramírez-Zamora RM (2014) Assessment of Copper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection. *Water Reclamation and Sustainability*, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00009-2>
- Soto M (2013) Síntesis de diésteres simétricos a base de líquidos iónicos para la posible remoción de colorantes Azo. *Tesis Magistral*. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional
- Sreeja PH, & Sosamony KJ (2016) A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Process for Textile Wastewater Treatment. *Procedia Technology*, International Conference on Emerging Trends in Engineering, Science and Technology (ICETEST - 2015) 24, 217-223. doi:10.1016/j.protcy.2016.05.065
- Strokach, PP. (1975). *Electrochem. Ind. Process. Bio.*, 55, 375
- Stuart F (1946) Electronic water purification progress report on the electronic coagulator—a new device which gives promise of unusually speedy and effective results. *Water Sewage*, 84, 24-26.

- Suhan MBK, Shuchi SB, Anis A, Haque Z, & Islam MS (2020) Comparative degradation study of remazol black B dye using electrocoagulation and electro-Fenton process: Kinetics and cost analysis. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100335>
- Sun R, Huang R, Yang J, Wang C (2021) Magnetic copper smelter slag as heterogeneous catalyst for tetracycline degradation: process variables, kinetics, and characterizations. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131560>
- Tang J, & Wang J (2018) Metal Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites as Efficient Fenton-like Catalyst for Enhanced Degradation of Sulfamethazine, *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00092>
- Tang T, Lu G, Wang W, Wang R, Huang K, Qiu Z, . . . Dang Z (2018) Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO<sub>2</sub>: Effect of inorganic ions and humic acid. *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.161>
- Tang W, & Huang C (1996) 24-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Tech.*, 17, 1371
- Terán G, Posligua P, & Banchón C (2015) Dosificación mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes. *Enfoque UTE*, 6(3), 65-80
- Thomas N, Dionysiou DD, & Pillai SC (2021) Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *J. Hazard. Mater.*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- Thomas O, & Thomas MF (2017) Chapter 10 – Industrial Wastewater. En O. Thomas, & C. Burgess, *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater (Second Edition)*, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63897-7.00010-X>
- Tones ARM, Eyng E, Zeferino CL, Ferreira SO, Almeida Alves AA, Fagundes-Klen MR, & Sehn E (2020) Spectral deconvolution associated to the Gaussian fit as a tool for the optimization of photovoltaic electrocoagulation applied in the treatment of textile dyes. *Sci. Total Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136301>
- Torres CR, Crastechini E, Feitosa FA, Pucci CR, & Borges AB (2014) Influence of pH on the Effectiveness of Hydrogen Peroxide Whitening, *Operative Dentistry*, 39(6), <https://doi.org/10.2341/13-214-L>
- Tsai TT, Kao CM, Surampalli RY, Weng CH, & Liang SH (2010) Treatment of TCE-Contaminated groundwater using Fenton-like oxidation activated with basic oxygen furnace slag. *J. Environ. Eng.*, 136, 288-294
- Ubale MA, & Salkar VD (2017) Experimental study on electrocoagulation of textile wastewater by continuous horizontal flow through aluminum baffles. *Korean J. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0351-8>
- Un UT, & Aytac E (2013) Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. *J. Environ. Manage.*, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.016>
- Un UT, & Ocal SE (2015) Removal of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni) by electrocoagulation. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(6), 425-429. doi:10.7763/IJESD.2015.V6.630
- Usman M, Byrne JM, Chaudhary A, Orsetti S, Hanna K, Ruby C, Kappler A, Haderlein SB (2018) Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent Iron minerals. *Chem. Rev.* <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00224>
- Van HT, Nguyen LH, Hoang TK, Nguyen TT, Ha Tran TN, Nguyen TBH, Vu XH, Pham MT, Tran TP, Pham TT, Nguyen HD, Chao HP, Lin CC, Nguyen XC (2020) Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: degradation mechanisms and kinetics. *Environ Technol Innov.* <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100670>
- Venu, D., Gandhimathi, R., Nidheesh, P., & Ramesh, S. (2016). Effect of solution pH on leachate treatment mechanism of peroxicoagulation process. *J Hazard Toxic Radioact Waste.*, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000315](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000315)
- Vidal J, Espinoza C, Contreras N, & Salazar R (2017) Elimination of industrial textile dye by electrocoagulation using iron electrodes. *J. Chil. Chem. Soc.*, <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072017000200019>
- Van HT, Nguyen LH, Hoang TK, Tran TP, Vo AT, Pham TT, Nguyen XC (2019) Using FeO-constituted iron slag wastes as heterogeneous catalyst for Fenton and ozonation processes to degrade Reactive Red 24 from aqueous solution. *Sep Purif Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.048>

- Von Hellfeld R, Brotzmann K, Baumann L, Strecker R, & Braunbeck T (2020) Adverse effects in the fish embryo acute toxicity (FET) test: a catalogue of unspecific morphological changes versus more specific effects in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environ Sci Eur.* <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00398-3>
- Wang C, Huang R, & Sun R (2020) Green one-spot synthesis of hydrochar supported zero-valent iron for heterogeneous Fenton-like discoloration of dyes at neutral pH. *J. Mol. Liq.*, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114421>
- Wang L, Skjevraak G, Hustad J, & Grønli M (2011) Effects of sewage sludge and marble sludge addition on slag characteristics during wood waste pellets combustion. *Energy Fuels*, 25, 5775-5785
- Wang N, Zheng T, Zhang G, & Wang P (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wang Q, Wang Y, & Chen L (2019) A green composite hydrogel based on cellulose and clay as efficient absorbent of colored organic effluent. *Carbohydrate Polymers*, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.080>
- Westerfield M (2000) *The Zebrafish Book. A Guide for the Laboratory Use of Zebrafish (Danio rerio)*, 4th Edition. University of Oregon Press, Eugene.
- Yang C, Xu W, Nan Y, Wang Y, Hu Y, Gao C, & Chen X (2020) Fabrication and characterization of a high-performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal. *J. Colloid Interface Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.075>
- Zazou H, Afanga H, Akhouairi S, Ouchtak H, Addi AA, Akbour RA, . . . Hamdani M (2019) Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *J. Water Process. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>
- Zhang MH, Dong H, Zhao L, Wang DX, & Meng D (2019) A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Sci. Total Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>
- Zhou, M., Oturan, M. A., & Sirés, I. (2018). Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up. The Handbook of Environmental Chemistry, <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6406-7>
- Zhu Y, Zhu R, Xi Y, Zhu J, Zhu G, & He H (2019) Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review. *Appl. Catal. B. Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>
- Ziembowicz S, & Kida M (2022) Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134041>
- Zubir NA, Yacou C, Motuzas J, Zhang X, & Diniz da Costa JC (2014) Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Sci. Rep.*, <https://doi.org/10.1038/srep04594>