



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*“DEGRADACION DEL FENOL MEDIANTE UN TRATAMIENTO
ELECTROQUÍMICO COMBINADO CON: OZONO Y
ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADOS CON BORO (DDB).”*

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

DEYSI AMADO PIÑA

DIRIGIDA POR:

DRA. GABRIELA ROA MORALES

DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL

DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ



TOLUCA, MÉXICO, 2014

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Ciencias Ambientales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS UAEM-UNAM a través del Proyecto CONACyT.

Proyecto CONACyT **168305**.

Número de registro de protocolo **MACIAS-0613**

En el área de “**Calidad Ambiental**”.

En la línea de investigación “**Prevención, Control y efectos de la contaminación**”.

RESUMEN

La degradación de fenol se estudió en tres ambientes químicos, ozonización, electro-oxidación, y un proceso de ozono-electro-oxidación acoplada. La concentración de compuesto original se estableció por espectrofotometría UV-Vis mientras que los subproductos se identificaron por HPLC. Esto permitió proponer un mecanismo de la oxidación de fenol durante el proceso de acoplado. Se encontró que este proceso acoplado mineralizó prácticamente todo el fenol (eliminación de COT = 99.8%), bajo pH 7 y una densidad de corriente de $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Además, se encontró que el proceso de acoplado es prácticamente dos veces más rápido que el proceso de electro-oxidación sólo para lograr un alto grado de mineralización. En este sentido, se concluyó que el ozono por sí sólo mineraliza sólo parcialmente la molécula de fenol y sobre todo conduce a la formación de compuestos alifáticos.

ABSTRACT

The degradation of phenol was studied under three chemical environments, ozonation, electro-oxidation, and a coupled ozone-electro-oxidation process. The parent compound concentration was established by UV-Vis spectrophotometry while the by-products were identified by HPLC. This allowed to propose a mechanism of phenol oxidation during the coupled process. This coupled process was found to practically mineralize all phenol (TOC removal = 99.8%) under pH 7 and at a current density of $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Furthermore, it was found that the coupled process is practically twice faster than the electro-oxidation process alone to achieve a high degree of mineralization. In this sense, it was concluded that ozone alone only partially mineralizes the phenol molecule and mainly leads to the formation of aliphatic compounds.

Contenido

RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	X
ANTECEDENTES	1
1. Introducción	2
<i>1.1 Contaminación del agua</i>	3
<i>1.2 Marco legal del agua</i>	4
1.2.1 Conferencias de las partes y otras reuniones	7
1.2.2 Participación de México	8
<i>1.3 El fenol como molécula modelo</i>	10
1.3.1 Propiedades físicas	10
1.3.2 Propiedades químicas	11
1.3.3 Obtención del fenol	12
1.3.4 Usos industriales del fenol	12
1.3.5 Contaminación del agua por fenoles	13
1.3.5.1 Contaminación de aguas mexicanas por fenoles	16
1.3.6 Toxicidad del fenol	22
<i>1.4 Tratamientos de aguas residuales industriales</i>	25
1.4.1 Tratamientos físico-químicos	27
1.4.2 Procesos de oxidación avanzada POA´s	32
1.4.2.1 Ozonación	36
1.4.2.2 Electro-oxidación	38
<i>1.5 Oxidación del fenol</i>	42
<i>1.6 Subproductos de degradación del fenol</i>	43
<i>1.7 Aplicaciones de diferentes procesos para el tratamiento de diversos efluentes industriales</i>	44
1.7.1 Aguas procedentes de la industria química	44

1.7.2 Aguas procedentes de la industria del procesado de corcho	46
1.7.3 Aguas procedentes de la industria papelera	47
2. JUSTIFICACIÓN	49
3. HIPÓTESIS	52
4. OBJETIVOS	52
4.1 General	52
4.2 Específicos	52
5. METODOLOGÍA	54
5.1 Diagrama de bloques	54
5.2 Solución de fenol (100 mg·L ⁻¹)	55
5.3 Método de ozonación en la remoción de fenol	55
5.4 Método de oxidación electroquímica DDB en la remoción del fenol	55
5.5 Proceso Combinado de electro-oxidación/ozono	56
5.6 Método Espectrofotométrico UV-Vis para la determinación del fenol	57
5.7 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	58
5.8 Carbono Orgánico Total (COT)	59
5.9 Método cromatografía líquida (HPLC) para la determinación de ácidos carboxílicos subproductos del fenol	59
5.10 Método cromatografía líquida (HPLC) para la determinación de subproductos aromáticos del fenol	59
5.11 Bioensayos con semillas de lechuga (Lactuca sativa).	60
6. RESULTADOS	63
7. DISCUSIÓN GENERAL	82
8. CONCLUSIONES	85
9. ANEXOS	87
10. REFERENCIAS	94

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de distribución del agua en el planeta.
- Figura 2.** Estructura química del Fenol, figura tomada y modificada de (ATSDR 2008).
- Figura 3.** Comparación de presencia-ausencia de sustancias en sedimento, descarga de PTAR y río.
- Figura 4.** Intervalos de aplicación de diferentes tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos
- Figura 5.** Métodos utilizados para remover compuestos orgánicos en aguas residuales.
- Figura 6.** Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada
- Figura 7.** Estructura del diamante
- Figura 8.** SEM de una capa de diamante dopada con boro en p-Si (sustrato de silicio)
- Figura 9.** Modo de acción simplificado de los ánodos de DDB
- Figura 10.** Esquema que muestra el mecanismo de oxidación del agua y la etapa en la que se lleva a cabo la mineralización de los compuestos orgánicos, sobre un electrodo de BDD
- Figura 11.** Diagrama de bloques en donde se muestra cada tratamiento para la oxidación del fenol.
- Figura 12.** Esquema del aparato para la reacción de ozonización-BDD.
- Figura 13.** Elongación de la raíz e hipocotilo de la semilla de lechuga
- Figura A1.** Espectros de absorción UV-Vis de la reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio
- Figura A2.** Curva de calibración de la reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001.
- Figura A3.** Espectros de absorción UV-Vis de la curva de fenol a 270 nm.
- Figura A4.** Curva de Calibración del fenol en solución acuosa
- Figura A5.** Cromatogramas HPLC de los STD de ácidos carboxílicos
- Figura A6.** Cromatogramas HPLC de los STD de compuestos aromáticos
- Figura A7.** Porcentaje de germinación de la radícula e hipocotilo en la semilla de lechuga con el tratamiento con ozono
- Figura A8.** Porcentaje de germinación de la radícula e hipocotilo en la semilla de lechuga con el tratamiento electrooxidación utilizando electrodos DDB
- Figura A9.** Porcentaje de germinación de la radícula e hipocotilo en la semilla de lechuga con el tratamiento combinado ozono-electrooxidación con electrodos DDB

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del fenol

Tabla 2. Instalaciones industriales con efecto contaminante potencial sobre el medio ambiente

Tabla 3. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada

Tabla 4. Potenciales redox de algunas especies oxidantes

Tabla 5. Constantes de velocidad (k en $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos

Tabla 6. Subproductos de degradación del fenol

Tabla 7. Disoluciones de trabajo de fenol

Tabla 8. Cantidades de aditivos en solución agregadas a las disoluciones de fenol

Tabla A1. Resultados de las curvas de calibración de la reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio.

Tabla A2. Tabla de resultados de la curva de fenol en solución acuosa.

The background of the slide is a vibrant green. On the right side, there is a close-up of a green leaf with a prominent vein. On the left side, there are several concentric ripples on a green surface, suggesting water droplets. The overall aesthetic is clean and natural.

ANTECEDENTES

1. INTRODUCCIÓN

La preocupación por la contaminación ambiental ha fomentado la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta para que los procesos industriales a través de tecnologías limpias logren disminuir los niveles de contaminantes en los efluentes. En la actualidad diversas industrias presentan elevado potencial contaminante debido a que sus procesos productivos generan grandes volúmenes de efluentes de naturaleza refractaria. Sin embargo, en la mayoría de las empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones de sustancias contaminantes de consideración, estos efluentes son problemáticos, principalmente, por la presencia de compuestos recalcitrantes que son perjudiciales en plantas de tratamiento de aguas residuales que solo utilizan sistemas biológicos.

Los procesos biológicos, generalmente, no remueven compuestos refractarios, inclusive, en la mayoría de los casos, altas concentraciones de estos pueden inhibir el rendimiento o ser tóxicos para la biota que es responsable de la remoción de los contaminantes.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) representan una alternativa tecnológica con un gran potencial para el tratamiento de efluentes de naturaleza recalcitrante.

En el presente estudio se compararon y acoplaron dos métodos electroquímicos de oxidación avanzada: Ozono (O_3) y electrooxidación con electrodos de diamante dopados con boro (DDB) para el tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante como lo son los compuestos fenólicos.

1.1 Contaminación del agua

La actividad humana implica, naturalmente, una interacción del hombre con su hábitat que resulta en la modificación del medio ambiente. Si bien el ser humano no es la única especie capaz de alterar su entorno, ninguna otra lo hace tan rápida y profundamente. La actitud del hombre hacia el ambiente se ha transformado gradualmente desde la exploración, la explotación de los recursos naturales, hasta la contaminación del planeta Tierra.

La Tierra es conocida como el Planeta Azul, sin embargo, según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), más de mil millones de personas no tienen acceso de modo regular a agua potable (Carrera J., 2008). Esta aparente contradicción es debida a la escasez de agua dulce y su mal reparto en el espacio y en el tiempo. La gran mayoría del agua en la Tierra, casi el 97.5%, se encuentra en los mares y los océanos, por lo que presenta una alta salinidad y no es apta para uso doméstico, agrícola o industrial. Del total del agua dulce (2.5%), más de dos tercios se encuentra acumulada en los polos. Así pues, solo una pequeña fracción, del orden del 1% del total del agua en la Tierra se encuentra accesible en los ríos o en los acuíferos, tal y como muestra la figura 1 (Carrera J., 2008).

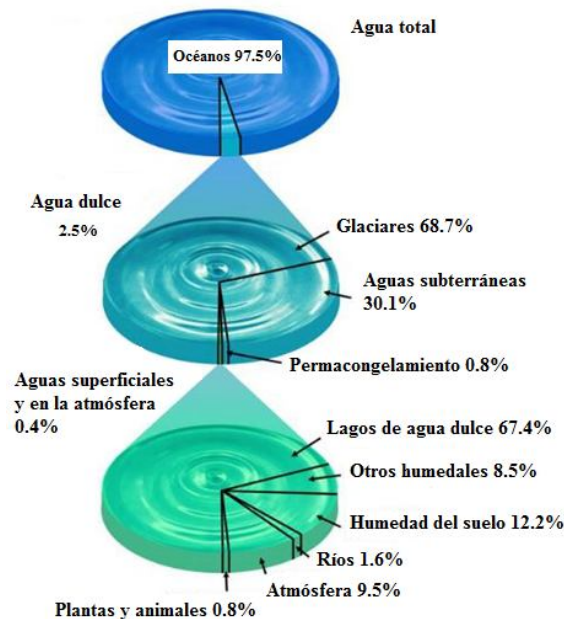


Figura 1. Distribución del agua en el planeta (Carrera J., 2008).

El agua dulce de calidad es un recurso natural cada vez más escaso, indispensable para la vida humana e imprescindible como soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. Sin embargo, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un alarmante deterioro. La adopción progresiva de medidas legislativas para evitar la contaminación del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. A pesar de estas medidas, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos, implican la necesidad de continuar investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente para conseguir un uso sostenible de este recurso (Carrera J., 2008).

El agua tiene la capacidad de transportar una gran cantidad de sustancias ya sea en forma disuelta o como material en suspensión. Gracias a esta característica, junto con su movilidad y ubicuidad, la contaminación de una fuente de agua, aunque se realice en una ubicación puntual, tiene repercusión a largas distancias y afecta, por lo tanto, a regiones de gran extensión.

1.2 Marco legal del agua

El crecimiento industrial, la explotación agropecuaria y la expansión demográfica han dado lugar a la aparición de emisiones y residuos. La introducción de estos residuos al medio en cantidades superiores a la capacidad de éste para eliminarlos, supone un desequilibrio en el biosistema traducido en cambios que afectan la calidad de vida y la salud de los seres que habitan el ambiente pudiendo, incluso, llegar a imposibilitar la vida de las especies existentes o la extinción de las mismas. Este panorama exige con premura el estudio de las formas contaminantes del medio ambiente que afectan el hábitat, así como la aplicación de las técnicas y procedimientos para su monitoreo, prevención y remediación (Yarto et al., 2003).

La producción de compuestos orgánicos sintéticos se incrementó drásticamente desde los inicios del siglo XX debido al crecimiento exorbitante de la industria. Los productos del petróleo constituyen una de las fuentes más importantes de contaminación de hidrocarburos que se difunden en el aire, las aguas superficiales y subterráneas, y los

suelos. Otras fuentes de contaminantes orgánicos son las prácticas agrícolas, el control de plagas en bosques y praderas, las actividades industriales, comerciales y pesqueras, así como el turismo (Wen et al., 2013).

Consciente de que los contaminantes orgánicos persistentes (COP's) plantean peligros importantes y cada vez mayores a la salud humana y el medio ambiente, en mayo de 1995 el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) decidió iniciar un proceso de evaluación de 12 COP's (aldrina, clordano, DDT, dieldrina, dioxinas, endrina, furano, hexaclorobenceno, heptacloro, mirex, bifenilos policlorados (PCB's) y toxafeno) y que el Foro Intergubernamental sobre Seguridad Química (FISQ), elaborara recomendaciones para la adopción de medidas internacionales a ser examinadas por el PNUMA y la Organización Mundial de la Salud a más tardar en 1997 (Yarto et al., 2003). Después de varias investigaciones, el FISQ concluyó que era necesario tomar medidas a nivel internacional respecto a estos 12 COP's, incluida la elaboración un instrumento internacional jurídicamente vinculante con el fin de disminuir los peligros para la salud humana y el medio ambiente que plantea la emisión de estos contaminantes. Las recomendaciones del FISQ sirvieron de base al mandato para iniciar la negociación de un Convenio en materia de COP's.

En este contexto, a principios de 1997, el PNUMA convocó a la integración de un Comité Intergubernamental de Negociación (CIN), con la finalidad de iniciar la elaboración de un instrumento internacional jurídicamente obligatorio. La primera reunión del CIN se llevó a cabo en Montreal, Canadá en junio de 1998. En esa oportunidad, el CIN solicitó a la Secretaría que preparara un proyecto que sirviera como punto de partida para la elaboración del texto. En la elaboración de este proyecto se consideraron las disposiciones de diversos convenios ambientales y otros instrumentos internacionales, en particular: el Convenio de Viena para la Protección de la Capa de Ozono y su Protocolo de Montreal; el Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación; el Convenio sobre la Diversidad Biológica; el Convenio de Róterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional; entre otros (Yarto et al., 2003).

La mayoría de estos contaminantes están relacionados con procesos industriales y sus principales fuentes de emisión son: la incineración de residuos peligrosos hospitalarios, de desechos domésticos, urbanos o industriales; fundición de acero; producción de cobre y aluminio secundarios; plantas sintetizadoras de hierro, plantas de extracción de magnesio; hornos de cemento; quema de terrenos con fines agrícolas; e, incendios forestales.

De 1998 a la fecha, el CIN se ha reunido en siete ocasiones: Montreal (julio 1998), Nairobi (enero de 1999), Ginebra (septiembre de 1999), Bonn (marzo de 2000), Johannesburgo (diciembre de 2000), Ginebra (junio 2002) y Ginebra (julio 2003).

Una vez adoptado el texto del Convenio, emanado de la Quinta Reunión del CIN, se convocó una Conferencia de Plenipotenciarios en Estocolmo, Suecia del 21 al 23 de mayo de 2001, en la cual se aprobó y se abrió a firma este instrumento internacional.

El Convenio de Estocolmo representa la culminación de una lucha ambiental que ha durado más de medio siglo. Supone el reconocimiento de las propiedades tóxicas, persistentes y bioacumulativas de los COP's, su capacidad de transportarse largas distancias y reconoce también los problemas de salud que originan. Asimismo, el Convenio constituye un importante avance para instrumentar el Capítulo 19 de la Agenda 21 y coadyuvar en la aplicación de los principios consagrados en la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y Desarrollo, ambos suscritos por México (Yarto et al., 2003).

De los doce compuestos incluidos en el Convenio, principalmente tres representan un reto para nuestro país: los *bifenilos policlorados* (PCB's), las *dioxinas* y los *furanos*; sin embargo, dado que éstos están sujetos a acciones específicas dentro de los Planes de Acción Regional de la Comisión de Cooperación Ambiental (CCA), nuestro país ya realiza acciones específicas para lograr su reducción y eventual eliminación. Los PCB's son productos químicos producidos intencionalmente, se distinguen dos tipos de usos: cerrados, por ejemplo, en los aparatos eléctricos, como refrigerantes en transformadores; y usos abiertos, por ejemplo, como solventes de plaguicidas. Asimismo, los PCB's entran en la formulación de diversos productos como lubricantes, compuestos para la industria de la construcción, adhesivos, plásticos, insecticidas, pinturas, barnices, entre otros (Yarto et al., 2003).

De acuerdo con la NOM-133-ECOL-2000 (Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, 2001) , “Protección ambiental -Bifenilos policlorados (BPC's)- Especificaciones de manejo” del 10 de diciembre de 2001, México tiene metas más estrictas que el propio Convenio, en virtud de que en nuestro país se ha fijado como fecha límite para la eliminación de estos compuestos el año 2008; es decir 17 años antes de la fecha establecida en el Convenio.

1.2.1 Conferencias de las Partes y otras reuniones

La Primera Conferencia de las Partes se realizó en Punta del Este, Uruguay, del 2 al 6 de mayo de 2005. Entre los resultados más importantes destaca la adopción de las Reglas de procedimiento y los cuerpos subsidiarios de la Conferencia de las Partes; la ubicación de la Secretaría del Convenio en Ginebra, Suiza; la adopción provisional de las directrices sobre mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales; la decisión de favorecer al Fondo para el Medio Ambiente Mundial (GEF, por sus siglas en inglés) como la entidad principal de financiamiento del Convenio, en términos provisionales; y la composición del Comité de Revisión de Contaminantes Orgánicos Persistentes. (Yarto et al., 2003).

Del 1º al 5 de mayo de 2006, se celebró en Ginebra, Suiza, la Segunda Conferencia de las Partes del Convenio aludido. Entre los asuntos abordados destacan: el tema de incumplimiento; el Reglamento de la Conferencia de las Partes y de sus órganos subsidiarios; medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de la producción y utilización intencionales de DDT y Exenciones; Mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales; Planes de aplicación; Inclusión de productos químicos en los anexos A, B o C del Convenio; asistencia, recursos financieros y responsabilidad y reparación.

Del 25 al 27 de abril de 2007, se celebrará en Dakar, Senegal, la Segunda Reunión del Grupo de Trabajo Especial de Composición Abierta sobre el incumplimiento.

Del 30 de abril al 4 de mayo de 2007, se llevó a cabo la Tercera Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo y aún en fecha por definir se celebrará la 3ª Reunión del Comité de Revisión de Contaminantes Orgánicos Persistentes.

1.2.2 Participación de México

La participación de México en la primera etapa de negociación de este instrumento buscó que éste incorporara la necesidad y urgencia del establecimiento de un sistema general de información tomando en cuenta la disparidad entre los países participantes a fin de lograr acuerdos equilibrados.

México suscribió el Convenio en el año 2001, en virtud de que los principios y compromisos acordados son consistentes con las normas y prácticas nacionales; además de que el texto recoge las aportaciones de nuestro país y refleja los intereses nacionales (Yarto et al., 2003).

Nuestro país ratificó el Convenio de Estocolmo el 10 de febrero de 2003; y entró en vigor el 17 de mayo de 2004. Actualmente, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en coordinación con las diferentes dependencias involucradas, elabora el Plan Nacional de Implementación del Convenio y entonces han dado pie al surgimiento de documentos normativos como las normas mexicanas.

A continuación se muestran algunas normas mexicanas que establecen los límites máximos y mínimos permiscibles para el control de descargas de aguas residuales.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT-1996, Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas.

Esta Norma Oficial Mexicana no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes separados de aguas pluviales (SEMARNAT, 1997).

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-SEMARNAT-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de

dichos sistemas, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta Norma no se aplica a la descarga de las aguas residuales domesticas, pluviales, ni a las generadas por la industria, que sean distintas a las aguas residuales de proceso y conducidas por drenaje separado (SEMARNAT, 1997).

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-003-SEMARNAT-1997, establece los limites maximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al publico, con el objeto de proteger el medio ambiente y la salud de la poblacion, y es de observancia obligatoria para las entidades publicas responsables de su tratamiento y reuso. En el caso de que el servicio al público se realice por terceros, estos seran responsables del cumplimiento de la presente Norma, desde la produccion del agua tratada hasta su reuso o entrega, incluyendo la conduccion o transporte de la misma. (SEMARNAT, 1997).

NOM-133-SEMARNAT-2000 Bifenilos Policlorados, esta norma menciona las especificaciones de protección ambiental para el manejo de equipos, equipos eléctricos, equipos contaminados, líquidos, sólidos y residuos peligrosos que contengan o estén contaminados con BPCs y los plazos para su eliminación, mediante su desincorporación, reclasificación y descontaminación (SEMARNAT, 1997).

Parte de la creciente preocupación mundial sobre estos contaminantes se debe a que, por su persistencia y movilidad, sus concentraciones en el ambiente global no disminuirán en el corto plazo, aunque su producción y uso cesen completamente, es el caso del Fenol un compuesto orgánico con características fisicoquímicas peculiares que se deben analizar mediante la siguiente norma.

NMX-AA-050-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - Determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba, esta norma mexicana establece el método para la determinación de fenoles totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (Secretaría de Economía, 2001).

1.3 El fenol como contaminante modelo

La Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades de los Estados Unidos, (ATSDR) por sus siglas en inglés, describe al fenol como un sólido incoloro a blanco cuando se encuentra en forma pura. A temperatura ambiente, tiene una presión de vapor baja y es una masa cristalina clara o ligeramente rosada, polvo blanco o líquido espeso, además de ser muy soluble en alcohol y ligeramente soluble en agua.

El fenol en su preparación comercial es un líquido que se evapora más lentamente que el agua. Su olor es alquitranado y dulce (ATSDR, 2008). La fórmula química del fenol es C_6H_5OH y su estructura química se muestra en la Figura 2.

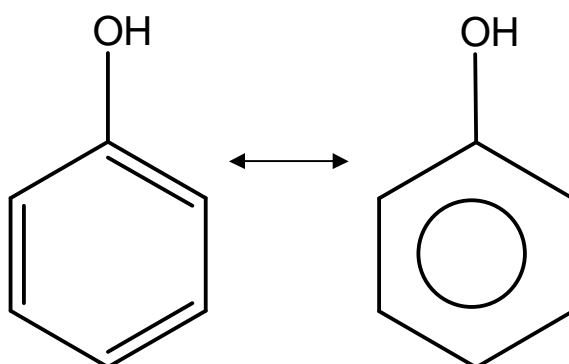


Figura 2. Estructura química del Fenol, figura tomada y modificada de (ATSDR, 2008)

1.3.1 Propiedades físicas del fenol

El punto de fusión de los fenoles más sencillos es bajo, estos pueden ser líquidos o sólidos; sus puntos de ebullición son elevados, debido a que forman puentes de hidrógeno (Morrison, R. & Boyd, 1998).

Las propiedades físicas del fenol se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas del fenol (ATSDR, 2008).

Propiedad	Valor
Peso Molecular	94.11
Estado Físico	Sólido
Color	Sin color a un rosado bajo
Olor	Aromas definidos, algo repugnante, dulce y picante
Punto de Ebullición	181.75 °C
Punto de Fusión	43 °C y 40.9 °C (material ultrapuro)
Solubilidad	Agua: $8.28 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a 25 °C Solventes Orgánicos: Soluble en agua y etanol, muy soluble en éter, miscible con acetona y benceno.
pH	4.8-6.0 al 5% en agua

El punto de fusión de los fenoles más sencillos es bajo, estos pueden ser líquidos o sólidos; sus puntos de ebullición son elevados, debido a que forman puentes de hidrógeno (Morrison, R. & Boyd, 1998).

1.3.2 Propiedades químicas del fenol

La estructura química del fenol (Figura 2) nos muestra que posee un anillo bencénico y un grupo hidroxilo sustituyendo uno de los átomos de hidrógeno propios del benceno (C_6H_6). La presencia del anillo bencénico permite que el fenol tenga la capacidad de estabilizarse y esto puede producir que pierda con relativa facilidad el hidrógeno de su grupo hidroxilo, permitiendo que se comporte como un ácido débil (Morrison, R. & Boyd, 1998). El fenol es sensible a agentes oxidantes. Puede sufrir múltiples reacciones de sustitución electrofílica, como por ejemplo, halogenación y sulfonación. Además, reacciona con

compuestos carbonílicos, en medio ácido y básico. La formación de resinas fenólicas son producto de la hidroximetilación con la subsecuente condensación del fenol en presencia de formaldehído. Así mismo, el fenol puede quemarse en presencia de oxígeno y producir monóxido de carbono (CO) como producto de combustión incompleta, siendo éste último un gas tóxico (Morrison, R. & Boyd, 1998).

1.3.3 Obtención del fenol

El fenol es una sustancia que se obtiene de forma natural o de un proceso químico (ATSDR, 2008), por destilación fraccionaria del alquitrán de hulla y también de cresoles (Morrison, R. & Boyd, 1998), además es sintetizado usando hidroperóxido de cumeno, ácido benzóico y clorobenceno (Kanekar, 1999). La mayor cantidad de fenol producido es de tipo sintético; como por ejemplo, es obtenido por la fusión del bencenosulfonato de sodio en álcali, el llamado proceso de Dow (el clorobenceno reacciona con hidróxido de sodio acuoso a 360°C). Así también, se lo puede obtener a partir de cumeno (Morrison, R. & Boyd, 1998).

La producción de fenol alrededor del mundo se encuentra en una tasa de 6 millones de toneladas por año. La síntesis de cumeno y los procesos de oxidación consisten en la síntesis simultánea de fenol y acetona, produciendo alrededor del 95% de fenol usado en el mundo (Busca et al., 2008).

1.3.4 Usos industriales del fenol

El fenol es usado como materia prima para un sinnúmero de procesos; sin embargo, los ejemplos más sobresalientes son en una variedad de químicos incluyendo colorantes, desinfectantes y resinas sintéticas incoloras o ligeramente coloreadas, como reactivo en análisis químicos y como un agente antimicrobiano (Kanekar, 1999). Tanto fenol como componentes fenólicos son comúnmente encontrados en efluentes de procesos industriales, por ejemplo es usado en refinerías (6–500 mg·L⁻¹), plantas petroquímicas (2.8–1220 mg·L⁻¹), plantas de cerámica, manufacturación de textiles, fungicidas y herbicidas (Busca et al., 2008) (Rigo, M. & Alegre, 2004) (Tziotzios, et. al., 2005). Otras fuentes de agua residual que contienen fenoles son las industrias farmacéutica,

producción de plásticos, productos de madera, pinturas, pulpas y papel, con cargas de 0.1–1600 mgL⁻¹ (Busca *et al.*, 2008).

1.3.5 Contaminación del agua por fenoles

Los fenoles son compuestos aromáticos que se caracterizan por tener uno o varios grupos hidroxilo unidos directamente al anillo aromático. Por lo general, se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol. Sin embargo, en ocasiones esta nomenclatura se reduce a los hidroxí compuestos y los metilfenoles reciben el nombre especial de cresoles. Esta definición incluye los fenoles di y trihídricos, los ácidos hidrobenzoicos, nitrofenoles, clorofenoles, aminofenoles, metoxifenoles, fenoxifenoles, alquilfenoles, derivados de núcleos aromáticos condensados (naftoles) y algunos productos resultantes de la degradación de los plaguicidas. Las propiedades de cada uno de estos compuestos químicos dependen de la naturaleza de los grupos sustituidos en el anillo bencénico. Del total de los compuestos fenólicos aproximadamente el 4% son producidos naturalmente y el 96% restante son de origen sintético (Forum, 1998). La presencia de fenoles en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico, fundamentalmente, de carácter agrícola e industrial.

Los procesos de producción de industrias como son: farmacéutica, perfumería, explosivos, resinas fenólicas, plásticos, textiles, petróleo, colorantes, cuero, papel, coquerías, destilerías de alquitrán, pesticidas y plaguicidas expulsan alrededor del 26.3% de los fenoles al aire, aproximadamente el 73.3% a las aguas y cerca del 0.4% en el suelo y los sedimentos acuáticos (Forgacs *et al.*, 2004).

Los fenoles sintéticos son los fabricados por el hombre o liberados como resultado de las diversas actividades industriales. Los polifenoles se utilizan en terapéutica para preparar medicamentos, específicamente derivados del ácido salicílico; también se emplean en perfumería y en la industria de los explosivos. Asimismo, son materia prima en la industria de materias plásticas (fenoplastos) y de textiles. Se usan además para refinar petróleo, fabricar colorantes, taninos sintéticos y hormonas vegetales, entre otros. De los fenoles sintéticos, los clorofenoles son los más comunes, son altamente tóxicos y persistentes en el ambiente, ejemplo de estos son: el pentaclorofenol (PCP) y el tetraclorofenol (TCP) que

se utilizan en la preparación de plaguicidas (fungicidas y herbicidas) y en la industria de la pulpa del papel, así como en conservadores de la madera; también se forman durante los procesos de desinfección de las aguas residuales (Busca et al., 2008).

La contaminación del medio marino por fenoles es causada principalmente por la descarga de aguas residuales más que por la degradación natural de la materia orgánica, destacando las aguas industriales procedentes del procesamiento del carbón, refinerías, producción de celulosa y madereras, tintorerías y la manufactura de plaguicidas, plásticos y resinas.

Entre estos compuestos podemos citar: fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, tetraclorofenol, pentaclorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,3-dinitrofenol, 4-metilfenol y 2,4-dimetilfenol. Algunos fenoles se usan como plaguicidas por su acción herbicida, fungicida e insecticida, lo que provoca su difusión a través de las actividades agrícolas y por ende su entrada en la cadena alimenticia (ATSDR, 2008).

Las industrias petroquímicas y de transformación del carbón descargan fenol, metilfenoles y en general alquilfenoles. Las industrias de colorantes pueden descargar fenol, nitrofenoles y dinitrofenoles además de fenoles polinucleares. Las fábricas de papel y pulpa descargan, a un nivel detectable, metoxifenoles, dihidroxifenoles y p-hidroxivainillil- y siringilfenoles. Estos fenoles pueden dar lugar a sus correspondientes derivados clorados en el proceso de blanqueado de la pasta (ATSDR, 2008).

La cloración realizada para evitar el crecimiento de algas y otros microorganismos en las aguas de refrigeración de las centrales eléctricas produce fenoles clorados, que, aunque en concentraciones bajas, suponen grandes cantidades liberadas al medio ambiente debido al volumen de aguas tratado (Wen et al., 2013) . Los fenoles ocupan un lugar destacado entre los contaminantes de las aguas subterráneas.

Los clorofenoles son tóxicos a concentraciones menores de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pues inactivan las proteínas celulares vitales, incluidas las enzimas (Wen et al., 2013). La inhibición del crecimiento de los microorganismos se explica a través de un mecanismo que consta de dos pasos. Primeramente se adsorben a la pared celular de los microorganismos por

interacción con enlaces de hidrógeno y luego se difunden dentro de la célula donde quedan en suspensión y provocan la precipitación de las proteínas. El pentaclorofenol, ejerce una inhibición sobre las enzimas o sistemas de enzimas, probablemente por unión a proteínas mitocondriales.

Los compuestos fenólicos, excepto el fenol, también actúan sobre los lípidos. Es por ello que su efecto más notable sobre las células microbianas es la disrupción de la membrana plasmática puesto que está formada principalmente por lípidos y proteínas.

Sin embargo, la mayoría de los efectos se centran en la reducción de la síntesis de ATP (adenosintrifosfato) y el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa, aunque no afectan la fosforilación de otros sustratos. Los compuestos fenólicos en el agua pueden provocar daños a comunidades y poblaciones acuáticas como anélidos, moluscos, crustáceos, equinodermos y peces. Estos organismos concentran en sus tejidos los productos absorbidos a través de las branquias o de la piel; pero también pueden liberarlos por difusión a través de las agallas o por medio de una desintoxicación al formarse glucorónidos conjugados (fenil-glucorónido)(Park et al., 2012)

Los organismos acuáticos acumulan los compuestos fenólicos cuando hay una administración continua al medio. Por ejemplo: la mayoría de los crustáceos cuando están expuestos por siete días a concentraciones constantes de T.F.M. (3-trifluorometil-4-nitrofenol) muestran una relación de concentración en sus tejidos 58 veces más alta que la existente en el agua (ATSDR, 2008). Sin embargo, si los organismos se transportan a un sistema con agua limpia pueden desintoxicarse.

Los fenoles son corrosivos cutáneos y se absorben con facilidad por la piel y las mucosas. Su toxicidad está directamente relacionada con una gran variedad de órganos y tejidos, (pulmones, hígado, riñones, sistema genito-urinario). Sus efectos provocan un cuadro general caracterizado por fallo hepático y renal, así como edema pulmonar y cerebral. La Agencia de Protección al Medio Ambiente de E.U. (EPA), en el 2003, señaló en su informe anual que los compuestos fenólicos afectan al hombre por vía de la ingestión y por el contacto con la piel. La dosis mínima que puede provocar la muerte es de 140

mg/kg peso corporal. Reporta además efectos como irritación, necrosis, afecciones cardiovasculares, acidosis metabólica, efectos neurológicos y cianosis (USEPA, 2002).

La posibilidad de recibir exposiciones de compuestos fenólicos provenientes de fuentes ajenas al suelo es relativamente baja. La mayor contribución está dada por el consumo de carne ahumada y productos marinos.

La EPA estimó en este informe que la exposición combinada al fenol por ingestión e inhalación es menor al 4% de la cantidad diaria tolerable en los niños con edades entre 0 y 6 años y alrededor del 1.3% en adultos. Los fenoles además de tener un efecto sobre los organismos, representan un problema estético para el ambiente acuático ya que alteran sus características de color y olor. La coloración del agua puede alcanzar tonalidades desde amarillas hasta cafés, situación causada por la presencia de algunos fenoles sustituidos o por los productos del proceso de oxidación de la familia en estudio (USEPA, 2002).

Los diclorofenoles que se forman durante el tratamiento de las aguas residuales, incluso a concentraciones tan pequeñas como $28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ desarrollan un olor intenso y desagradable. Dada la necesidad de contar con un suministro de agua en condiciones adecuadas para el uso y desenvolvimiento de las actividades humanas (desde el consumo básico, hasta la higiene y las industrias) se han desarrollado distintas estrategias con la finalidad de, por un lado, prevenir la contaminación, y por otro, tratar las aguas ya contaminadas con el objeto de recuperar las características apropiadas para el uso al que se destinen (USEPA, 2002).

1.3.5.1 Contaminación de aguas mexicanas por fenoles

Cuenca del Río Santiago, en Jalisco

Un estudio del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) reveló el alto grado de contaminación en la cuenca del Río Santiago, en Jalisco; la información se mantuvo oculta para proteger a la industria sucia. Varias organizaciones como Greenpeace, el Instituto Mexicano para el Desarrollo Comunitario A.C. (IMDEC) y la Agrupación Un Salto de Vida denunciaron que por más de un año diversas autoridades ocultaron información crítica sobre el estado real de la Cuenca del Río Santiago, en Jalisco, donde reconocen la

existencia de cientos de sustancias tóxicas, en su mayoría generadas por la industria, y admiten que esta contaminación pone en riesgo a las poblaciones locales.

Greenpeace obtuvo acceso al documento “Actualización del estudio de Calidad del agua del Río Santiago (desde su nacimiento en el lago de Chapala hasta la presa Santa Rosa)”. La investigación, realizada entre 2009 y 2011, revela que el IMTA encontró en total 1090 sustancias químicas en el Río Santiago, sobre todo Compuestos Orgánicos Semivolátiles (COSV’s) y Volátiles (COV’s). Algunas de estas sustancias son altamente tóxicas como los ftalatos (disruptores hormonales), fenoles (compuestos que afectan el desarrollo neuronal), el tolueno (neurotóxico) y retardantes de flama (cancerígenos y disruptores hormonales), entre otros.

El IMTA analizó cientos de muestras de laboratorio provenientes del río y de descargas municipales e industriales de la zona. También realizó un análisis de riesgos para las poblaciones locales, entre otros datos.

En la investigación se demuestran que las autoridades estaban enteradas de la contaminación y de las afectaciones generadas por este desastre ambiental en la Cuenca del Río Santiago y escondieron esta información, conocían que hay cientos de tóxicos en el río y quiénes son los contaminadores que descargan en la cuenca. Además, sabían que la gente está en una situación de riesgo permanente y no hicieron nada para remediarlo. Este estudio demuestra que las autoridades nos han mentado, que no les preocupa la salud de las poblaciones y que las acciones de remediación que están desarrollando no están a la altura del problema.

<http://www.greenpeace.org/mexico/es/Footer/Descargas/reports/Toxicos/estudio-de-Calidad-del-agua-del-Rio-Santiago/>

El estudio del IMTA señala que la mayoría de las sustancias químicas encontradas son de origen industrial por lo que la industria es el mayor problema: “En general, se concluye que las descargas industriales resultaron más contaminantes que las descargas municipales, ya que del 87 a 94% de las industrias incumplen en al menos uno de los parámetros de la NOM-001-SEMARNAT-1996” (SEMARNAT, 1997).

Con el estudio, expuesto hoy a la luz pública, comprobamos que la industria descarga cientos de sustancias químicas en los ríos mientras que solamente están regulados una docena de ellos a través de la NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 1997), una norma obsoleta. Aun cuando la autoridad analiza el agua y las fuentes de contaminación, prefiere ocultar esta información para proteger a los responsables. Como afectados y ciudadanos tenemos el derecho a saber cuáles tóxicos están en los ríos y quiénes los descargan. Para revertir la contaminación tóxica de los ríos de México se necesita transparencia.

Río Lerma y Atoyac, Estado de México

En México, la descarga a los ríos de aguas residuales tanto residenciales como industriales, sin análisis ni tratamiento previo, es un problema histórico. Esta situación se agrava debido a la permisividad gubernamental a nivel federal, estatal y municipal, en términos de saneamiento, las estadísticas de nivel de cumplimiento son engañosas ya que actualmente, cuando se habla de aumentar el porcentaje de agua residual tratada, los planes gubernamentales solo se refieren al agua colectada en los sistemas formales de alcantarillado municipal y que reciben tratamiento, pero no consideran las descargas industriales.

La cobertura en tratamiento de agua residual industrial es de 19.3%, según datos oficiales, pero muy pocas de las plantas en las que se llevan a cabo estos tratamientos cuentan con un proceso terciario, lo que implicaría un diseño específico adecuado a las características de cada descarga.

Para demostrar el origen industrial de esta contaminación y su gravedad, en mayo de 2013, Greenpeace documentó la situación de las cuencas de los ríos Lerma, en el Estado de México, y del Atoyac, en Puebla. Esta investigación complementa el estudio realizado por la organización en 2012, con el cual se evidenció el deficiente trabajo de la Comisión Nacional del Agua (Conagua) en el río Santiago, ubicado en Jalisco (cuenca baja del río Lerma), donde se mostró la falta de cumplimiento de las normas de descarga, o nula. La cuenca Lerma-Chapala es una región estratégica que concentra más del 10% de la población del país y genera anualmente alrededor del 10% del Producto Interno Bruto

nacional (PIB). La cuenca alta del río Lerma, se ubica en el Estado de México y es un caso emblemático de la contaminación de los ríos en nuestro país, cuenta con más de 500 mil habitantes en el área de influencia demográfica y más de 500 industrias de diversos giros (químico, metal-mecánico, curtiduría, textil, farmacéutico, plásticos, alimenticio, automotriz) establecidas en el corredor Toluca-Lerma formando la segunda zona industrial más importante del país (IMTA, 2009). Todas estas industrias producen aguas residuales que contienen diversas sustancias químicas, algunas con propiedades nocivas para la salud y el ambiente; entre los compuestos que se pueden encontrar en los ríos hay metales pesados altamente tóxicos como mercurio, plomo y cadmio, éstos son regulados por la NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 1997) y otros químicos dañinos como el tolueno y el benceno, que no se incluyen en ninguna regulación nacional sobre las descargas al agua (CONAGUA, 2013)

Para prevenir y controlar la contaminación del agua en la zona, el gobierno del Estado de México creó la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Reciclagua. Su misión es “otorgar el Servicio de Tratamiento de Aguas Residuales Industriales y de Servicios del Corredor Toluca-Lerma-El Cerrillo, con eficiencia y apego a la normatividad ambiental vigente” (RECICLAGUA, 2013) y cuya capacidad de tratamiento anual es de $0.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, que equivalen al 36.2% del volumen total de agua consumido por la industria de esa zona en el año 2005.

Dicha PTAR trabaja directamente con las aguas residuales de 165 empresas del corredor industrial del valle de Toluca y del parque industrial Lerma, además de industrias que transportan en pipas sus aguas residuales a esta instalación. En total suman más de 500 empresas. La PTAR obtiene sus recursos económicos de las cuotas que pagan las empresas usuarias de la misma.

El río Atoyac forma la cuenca alta del río Balsas, Tlaxcala y Puebla. Este río como muchos del país ha registrado un alto grado de deterioro debido a los asentamientos humanos e industriales. El tipo de fábricas en la zona es alimenticia, textil, química, petroquímica, automotriz, papelera, bebidas, hierro y acero, farmacéutica, curtido de pieles, metalmecánica, siderúrgica y servicios. (IMTA, 2008). Debido a la grave

contaminación del Atoyac y el riesgo que implica para la salud de los habitantes de la zona, en 2006 el Tribunal Latinoamericano del Agua, al emitir su veredicto, se refirió a este caso como “un grave desastre ambiental y social”. (TRIBUNAL LATINOAMERICANO DEL AGUA, 2006)

Esta zona había perdido el oxígeno suficiente para la vida de peces y otras especies acuáticas. Entre los compuestos químicos que se encontraron hay metales pesados extremadamente tóxicos como mercurio o plomo uno de los neurotóxicos del desarrollo más potentes; solventes como benceno o cloroformo; compuestos como el cloruro de vinilo y disruptores hormonales como el DEHP (Bis-2-(Etilhexil) ftalato) y fenoles.

Esto significa que la mayor parte del río Atoyac es altamente tóxico y representa un peligro severo para los 1.2 millones de personas expuestas en las proximidades del río. Además de la intoxicación causada por el uso de agua para el riego de cultivos en la zona, este río suministra agua potable para la región lo que aumenta el riesgo de afectaciones a la salud.

Se han reportado niveles elevados de leucemia o daño renal en las zonas fuertemente contaminadas como Villalta, San Baltazar y Santa María; habitantes de la zona sufren de un nivel elevado de daño genotóxico y con ello el riesgo de padecer cáncer. De las industrias que descargan sustancias directamente al río Atoyac y que fueron evaluadas por el Instituto Mexicano de la Tecnología del Agua (IMTA), 78% no cumplieron con lo establecido en la norma NOM-001 para algunos de los parámetros básicos como son metales pesados; 74% de las industrias presentaron niveles de toxicidad altos. Esos datos indican que las industrias no limpiaron sus cargas contaminantes e intoxican el río, el cual es propiedad nacional. Igualmente el tratamiento de aguas residuales de origen municipal no funcionó, no hay un control suficiente por parte de las autoridades para vigilar y obligar al cumplimiento de la norma.

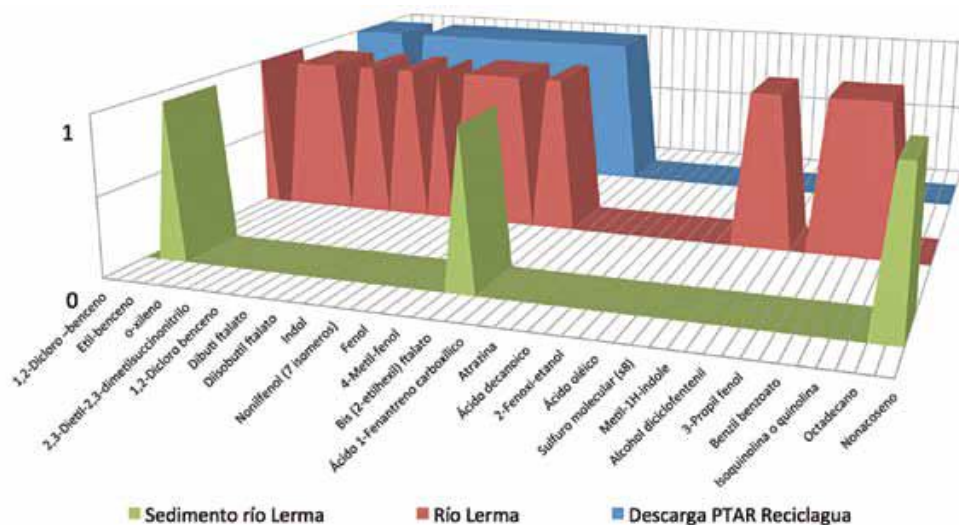
Reconociendo el desastre ambiental en la zona, en 2009, la Cámara de Diputados exhortó a Semarnat y a Conagua a sanear la cuenca del Atoyac y añadir criterios a la NOM-001. La Profepa fue exhortada a llevar a cabo auditorías a las empresas de la zona.

En 2011 Semarnat publicó una “declaración de clasificación de los ríos Atoyac y Xochiaco Hueyapan, y sus afluentes” el cual define metas de calidad en tres etapas cuya fecha de conclusión es el 2030. La declaración incluye límites para químicos no incluidos en la NOM-001. Al mismo tiempo, en distintos puntos se han iniciado trabajos de saneamiento del río mediante plantas de tratamiento. Otro hallazgo en las muestras de agua residual del río y de los sedimentos del Lerma y del Atoyac fue la detección de 51 compuestos orgánicos semi-volátiles (COSV’s) y Volátiles (COV’s), algunos de los cuales son clasificados como potencialmente cancerígenos para vertebrados y probables cancerígenos para humanos.

La mayoría de las sustancias presentes en las muestras son consideradas disruptores hormonales, es decir, que tienen efectos directos sobre el sistema endócrino y en la reproducción. Lo anterior los hace potencialmente riesgosos ya que por sus propiedades fisicoquímicas son fácilmente dispersados en el aire y en consecuencia el riesgo de exposición es alto. Entre las sustancias encontradas en el tubo comunitario se detectó pentaclorofenol, usado generalmente por la industria textil, el cual tiene graves efectos a largo plazo: es un mutágeno que causa alteraciones en el sistema inmunológico y endócrino. Se puede concluir que la PTAR Reciclagua no es una solución para frenar el aporte de contaminantes industriales al río Lerma; al contrario, muchos de los compuestos que producen efectos adversos a la salud y que fueron encontrados en el río son emitidos por ésta planta, como se observa en la figura 3.

Entre las sustancias encontradas en el tubo comunitario se detectó pentaclorofenol, usado generalmente por la industria textil, el cual tiene graves efectos a largo plazo: es un mutágeno que causa alteraciones en el sistema inmunológico y endócrino, altera las funciones reproductivas y aumenta la susceptibilidad a infecciones. Por su capacidad de bioacumulación, su toxicidad y su persistencia en el ambiente esta sustancia se encuentra severamente restringida o totalmente prohibida en muchos países. Sin embargo, en nuestro país no tiene regulación en ninguna Norma Oficial Mexicana.

Figura 3. Comparación de presencia-ausencia de sustancias en sedimento, descarga de PTAR y río.



1.3.6 Toxicidad del fenol

Los procesos industriales generan efluentes que contienen compuestos con un alto potencial contaminante. El fenol es uno de los contaminantes del agua más comunes, ya que es tóxico incluso a bajas concentraciones, y su vertido puede dar lugar a la formación de productos sustituidos muy peligrosos (USEPA, 2002).

El fenol fue aislado por primera vez del alquitrán de hulla en 1834 por el químico alemán Runge. Está formado por un anillo bencénico sustituido con un grupo alcohol. A presión y temperatura ambiente es un sólido incoloro y cristalino, muy soluble en disolventes orgánicos, y soluble en agua hasta concentraciones de $93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Se trata de un compuesto tóxico con un olor fuerte y desagradable (Busca et al., 2008).

La presencia de compuestos fenólicos en el agua es perjudicial tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Presentan un tiempo medio de evaporación total del agua de 88 días sin intervención biológica, siendo extremadamente tóxicos para la vida acuática (Rey, 2010).

La actividad germicida del fenol está asociada a su capacidad para desnaturalizar las proteínas. Por otro lado, el fenol se absorbe rápidamente por la piel y causa irritación de las mucosas. La exposición prolongada puede producir comas, convulsiones, cianosis e incluso la muerte. Internamente, el fenol afecta al hígado, los riñones, los pulmones y el sistema vascular. La ingestión de 1 g de fenol es mortal para el hombre ((Busca et al., 2008).

Un aspecto importante a tener en cuenta, además de los efectos nocivos que posee el propio fenol, es la formación de sus derivados clorados y nitrogenados, que pueden llegar a ser altamente tóxicos y que incrementan su toxicidad con el número de sustituyentes que incorporan. Algunos de estos compuestos aparecen en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de la Unión Europea (Directiva 2000/60/CE) y están registrados por la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), junto con el fenol, como contaminantes no deseables debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad (USEPA, 2002).

Entre las fuentes industriales más importantes de contaminación por fenoles se encuentran los hornos de coque ($28\text{-}3900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), refinerías de petróleo ($6\text{-}500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), industria petroquímica ($2.8\text{-}1220\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), procesamiento del carbón ($9\text{-}6800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y otras industrias como la farmacéutica, producción de plásticos y pinturas, vinícola, industria del corcho y papeleras ($0.1\text{-}1600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (González-Muñoz et al., 2003).

El fenol puede tomarse como molécula tipo para un conjunto muy grande de contaminantes químicos que deben ser eliminados, es intermediario en la oxidación de clorofenol y de p-nitrofenol (Pintar, 1992) y de otros compuestos aromáticos de mayor tamaño (Kim, 2010). Las técnicas de análisis han sido ya muy estudiadas ya sea por espectroscopia UV-Vis o HPLC.

Este como contaminante puede ser de origen natural o antropogénico, proveniente fundamentalmente de la actividad industrial. El fenol posee un olor característico detectado por la mayoría de las personas si está presente en $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el aire y $1\text{-}8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el agua (USEPA, 2002).

Este compuesto no figura en los listados como carcinogénico, pero es un veneno protoplasmático general y es corrosivo por contacto con cualquier tejido, entra al organismo por contacto con la piel y por inhalación. La principal fuente de exposición es en los procesos de manufactura, pero también está presente en productos de consumo como medicinas, algunos alimentos y el humo de los cigarrillos

El fenol es tóxico para bacterias y hongos por lo que es usado como antibacterial y desinfectante (Park, 2001) y también es usado en medicina como anestésico local (De Chellis, 2011). En general es utilizado como intermediario en la producción de resinas fenólicas, en la elaboración de madera contrachapada y adhesivos, en la construcción, en la industria automotriz y de electrodomésticos entre otras. También es usado para la producción de fibras sintéticas como el nylon y resinas epoxi (Weissermel, 1981).

La exposición prolongada a este contaminante puede producir efectos crónicos como convulsiones, vómitos, dolor de cabeza, pérdida del apetito, debilidad, mareos y provocar la muerte ya que produce grandes daños en hígado, corazón, pulmones y riñones [<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/phenol/recognition.html>].

De los contaminantes más comunes son el fenol y los fenoles sustituidos, uno de los más pobremente biodegradables. Tienen un tiempo de vida media entre 2 y 72 días, son extremadamente tóxicos a la vida acuática, presentan un fuerte y desagradable olor, irritan los ojos, las membranas mucosas y la piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones. La absorción por la piel de estos compuestos puede, en algunos casos, conducir a la muerte (ATSDR, 2008). Por lo anterior es de suma importancia degradar completamente a este compuesto orgánico, presente en el agua residual, mediante procesos que sean capaces de lograr su completa mineralización, entendiéndose como mineralización a la degradación de cualquier compuesto orgánico hasta CO_2 y H_2O , a continuación se abordarán los procesos para el tratamiento de aguas residuales.

1.4 Tratamientos de aguas residuales industriales

Las alteraciones que se producen en la calidad inicial del agua pueden llegar a ser muy graves en los casos de procesos industriales, ya que estas actividades generan aguas residuales con una amplia variedad de contaminantes tóxicos. La contaminación de origen industrial produce, por tanto, un mayor grado de impacto ambiental al introducir una gran variedad de sustancias tóxicas que dan lugar a vertidos acuosos contaminados con materia orgánica, metales pesados, radiactividad, ácidos, bases, altas temperaturas.

Las aguas residuales industriales son aquellas que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua, incluyéndose los líquidos residuales, aguas de proceso y aguas de refrigeración. Los líquidos residuales son aquellos que se derivan de la fabricación de productos, siendo principalmente disoluciones de productos químicos (Junta de Andalucía, 2003). Según sus vertidos acuosos las industrias pueden clasificarse en cinco grandes grupos (Junta de Andalucía, 2003):

- **Industrias con efluentes principalmente orgánicos:** como son las papeleras, azucareras, conserveras, lavanderías, producción de alimentos, farmacéuticas.
- **Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos:** como las coquerías, industrias químicas de base, refinerías y petroquímicas, producción de fertilizantes y la industria textil.
- **Industrias con efluentes principalmente inorgánicos:** como algunas industrias químicas de base, explotaciones mineras y salinas, industrias de limpieza y recubrimiento de metales.
- **Industrias con efluentes con materias en suspensión:** como lavaderos de mineral y carbón, corte y pulido de minerales, laminación y colada.
- **Industrias con efluentes de refrigeración:** centrales térmicas y nucleares.

Debido a las características de este tipo de vertidos, la vigilancia de los índices de contaminación convencionales, como demanda biológica de oxígeno (DBO_5), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos en suspensión, microorganismos patógenos y nutrientes, ha dado paso en los últimos años a la consideración adicional de

contaminantes específicos, entre los que destacan pesticidas, compuestos fenólicos, derivados halogenados y metales pesados, entre otros, que merecen una atención especial por su elevado carácter tóxico, problema fundamental en el ámbito de los efluentes industriales procedentes del sector químico.

Este desarrollo del progreso ha contribuido a la acumulación de sustancias contaminantes, en muchos casos persistentes en el ambiente, debido al aumento en la producción y uso de compuestos orgánicos de origen antropogénico.

Diversos estudios han revelado la presencia de más de 175 compuestos orgánicos en las aguas subterráneas (Comninellis C., 1993). En la tabla 2 se enlistan algunas de las industrias ligadas a la contaminación pueden verse diversos tipos de industrias, posibles fuentes de contaminación potencial de los suelos y, a partir de ellos, de las aguas superficiales y subterráneas, además hay que considerar también la aplicación distintos tipos de residuos de los suelos agrícolas (Junta de Andalucía, 2003).

Tabla 2. Algunos tipos de Instalaciones industriales con efecto contaminante potencial sobre el medio ambiente (Junta de Andalucía, 2003).

TIPO DE INSTALCIÓN INDUSTRIAL	
Producción y almacenamiento de aceites	Productos farmacéuticos, perfumes y cosméticos
Productos químicos y derivados	Polímeros y recubrimiento
Explosivos y municiones	Rieles de tren
Industria farmacéutica y farmoquímica	Astilleros
Minería e industrias extractivas	Tratamientos de residuos sólidos
Asbestos	Industrias de curtidos
Pinturas	Vertederos industriales
Preservación de maderas	Manufacturas de plaguicidas

Por tanto, la mayoría de los procesos de contaminación por compuestos orgánicos es generalmente una consecuencia de la manipulación inadecuada de estas sustancias por el hombre.

Con el fin de remediar este tipo de situaciones, existen distintas metodologías para el tratamiento del agua que, según la naturaleza del agente activo y del cambio que provoquen en el contaminante, se clasifican en biológicos (biorremediación), químicos (cloración, oxidación térmica, etc.) y físicos (sedimentación, flotación, filtración, etc.) (Martínez-Huitle et. al. 2009).

1.4.1 Tratamiento físico-químico

En la depuración de aguas residuales industriales es habitual someter éstas a un tratamiento físico-químico previo siendo el más utilizado la coagulación-floculación. La eficacia de las operaciones posteriores de tratamiento depende del éxito de este proceso (Aguilar, 2002).

En función de su naturaleza, las aguas residuales industriales pueden contener metales pesados, aceites y grasas, sustancias sólidas y materia en suspensión. La separación de gran parte de la materia en suspensión tiene lugar por sedimentación o bien por flotación, dependiendo de las densidades relativas del sólido y del agua. Sin embargo, hay otras partículas muy finas de naturaleza coloidal con un tamaño comprendido entre 0.001 y 1 μm , que presentan una gran estabilidad en agua, constituyen una parte importante de la contaminación y son la causa principal de la turbidez del agua. Para obtener un proceso de eliminación eficiente de este tipo de partículas mediante sedimentación es preciso llevar a cabo la desestabilización y posterior unión de los coloides en agregados de mayor tamaño, de forma que sean más fácilmente sedimentables. Este proceso de formación de agregados recibe el nombre de coagulación-floculación y se ha empleado satisfactoriamente en el tratamiento de aguas residuales para eliminar sólidos en suspensión, espumas, aceites y compuestos de elevado peso molecular (Xing & Sun, 2009).

La coagulación es, por tanto, el proceso por el que los componentes de una suspensión estable son desestabilizados por superación de las fuerzas que mantienen su estabilidad. El proceso de floculación consiste en la unión de las partículas desestabilizadas para formar grandes partículas estables o aglomerados. La efectividad del proceso dependerá del agente coagulante-floculante empleado, la dosis, el pH y la naturaleza y concentración de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual (Braz et al., 2010).

Los coagulantes metálicos, sales de hierro y aluminio, han sido históricamente los más utilizados en la clarificación de aguas residuales. Tienen la ventaja de actuar como coagulantes-floculantes al mismo tiempo. Forman especies hidratadas complejas cargadas positivamente: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. El uso de sales de Fe^{3+} como coagulantes está muy extendido debido a su elevada efectividad en la eliminación del color, turbidez y COT y a que no presenta problemas de toxicidad. Como floculantes o coadyudantes de la floculación se suelen emplear polielectrolitos (polímeros orgánicos con carga eléctrica) (Braz et al., 2010). Los polielectrolitos pueden clasificarse en:

- Catiónicos: Cargados positivamente.
- Aniónicos: Cargados negativamente.
- No iónicos: No son polielectrolitos en sentido estricto aunque exhiben en disolución muchas de las propiedades floculantes de los anteriores.

Como floculantes, y debido a su elevada capacidad de adsorción, se pueden emplear también arcillas. La bentonita es un adsorbente natural que presenta como características principales una alta capacidad de hidratación y permeabilidad. Sus propiedades adsorbentes están relacionadas con su elevada área superficial y su capacidad de intercambio catiónico (Babel & Kurniawan, 2003). Como consecuencia de estas propiedades, la bentonita ha sido empleada eficazmente como adsorbente en el tratamiento de aguas (Ahmad et al., 2005; Pala & Tokat, 2002) y como coadyudante en los procesos de coagulación para mejorar significativamente la eliminación de color y DQO (Demirçi et al., 1998; Badawy & Ali, 2006a). Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para

garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas:

Métodos no destructivos:

- Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)
- Desorción (stripping)
- Extracción con disolventes
- Tecnología de membranas (ultrafiltración, nanofiltración)

Métodos destructivos:

- Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)

Oxidación química:

- Incineración
- Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
- Oxidación húmeda supercrítica
- Procesos avanzados de oxidación
- Hidrogenación

En el contexto del tratamiento de contaminantes en efluentes acuosos, la aplicación de una técnica no destructiva se puede entender como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química. El objetivo final de los tratamientos destructivos es la mineralización de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, la mineralización completa puede resultar a veces excesivamente cara, siendo una alternativa la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que no originen problemas de inhibición del crecimiento de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad.

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal a tratar. En la figura 4 se muestran, de forma cualitativa, los

intervalos de aplicación más apropiados para los tratamientos destructivos (Hancock, 1999).

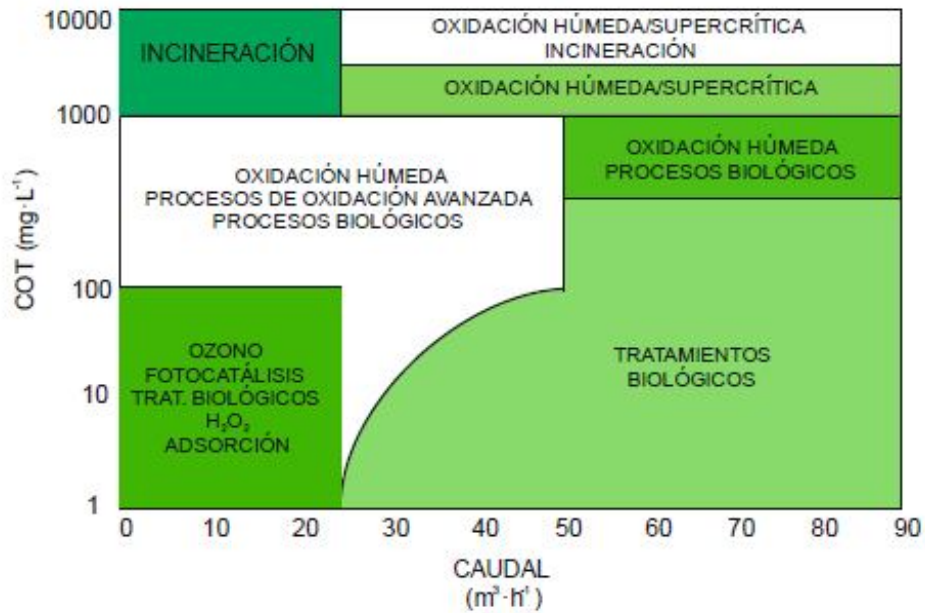


Figura 4. Intervalos de aplicación de diferentes tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos (Hancock, 1999).

Estas técnicas suelen aplicarse en forma combinada en plantas depuradoras de efluentes industriales y urbanos para procesar eficientemente aguas contaminadas por la actividad humana. Sin embargo, existen ciertos compuestos refractarios a estos métodos, los cuales resultan, en estos casos, inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por las Normas o por el uso de las aguas tratadas. En la figura 5 se muestran Métodos utilizados para remover compuestos orgánicos en aguas residuales (Martínez-Huitile 2009).

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

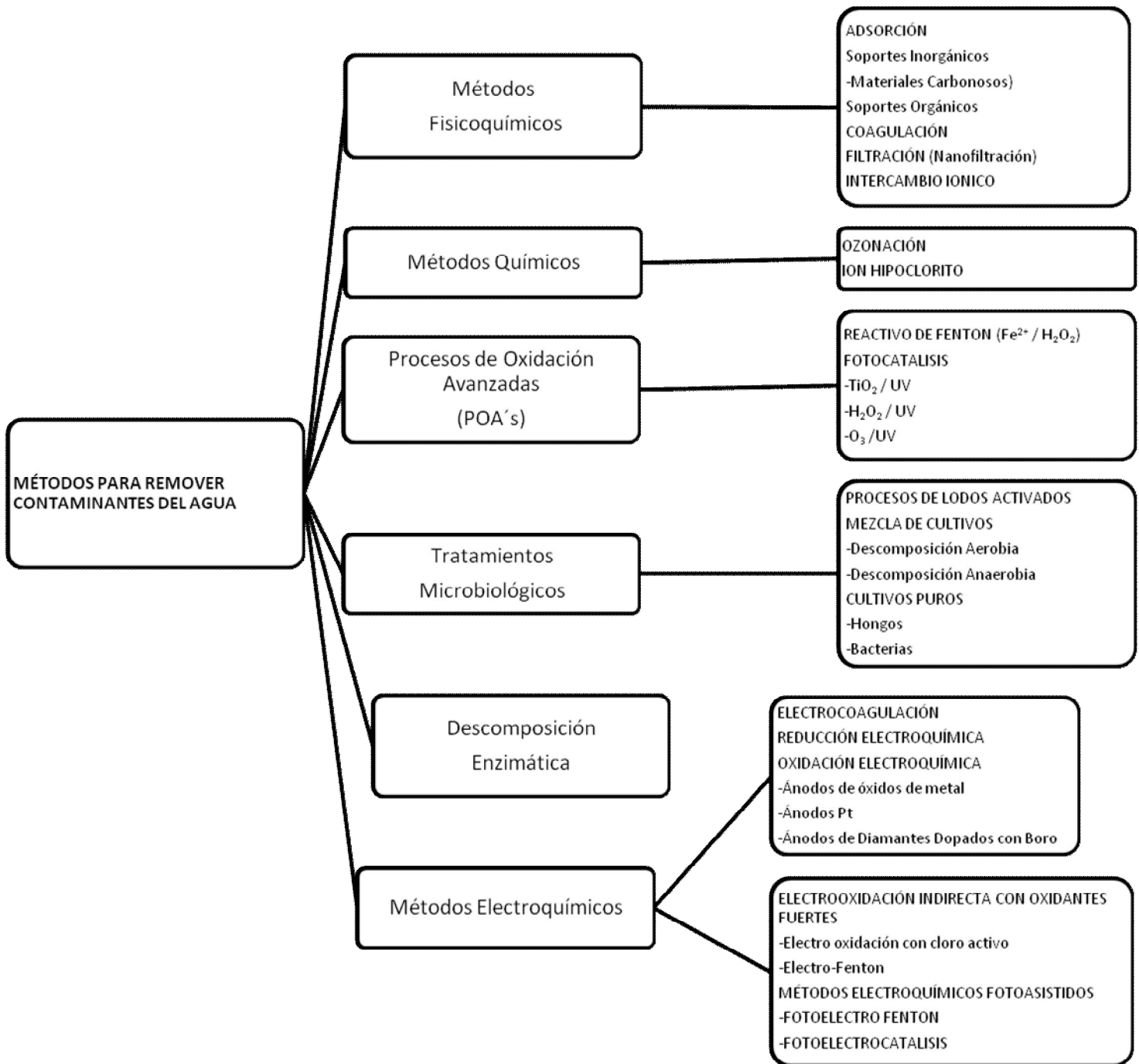


Figura 5. Métodos utilizados para remover compuestos orgánicos en aguas residuales.

(Martínez-Huitle 2009)

1.4.2 Procesos de oxidación avanzada POA's

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) fueron definidos por Glaze et al. (1987) como "aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio". Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical. Los POA's pueden clasificarse según el estado de agregación del sistema generador de radicales OH^\bullet en heterogéneos y homogéneos (Junta de Andalucía, 2003). Si bien los primeros tienen la ventaja de una fácil separación de los productos del medio de reacción, poseen la limitación por la transferencia de materia inherente a los sistemas con más de una fase, problema que no existe en el caso de los procesos homogéneos. En la tabla 3 y figura 6 se muestran la clasificación general de los POA's clasificadas según el criterio de aporte y sin aporte de energía.

Tabla 3. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Poyatos et al., 2009)

Procesos Heterogéneos
<u>Sin soporte externo de energía</u>
- Ozonación catalítica (O_3/Cat)
- Fenton heterogéneo
<u>Con aporte externo de energía</u>
<u>Energía procedente de radiación</u>
- Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV , ZnO/UV , etc)
- Fotocatálisis heterogénea con peróxido de hidrógeno ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- FotoFenton heterogéneo
- Ozonación fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$)
<u>Electroquímica (e^-)</u>
- Oxidación anódica

Procesos Homogéneos

Sin soporte externo de energía

- Ozonación en medio alcalino (O_3/OH^-)
- Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2 y $O_3/OH^-/H_2O_2$)
- Peróxido de hidrógeno y catalizador (reacción Fenton, tipo Fenton y relacionados: H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/Fe^{3+} , H_2O_2/Cu^{2+} , etc).

Con aporte externo de energía

Energía procedente de radiación

- Fotólisis directa (UV)
- Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UV/Vac)
- Ozonación y radiación ultravioleta (O_3/UV)
- Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)
- Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/ H_2O_2/UV$)
- Catalizador, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (Foto Fenton: $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, $Fe^{3+}/ H_2O_2/UV$, $Cu^{2+}/ H_2O_2/UV$, etc)

Energía procedente de ultrasonido (US)

- Ozonación y ultrasonido (O_3/US)
- Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (H_2O_2/US)

Electroquímica (e^-)

- Electro-Fenton ($Fe^{3+}/ H_2O_2/e^-$, $Cu^{2+}/ H_2O_2/e^-$)

Estas técnicas se basan en procesos fisicoquímicos que involucran la generación de especies oxidantes poderosamente reactivas, principalmente el radical OH^\bullet (con excepción de algunos procesos que atacan sustancias poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos y compuestos halogenados, recurriendo a reductores químicos).

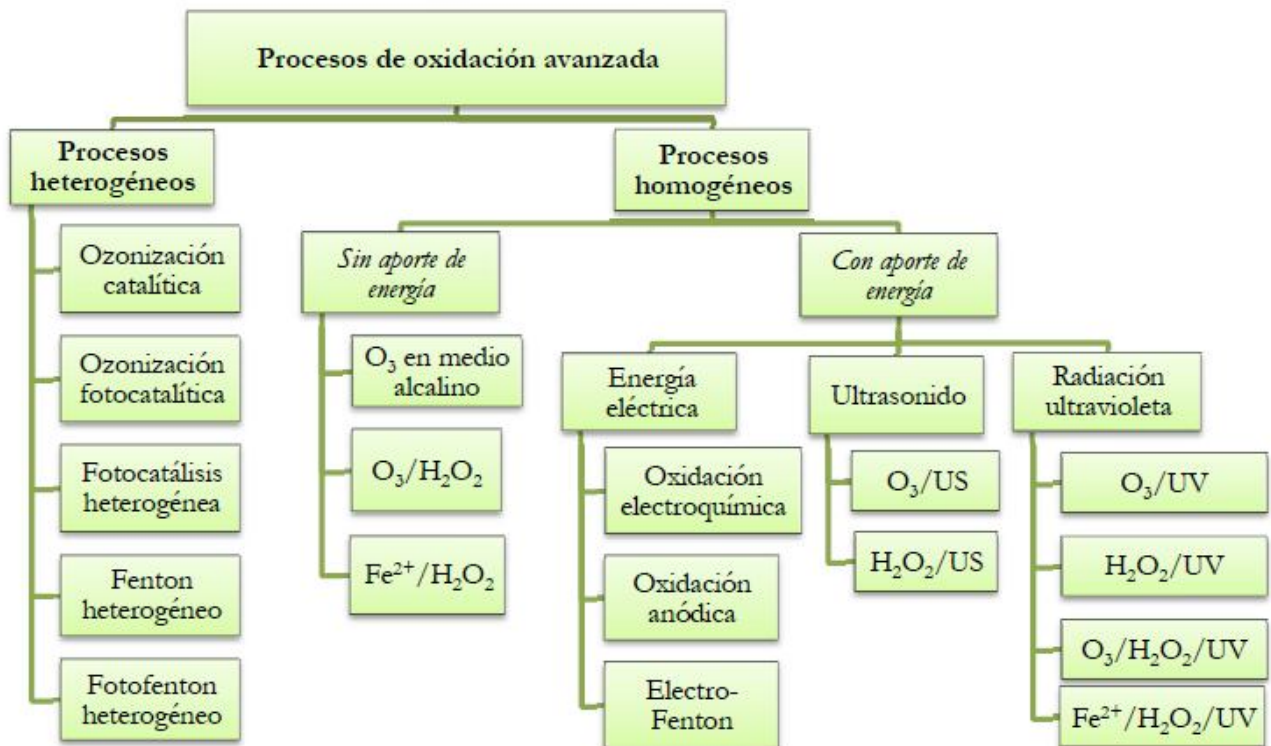


Figura 6. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Poyatos et al., 2009)

Según la naturaleza y características del efluente a tratar es la elección del POA a utilizar. Estos procesos se emplean a menudo como pretratamiento de procesos biológicos, como pos-tratamiento para efectuar el acabado de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores o combinados entre sí, aprovechando las ventajas de cada método en particular (sono-foto Fenton heterogéneo (Canton et. al. 2003), foto-electro-catálisis (Comninellis, 1994). Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 gL^{-1} de DQO.

Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa. Se han propuesto varios métodos para eliminar fenoles a partir de las aguas residuales, o de tomar fenol como compuesto modelo.

Las POA's son especialmente útiles como pretratamiento, antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento, para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Scott et al. 1995). Las principales ventajas de estos sistemas de tratamiento en relación a los sistemas de tratamiento convencionales, son las siguientes:

- No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o con el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforma químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que requieren de un proceso de tratamiento o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes en muy baja concentración (ppb).
- No se forman subproductos de reacción o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucho menos energía que otros métodos (por ejemplo la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos mas económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

En base a lo anterior abordaremos por separado ambas técnicas para conocer cada una de sus características.

1.4.2.1 Ozonación

La ozonización es una tecnología avanzada de oxidación, que no es exclusiva para la potabilización de agua, ya que tiene numerosas aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales, debido a que mejora su biodegradabilidad haciendo más fácil el tratamiento biológico convencional. Las aplicaciones del ozono en tratamiento de aguas residuales, pueden agruparse en tres categorías, como desinfectante o biocida, oxidante clásico para remover contaminantes orgánicos, y pre o post-tratamiento de agentes para ayudar en otras operaciones unitarias como la coagulación, la floculación, la sedimentación, etc. (Beltrán, 2004).

Debido a su configuración electrónica, el ozono tiene diferentes tipos de reacciones en agua, formando radicales libres. Estos radicales libres, se propagan a través de mecanismos de pasos elementales para producir radicales hidroxilo, los cuales son extremadamente reactivos con cualquier especie orgánica y algunas especies inorgánicas, presentes en el agua. Por esta razón, las reacciones del ozono en agua, pueden ser clasificadas como directas e indirectas. Las reacciones directas son las verdaderas reacciones del ozono, que son las reacciones donde la molécula de ozono reacciona con especies químicas presentes en la matriz mientras que reacciones indirectas se realizan con el radical hidroxilo, formado de la descomposición del ozono de reacciones directas, con los compuestos presentes en el agua, por lo tanto, las reacciones directas del ozono (ecuaciones 1 y 2), son el paso inicial hacia las reacciones indirectas (ecuaciones 3 y 4), las cuales se muestran a continuación (Beltrán, 2004).



En la tabla 4 se listan los potenciales de reducción de distintas especies como el ozono y los radicales hidroxilo. (Beltran et. al. 2004).

Tabla 4. Potenciales reducción de algunas especies oxidantes (Beltran et. al. 2004).

Especie	E_0 (V, 25°C)
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (OH^\bullet)	2.80
Oxígeno atómico (O_2)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.78
Radical perhidroxilo (HO_2^\bullet)	1.70
Permanganato (MnO_4^-)	1.68
Dióxido de cloro (HClO)	1.57
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl_2)	1.36
Bromo (Br_2)	1.09
Yodo (I_2)	0.59

Puede observarse que, después del flúor, el OH^\bullet es el agente oxidante más poderoso, ésta característica le confiere gran reactividad y muy baja selectividad, haciendo posible su ataque a una amplia gama de compuestos orgánicos, conduciendo en muchos casos a la mineralización del contaminante (esto es, su transformación en formas minerales como CO_2 , H_2O e iones inorgánicos).

Las constantes de velocidad para las reacciones del OH^\bullet con sustancias orgánicas son generalmente elevadas (Brillas, 2005), haciendo que estos métodos resulten efectivos como tratamientos de degradación de contaminantes.

1.4.2.2 Electro-oxidación

Los electrodos de materiales basados en el carbono se utilizan en diversas tecnologías electroquímicas, empleadas en la disminución de la contaminación orgánica presente en aguas residuales. El tamaño cristalino y la extensión del orden microestructural pueden variar de un material a otro, lo cual tiene importantes implicaciones para las cinéticas de transferencia de electrones en una reacción redox dada. La realización electroquímica de estos materiales se ha estudiado en detalle durante las últimas tres décadas y se ha avanzado mucho sobre su relación estructura-reactividad (Marselli, 2003, López, 2007).

El uso de finas capas de diamante sintético conductor y semiconductor en electroquímica constituye un importante avance desde que se empezó a estudiar y utilizar a partir de los años 1996-1997. El diamante posee importantes propiedades como son su extrema dureza, alta resistencia eléctrica, es inerte químicamente, alta conductividad térmica, alta movilidad electrónica y transparencia óptica. Cada átomo de carbono en el diamante está enlazado tetrahédricamente a cuatro átomos más de carbono con hibridación sp^3 .

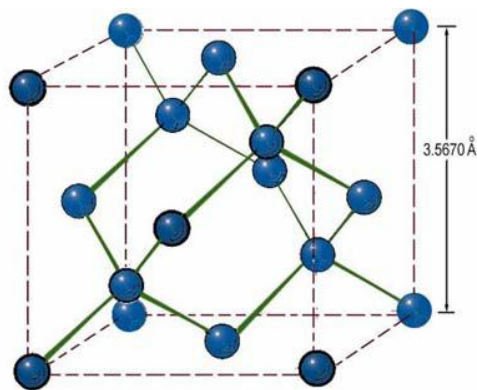


Figura 7. Estructura del diamante (Kraft et al., 2007).

En las películas dopadas con boro, los átomos de boro (impurezas) sustituyen el lugar de algunos de los átomos de carbono durante el crecimiento de la película. El diamante es uno de los mejores aislantes de la naturaleza, pero cuando se encuentra dopado con boro adquiere propiedades electrónicas semimetálicas, convirtiéndose muy útil para medidas electroquímicas. Las finas películas de diamante dopado con boro poseen una morfología policristalina áspera, con granos limitantes en la superficie y una pequeña fracción en

volumen de impurezas de carbono no diamante. La conductividad eléctrica de la superficie de la película y del interior depende del grado de dopaje y de las impurezas.

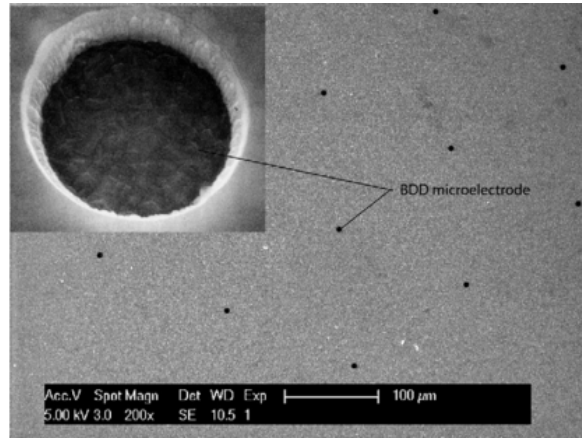


Figura 8. SEM de una capa de diamante dopada con boro en p-Si (sustrato de silicio).
(Kapałka et al., 2009).

El ánodo DDB es un electrodo relativamente nuevo que posee alta estabilidad anódica y aceptable conductividad. Además su carácter es inerte y se conoce que tiene débiles propiedades de adsorción, lo que permite predecir que se trata de un electrodo inactivo ideal, en el que la oxidación de compuestos orgánicos tiene lugar por vía radical, a partir de la formación de radicales hidroxilo (Brillas et. al 2011).

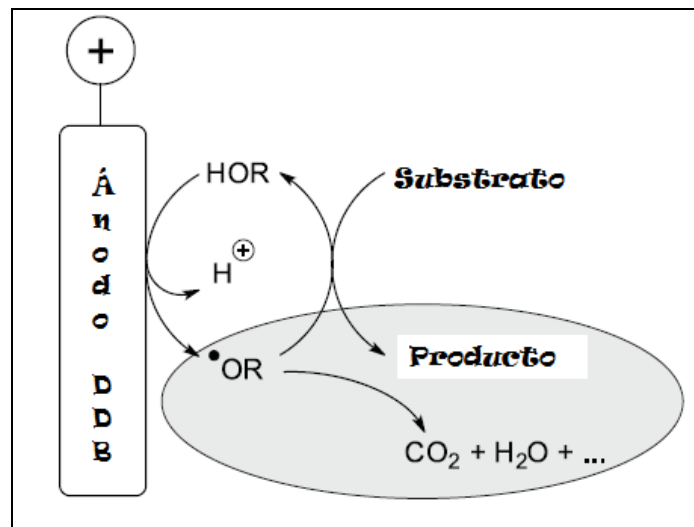


Figura 9. Modo de acción simplificado de los ánodos de DDB (Brillas et. al 2011).

En la Tabla 5, se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. Para ser eficientes, las POA's deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario (Teel et al. 2001).

Tabla 5.- Constantes de velocidad (k en $L mol^{-1} s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos (Teel et al. 2001).

Compuesto	OH^{\bullet}	O_3
Alquenos clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^1 - 10^3$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	10^3
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	10^{-2}

Los BDD han mostrado un mejor desempeño en la incineración electroquímica de colorantes, debido a que la mineralización es inducida por 34 grandes cantidades de radicales hidroxilo (OH^{\bullet}), formados *in-situ*, durante la oxidación del agua sobre el BDD. Los radicales OH^{\bullet} tienen propiedades únicas y permiten oxidar a los colorantes hasta CO_2 . En la figura 10 se muestra el mecanismo de la oxidación de agua y la etapa en la que se lleva a cabo la mineralización de compuestos orgánicos hasta CO_2 , sobre un electrodo de BDD (Michaud et al. 2003).

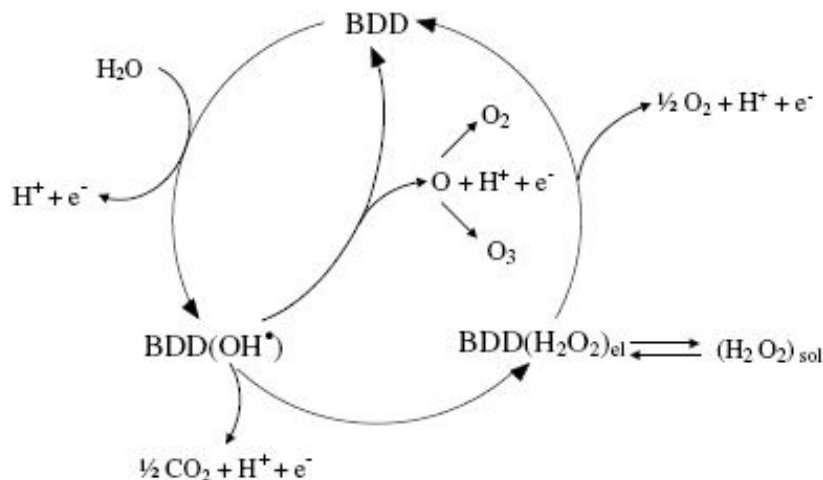


Figura 10. Esquema que muestra el mecanismo de oxidación del agua y la etapa en la que se lleva a cabo la mineralización de los compuestos orgánicos, sobre un electrodo de BDD (Michaud et al. 2003).

Los trabajos reportados en la bibliografía para la incineración electroquímica de colorantes han sido conducidos en celdas de laboratorio por lotes, empleado electrodos bidimensionales y agitadores magnéticos (Faouzi et al. 2006; Chen, et al. 2005), lo que genera una pobre transferencia de masa y bajas eficiencias de mineralización.

En un reciente trabajo llevado a cabo por Nava et al. (2007), se mostró la conveniencia de emplear un reactor electroquímico de tipo filtro prensa FM01-LC, que es una celda de flujo, empleando electrodos BDD bidimensionales (2D), para la incineración electroquímica de p y o-cresol, donde se mostró que la hidrodinámica favorece la mineralización de la materia orgánica, y mas recientemente, Butrón et al. (2007) reportaron la incineración electroquímica del colorante índigo, demostrando la eficiencia de esta técnica para el saneamiento de un efluente contaminado con este colorante, obteniendo casi el 100% de mineralización.

La aplicación de la electroquímica al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos permite reducirlos, transformarlos o eliminarlos (Chen, 2004). Mediante la selección adecuada de los electrodos y del electrolito, se generan durante el proceso electroquímico, oxi-radicales con un poder oxidante superior al de cualquier sustancia química oxidante convencional, los cuales dan lugar a la oxidación de la materia orgánica, dando como productos CO₂ y H₂O (Oturán & Brillas, 2007). El uso de electrodo sintético de diamante dopado con boro (DDB) en una oxidación anódica ha demostrado que la sobretensión de O₂ es mucho más alta que la observada para los ánodos convencionales tales como PbO₂, SnO₂ dopado o IrO₂, produciendo mayores cantidades de OH• a través de la reacción, lo que conlleva a una remoción más rápida y efectiva de los contaminantes. Por lo tanto la oxidación con electrodos DDB parece ser un procedimiento adecuado para mineralizar los compuestos orgánicos (Nars et al, 2009; Palma- Goyes et al., 2010). Las reacciones de generación de especies oxidantes con electrodo DDB se representan con las ecuaciones 5 y 6:



Son numerosos los estudios realizados en los últimos años para determinar el comportamiento del electrodo DDB en el tratamiento de aguas residuales. Dabrowski et. al. 2005 presentó un análisis teórico para la predicción del consumo de energía específica y del área requerida de la superficie del electrodo para la electrocombustión de compuestos orgánicos en los electrodos DDB. El modelo se formula para reactores electroquímicos de mezcla perfecta operando en recirculación bajo condiciones galvanostáticas. La oxidación anódica se supone controlada por difusión.

Se ha estudiado el comportamiento por electrólisis de algunos ácidos carboxílicos simples, como es el caso del acético, el fórmico y el oxálico, mediante oxidación electroquímica. Pokhrel et. al. (2004) identificó los principales intermedios de reacción, el efecto de las condiciones operativas en el rendimiento del proceso y el grado de mineralización realizable bajo diferentes condiciones experimentales, en el tratamiento electroquímico de aguas residuales conteniendo fenoles. Los resultados indican que si se impone un mínimo valor de corriente, las condiciones iniciales pueden establecerse de tal forma que la eliminación del reactivo está siempre bajo control por transferencia de materia y el proceso se lleva a cabo con un rendimiento alto, desapareciendo prácticamente la totalidad de la carga orgánica.

1.5 Oxidación de fenol

Debido a su elevada toxicidad y su potencial carácter mutagénico, y a que se trata de un compuesto con una especial relevancia en el campo de la investigación, puesto que se emplea como contaminante modelo, existen numerosos trabajos científicos sobre su tratamiento y destrucción, recientemente revisados por Busca et al., 2008. La eliminación de fenol de las aguas residuales industriales ha sido ampliamente estudiada, siendo las tecnologías de oxidación química uno de los métodos más utilizados para este propósito (Santos et al., 2001; Esplugas et al., 2002; Zazo et al., 2005; Quintanilla et al., 2007; Santos et al., 2007; Babuponnusami & Muthukumar, 2011).

1.6 Subproductos de degradación del fenol

La eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales es un gran problema cuya solución es urgente. Entre los compuestos con más alta toxicidad en las corrientes de agua se encuentran el fenol y sus derivados fenólicos clorados. Estos compuestos son precursores en la producción de plaguicidas, los cuales son ampliamente utilizados en la agricultura. El crecimiento de la población y, en consecuencia, la demanda de alimentos, conlleva al uso desmedido de estos plaguicidas para la preservación del cultivo.

A principios del año pasado, Duan et. al. (Duan et al., 2013) explica el mecanismo por el cual el fenol se degrada empleando ánodos de PbO_2 en solución acuosa, logrando dilucidar dicho mecanismo, en él se advierten que los subproductos de degradación del fenol se degrada a hidroquinona, resorcinol y catecol, posteriormente a benzoquinona, y por último pasa a ácido fumárico, maleico y oxálico. Hay que tener en cuenta que el fenol al ser un compuesto orgánico persistente de difícil degradación, origina en su oxidación compuestos que son mucho más tóxicos que el mismo fenol, es el caso de la hidroquinona y p-benzoquinona como se observa en la tabla 6, éstos dos compuestos poseen EC_{50} muy por debajo del mismo fenol $EC_{50} = 16.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, entonces como se muestra las dosis de 0.041 y $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ serían las concentraciones que afectará al 50 % de la población que se encuentre en contacto con hidroquinona y p-benzoquinona respectivamente (Gimeno et al., 2005).

Tabla 6. Subproductos de degradación del fenol y sus EC_{50} (Gimeno et al., 2005).

pH ácidos	
Compuesto	$EC_{50} \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Fenol	16.7
Catecol	8.32
Hidroquinona	0.041
p-Benzoquinona	0.1
Acido maleico	247
Acido malónico	>150
Acido acético	130
Acido oxálico	>450

.1.7 Aplicación de diferentes procesos para el tratamiento de diferentes efluentes industriales.

En la bibliografía existen numerosos trabajos en los que se estudia la oxidación de diferentes compuestos presentes en agua mediante el proceso Fenton. Las actuales líneas de investigación se centran en el tratamiento de las corrientes residuales contaminadas con compuestos de diversa naturaleza y con valores de COT y DQO muy diferentes, procedentes de industrias química, industria cosmética, refinado de aceite, refinería y de petróleo, farmacéutica, procesado del corcho y papelera.

1.7.1 Aguas procedentes de la industria química

La industria química contribuye en gran medida al problema asociado con las aguas residuales industriales, no solo en términos de volúmenes de vertido, sino también en relación al carácter tóxico de muchos de los contaminantes presentes en este tipo de efluentes.

Bautista et al. (2007), estudiaron la eficacia del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la **industria cosmética**. Trabajando a pH 3, con $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y la cantidad de H_2O_2 estequiométrica con respecto a la DQO ($2,125 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}$), consiguieron una reducción de DQO del 60% a 50 °C. Por su parte, Perdigón-Melón et al. (2010) combinaron un proceso de coagulación previo con la oxidación mediante reactivo Fenton para reducir la ecotoxicidad de efluentes obtenidos en una industria cosmética situada en Madrid, en la primera etapa de coagulación con FeSO_4 y Ca(OH) a pH 8 consiguieron una reducción de 84% de DQO, posteriormente emplearon el hierro que no precipitó en la etapa de coagulación como catalizador en el proceso Fenton; adicionando $2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , consiguieron reducir el COT de $1.220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La duración de la reacción de oxidación fue de tan solo 15 minutos.

Por su parte, Durán-Moreno et al. (2011) evaluaron la eficiencia de tres procesos de oxidación (ozono (O_3), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y Fenton) para mejorar la biodegradabilidad de un efluente procedente de una planta de **refinado de aceite** en México con un elevado contenido en dietanolaminas. El agua residual presentaba $313,297 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y

236,000 mg·L⁻¹ de COT, por lo que para los diferentes tratamientos diluyeron el efluente de partida.

Para una DQO inicial diluida de igual a 1000 mg·L⁻¹, y empleando 1000 mg·L⁻¹ de Fe²⁺ y 10,000 mg·L⁻¹ de H₂O₂, consiguieron un porcentaje de reducción de DQO del 70%, tras cinco horas de reacción. El proceso Fenton resultó ser el más eficaz para la reducción de la carga orgánica. Sin embargo, cuando compararon la influencia de los distintos tratamientos aplicados en la biodegradabilidad del efluente obtenido, el tratamiento con O₃ mostró ventajas en cuanto al tiempo de degradación requerido, 15 días frente a los 28 días para el efluente del proceso Fenton. No obstante, la ventaja del tratamiento con reactivo Fenton radica en la capacidad de hidrólisis de los intermedios de oxidación generados, por lo que un tratamiento biológico posterior no siempre tendría que ser necesario.

Coelho et al. (2006) realizaron estudios preliminares para comparar la eficacia de diversos procesos de oxidación (H₂O₂, H₂O₂/UV, UV, fotocátalisis, ozonación, Fenton y foto-Fenton) para el tratamiento de aguas procedentes de una **refinería de petróleo**, obteniendo resultados satisfactorios únicamente con los procesos Fenton y foto-Fenton. De esta forma trataron el efluente, con una carga orgánica inicial entre 850 y 1,020 mg·L⁻¹ de DQO y 300-440 mg·L⁻¹ de COT, mediante reactivo Fenton, foto-Fenton y la combinación de ambos tratamientos. Trabajando en discontinuo y empleando 0.4 g·L⁻¹ y 4 g·L⁻¹ de FeSO₄ y H₂O₂, respectivamente, alcanzaron una conversión de COT del 26%, tras 30 minutos de reacción. Al aplicar radiación durante una hora de reacción más, se obtuvo una conversión final de COT del 87%. En los ensayos en continuo, obtuvieron un porcentaje de eliminación de COT del 94% para un tiempo de residencia hidráulico de 1,200 minutos (20 horas), mientras que para tiempos menores (60-120 minutos) la reducción de COT fue del 75%.

La composición de las aguas residuales procedentes de la **industria farmacéutica** depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de manufacturación utilizado. Se trata, por tanto, de efluentes con una gran variedad de compuestos e importantes fluctuaciones en su concentración.

Además, estos compuestos presentan una estructura química compleja siendo resistentes a la degradación biológica (Flaherty & Huang, 1994; Meriç et al., 2005; Bautista et al., 2008; Klavarioti et al., 2009). Los POA's en general son capaces de eliminar completamente los contaminantes procedentes de la industria farmacéutica, en particular, el proceso Fenton permite mineralizar una gran parte de estos compuestos, dando así lugar a efluentes con una menor toxicidad y más fácilmente biodegradables por un tratamiento biológico posterior.

En este sentido, Höfl et al. (1997) compararon la eficiencia de tres POA's ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV y Fenton) en la eliminación de compuestos orgánicos halogenados (AOX) y de la DQO de dos efluentes de la industria farmacéutica. La oxidación mediante reactivo Fenton resultó ser el tratamiento más efectivo para la eliminación de la DQO, sin embargo presentó una menor selectividad en la degradación de los AOX que la radiación UV.

1.7.2 Aguas procedentes de la industria del procesado del corcho

La principal fuente de contaminación en la industria del procesado del corcho proviene de la etapa de cocción del mismo. Los elevados volúmenes de aguas residuales de color oscuro producidos (400 Lt^{-1} de corcho) se caracterizan por contener polifenoles, 2,4,6-tricloroanisol y pentaclorofenol (Vilar et al., 2009), así como elevados valores de DQO y DBO, de unos intervalos en torno a $4.5\text{-}5.5 \text{ gL}^{-1}$, y $1.1\text{-}1.8 \text{ gL}^{-1}$ respectivamente. Los efluentes procedentes de la industria del corcho presentan una elevada toxicidad (Mendonça et al., 2007).

Debido a la complejidad de estos efluentes, algunos autores han combinado diferentes tecnologías para su tratamiento. En este sentido, Peres et al. (2004) compararon dos métodos para el tratamiento de las aguas residuales de la industria del corcho: coagulación-floculación y oxidación Fenton seguida de coagulación-floculación. Empleando $1,000 \text{ mgL}^{-1}$ de FeCl_3 y 0.5 M de H_2O_2 en la etapa de oxidación y ajustando el pH a 8.5 con CaO en la posterior etapa de coagulación-floculación, consiguieron reducir la DQO, polifenoles totales y compuestos aromáticos presentes en el efluente en un 74%,

99% y 98%, respectivamente, lo que supone una considerable mejoría en comparación con el empleo de la coagulación-floculación como único tratamiento.

Cañizares et al. (2007) compararon la eficacia de diferentes POA's (electrooxidación mediante un conductor de diamante (CDEO), ozonación y reactivo Fenton) en el tratamiento de aguas residuales de una planta de extracción de aceite de oliva en el sur de España. Se trataba de efluentes caracterizados por presentar una gran variedad de compuestos de tipo aromático y alifático cuyas características y componentes variaban en función del tipo de proceso de extracción empleado. Con la oxidación mediante reactivo Fenton de estos efluentes, consiguieron reducir la DQO inicial ($3,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en un 70%, mientras que aplicando un proceso de CDEO obtuvieron la conversión total de la DQO.

1.7.3 Aguas procedentes de la industria papelera

La industria papelera se caracteriza por generar grandes volúmenes de aguas residuales en los que se pueden llegar a identificar más de un centenar de compuestos diferentes generados en las diferentes etapas de fabricación del papel. Muchos de estos compuestos son naturales, extraídos de la madera (taninos, lignina, entre otros), sin embargo otros son xenobióticos, fenoles, dioxinas, furanos entre otros, provenientes en su mayoría de la fabricación y blanqueo de pastas celulósicas. Se trata de efluentes caracterizados por su elevada coloración y su alto contenido en materia orgánica, pudiendo alcanzar en algunos casos más de $10,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO (Bautista et al., 2008).

Catalkaya & Kargi (2007) comparó la efectividad de diferentes POA's (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, UV, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) en la reducción del color, COT y AOX de aguas residuales procedentes de la planta de tratamiento biológico de una industria papelera de Turquía. Estos efluentes presentaban $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO, $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT y $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AOX. Entre los tratamientos aplicados, el proceso Fenton resultó ser el más efectivo, consiguiéndose una reducción del 85% del color, 88% de COT y 89% de AOX en los primeros 30 minutos de reacción trabajando a pH 5 y con 50 mM de H_2O_2 y 2.5 mM de Fe^{2+} .



JUSTIFICACIÓN

2. JUSTIFICACIÓN

Actualmente uno de los principales problemas ambientales a nivel mundial es la escasez de fuentes de agua con la calidad adecuada para el consumo humano y la contaminación desmedida de las mismas. Es por ello que en el Estado de México, surgió en 1976 la Empresa para la Prevención y Control de la Contaminación del Agua (EPCCA) en la Zona de Toluca, Lerma y el Corredor Industrial que operó desde 1982 con el fin de combatir la contaminación de las aguas residuales generadas por el volumen de empresas existentes en el corredor industrial.

En 1996 se convierte en organismo público descentralizado. A partir de 1998 se crea una empresa de participación estatal mayoritaria denominada Reciclagua Sistema Ecológico de Regeneración de Aguas Residuales Industriales, S.A. de C.V. en la que las empresas usuarias de los servicios propusieron cooperar y aportar recursos para la integración de una empresa de participación estatal. La cual permite la continuidad de la prestación del servicio de prevención y control de la contaminación de las aguas residuales en la zona de Toluca, Lerma y el Corredor Industrial. Desde 2006, cambió su denominación a Reciclagua Ambiental, S.A. de C.V. Sin embargo, esta empresa sectorizada a la Secretaría de Medio Ambiente del Estado de México, no ha cumplido en ningún momento su objetivo de prevenir la contaminación. Ha sido hasta hoy un negocio entre la industria y el gobierno para permitir la descarga de contaminantes tóxicos al río Lerma. Se presume que este edificio es sustentable por usar paneles solares para su consumo de energía diaria, a pesar de este avance, está lejos de limpiar el ambiente alrededor de esta planta y más lejos aún de responder a las demandas de la población aledaña.

De 2003 a 2012 Conagua inspeccionó tres veces a la PTAR Reciclagua. En los reportes de estas visitas destaca que la planta no cuenta con un medidor para sus descargas al río Lerma. La necesidad de resolver este problema es inminente y ha conducido a los expertos a desarrollar diversas tecnologías para el tratamiento de aguas. El tratamiento de aguas residuales con la oxidación química tradicional es generalmente costosa por la demanda de reactivo y el control que el proceso exige. Por otra parte, los procesos biológicos utilizan el carbono como fuente de energía y los transforman en otros

intermediarios; estos procesos generalmente son más económicos pero son altamente sensibles, a cambios inesperados en la composición de las corrientes de alimentación y requieren grandes volúmenes de almacenamiento, debido a que los tiempos de residencia pueden ser de varios días, por lo que son adecuados sólo para cierto tipo de aplicaciones (Poyatos et al., 2009). Otros procesos como la electrocoagulación, radiólisis son más económicos, pero han mostrado poca eficiencia en la mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes como el fenol. Entre éstas, por su eficiencia, sobresale la ozonización y el uso de electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB).

En trabajos recientes se ha indicado que el uso combinado de procesos electroquímicos con electrodos de aluminio y hierro, y el ozono produce efectos sinérgicos que conduzcan a mejorar la calidad del agua. Sin embargo, el uso de electrodos de diamante dopado con boro (DDB) en combinación con ozono para el tratamiento de efluentes industriales de Reciclagua ha sido reportado sólo por García-Morales et. al. 2013, el uso de éstas tecnologías combinadas en la degradación del fenol aún no ha sido reportado, siendo que ésta molécula es utilizada como materia prima para un sinfín de procesos en diferentes industrias.

Por lo antes mencionado, este trabajo pretende demostrar la viabilidad del uso combinado de ambos tratamientos, maximizando la eficiencia de producción de radicales hidroxilo y consecuentemente la eficiencia de degradación de compuestos orgánicos, que para el caso de esta investigación es el fenol, así mismo determinar los mecanismos de los intermediarios de degradación de la solución acuosa del fenol.



HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3. HIPÓTESIS

El tratamiento electroquímico combinado empleando ozono (O_3) y Electroodos de Diamante Dopados con Boro (DDB), promoverá eficientemente la mineralización completa del Fenol disuelto en agua.

4. OBJETIVOS

4.1 General

Implementar un proceso electroquímico combinado de ozono (O_3) y electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB) para el tratamiento del fenol en una solución acuosa.

4.2 Específicos

- I. Degradar al fenol utilizando un proceso electroquímico combinado de ozono O_3 y electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB).
- II. Implementar la técnica analítica de Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC) para determinar concentraciones de fenol.
- III. Caracterizar antes y después del tratamiento la solución sintética de fenol, determinando DQO/COT y concentración de fenol por HPLC.
- IV. Evaluar la eficiencia de los tratamientos de ozono O_3 , electrodos de DDB y la combinación de O_3 / DDB.
- V. Identificar los subproductos de degradación del fenol presentes en agua residual mediante HPLC.
- VI. Determinar la toxicidad del agua residual después del tratamiento electroquímico mediante semillas de lechuga (*Lactuca sativa L.*)



METODOLOGÍA

5. METODOLOGÍA

5.1 Diagrama de Bloques

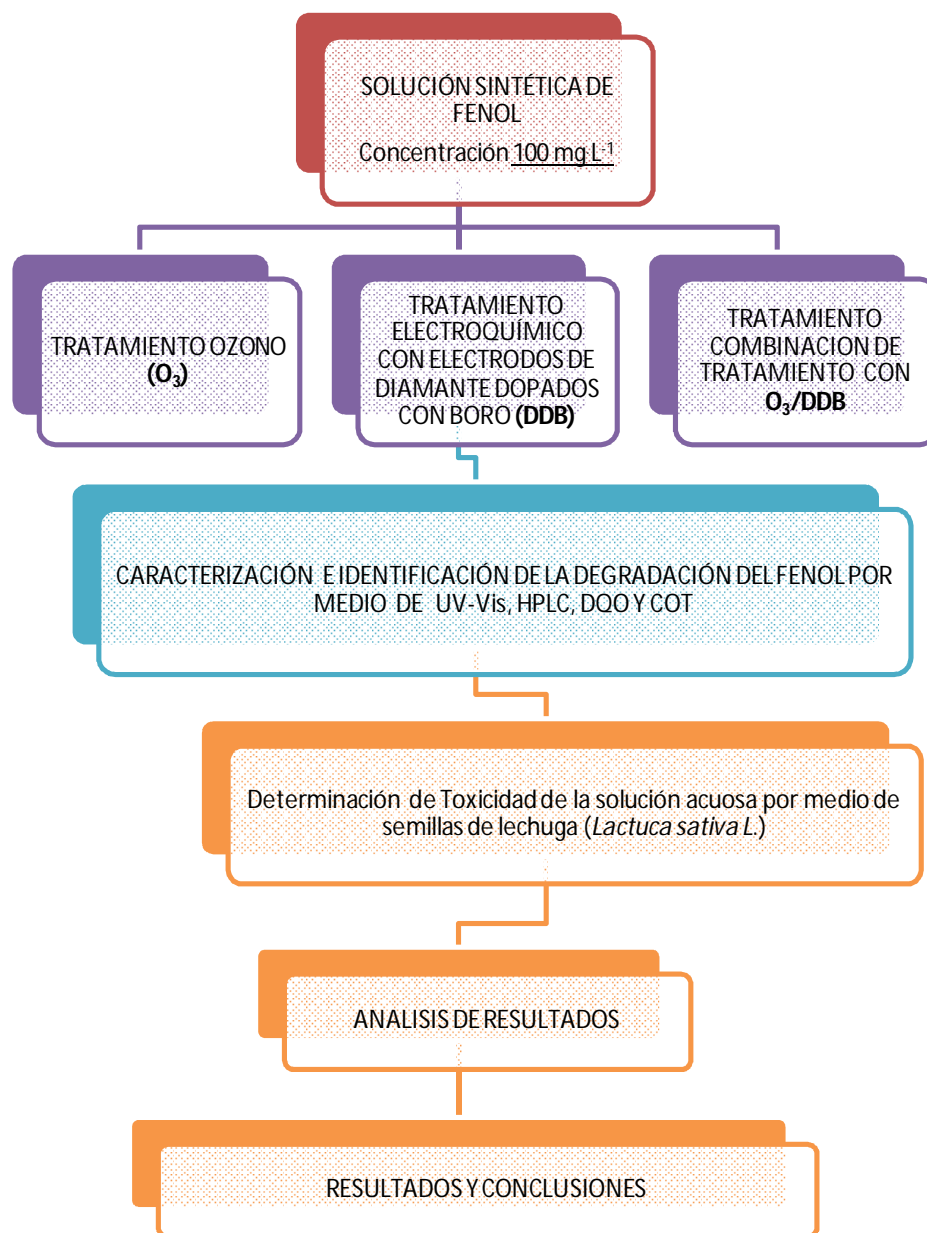


Figura 11. Diagrama de bloques en donde se muestra cada tratamiento para la oxidación del fenol.

5.2 Solución de fenol: Se preparó usando fenol Merck y agua deionizada a una concentración de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Luego se utilizaron partes alícuotas de 100 mL en 1000 mL de Na_2SO_4 0.1 M de solución con el fin de obtener una concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.3 Método de Ozonación en la remoción de fenol

La dosis de ozono se aplicó a un volumen de 1000 mL, con una concentración de ozono de la fase gaseosa será de $5 \pm 0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para la producción del ozono se utilizó un generador por descarga eléctrica (Pacific Ozone Technology Mod.) haciendo pasar aire seco con las siguientes condiciones de operación: presión de 9 psi y flujo de aire de 351 L/h (equivale a 13 SCFH en el equipo). El gas se introdujo por la parte inferior del reactor el cual pasó por un filtro poroso. La concentración del gas que entró y salió del reactor fué determinada directamente mediante el flujo de éste a un recipiente que contenga una solución de yoduro de potasio 0.1 M. La aplicación de ozono se llevó a cabo modificando el tiempo de reacción que fué de 0, 5, 10 y 20 hasta 120 minutos.

Se estableció el rango en el que se variaron la velocidad del líquido y gas sin que exista el colapso de la dispersión de burbujas, obteniendo una concentración máxima (de saturación) de ozono disuelto.

La caída de presión se midió colocando manómetros a la salida del reactor de burbujeo.

Dentro de los parámetros que se variaron fueron:

- **Tiempo:** 0, 5,10, 20 hasta 120 minutos
- **pH:** 3, 5,7, 9 y 12
- **Réplicas:** por triplicado

5.4 Método oxidación electroquímico con DDB

Este estudio se llevó a cabo en una celda de vidrio típica de dos electrodos, la capacidad del reactor de vidrio fué de 1000 mL, se utilizó un par de electrodos de DDB (METAKEM^{MR}) cada electrodo es de 20.0 cm por 2.5 cm con un área superficial de 50 cm^2 . Se estabilizó la superficie del electrodo para obtener resultados reproducibles, el electrodo de diamante fué pre-tratado por polarización anódica en Na_2SO_4 0.1M a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, durante

30 minutos. El medio fué de Na_2SO_4 0.1M como electrolito soporte, a una concentración final de fenol ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Se evaluó la densidad de corriente de 20, 40 y $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, este intervalo fue seleccionado de acuerdo a estudios previos sobre el comportamiento electroquímico del DDB en Na_2SO_4 (Michaud et. Al., 2003; Alves et. Al., 2004). Dentro de los parámetros que también se van variaron fueron:

- **Tiempo:** 0, 5,10, 20 hasta 120 minutos
- **pH:** 3, 5,7, 9 y 12
- **Réplicas:** por triplicado

5.5 Proceso combinado de Electrooxidación/Ozono

Los electrodos DDB fueron instalados en la celda electroquímica. El ozono fué introducido dentro de la celda que contenía el par de electrodos DDB; estos electrodos estuvieron colocados paralelamente con 1 cm de separación entre ambos electrodos. Cada electrodo mide 20.0 cm por 2.5 cm con un área superficial de 50 cm^2 . Cabe señalar que el área superficial total anódica será de (A_a) 200 cm^2 . Los experimentos se evaluaron con una densidad de corriente de $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y se determinaron COT, DQO y subproductos de degradación resultantes del proceso. En la figura 12 se muestra la celda electroquímica utilizada para la combinación de las técnicas, se realizaron por triplicado.

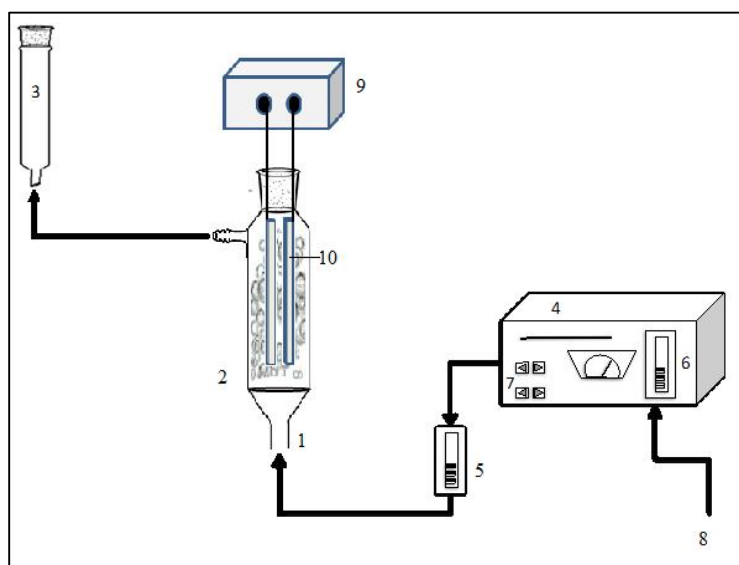


Figura 12. Esquema del aparato para la reacción de ozonización-BDD. 1) Reactor de vidrio columna a burbujas, 2) Vidrio poroso (difusor de gas), 3) Destructor de Ozono catalítico Modelo No. d41202, 4) Generador de Ozono, 5) Medidor de flujo, 6) Entrada de aire, 7) Salida de Ozono, 8) Secado de aire, 9) Fuente de alimentación y 10) Electrodos de diamante dopado con boro (BDD). Elaboración propia.

5.6 Método Espectrofotométrico UV-Vis para la determinación del fenol

El método para determinar fenol está basado en su reacción con 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio, formando compuestos de color amarillo intenso a rojo, y midiendo la absorbancia directa en un espectrofotómetro UV/Vis a una longitud de onda de 510 nm.

Se preparó 100 mL de una disolución patrón de fenol con una concentración de 500 mg·L⁻¹, de acuerdo a las siguientes cantidades:

FENOL (g)	0.05
Aforar con agua dionizada (mL):	100

Posteriormente se prepararon las disoluciones de trabajo utilizando la solución patrón. En la siguiente tabla se indican las cantidades exactas para preparar siete disoluciones de 10 ml cada una, pero con diferentes concentraciones de fenol.

Tabla 7. Disoluciones de trabajo de fenol

Nº DISOLUCIÓN DE TRABAJO	CONCENTRACIÓN DE FENOL (ppm)	VOLUMEN DISOLUCIÓN PATRÓN (mL)	AFORAR CON AGUA al volumen (mL):
1	0	0	10
2	0.5	0.01	10
3	1	0.02	10
4	2	0.04	10
5	3	0.06	10
6	4	0.08	10
7	5	0.1	10

Se prepararon las disoluciones de los aditivos.

1. 10 ml de una disolución 0.5 M de amoníaco concentrado (NH₃).

NH₄OH AL 28.82 % DE NH₃ (mL)	0.6786
AFORAR CON AGUA a volumen (mL):	10

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

4 - AMINOANTIPIRINA (g)	0.2
AGUA a volumen (mL)	10

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

K₃Fe(CN)₆ (g)	0.8
AGUA a volumen (mL)	10

Se agregaron a las siete disoluciones de fenol los aditivos en solución que se indican en la siguiente tabla:

Tabla 8. Cantidades de aditivos en solución agregadas a las disoluciones de fenol

CONCENTRACIÓN DE FENOL (ppm)	DISOLUCIÓN DE NH₃ (mL)	DISOLUCIÓN DE 4 – AMINOANTIPIRINA (mL)⁽¹⁾	DISOLUCIÓN DE K₃Fe(CN)₆ (mL)⁽²⁾
0	0.25	0.1	0.1
0.5	0.25	0.1	0.1
1	0.25	0.1	0.1
2	0.25	0.1	0.1
3	0.25	0.1	0.1
4	0.25	0.1	0.1
5	0.25	0.1	0.1

⁽¹⁾ Después de adicionar mezclar bien y agregar K₃Fe(CN)₆.

⁽²⁾ Mezclar perfectamente la disolución con los tres aditivos.

Después de 15 min de haber concluido la preparación de las disoluciones, se midieron sus absorbancias a 510 nm y se realizó una curva de calibración. Realizaron por triplicado para verificar la confiabilidad de los datos obtenidos.

5.7 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno se midió mediante el método DQO HACH (HACH, Loveland, Colorado, EEUU). La oxidación tuvo lugar en un tubo de digestión que contiene una mezcla oxidante de reacción compuesta por Dicromato de potasio, ácido sulfúrico, sulfato de plata y sulfato de mercurio. La sal de plata actuó como catalizador de la oxidación de los compuestos orgánicos, y el sulfato de mercurio evitó las interferencias producidas por material y métodos de los cloruros. Se introdujeron dos mililitros de la muestra a analizar en el tubo de digestión. A continuación, se mantuvieron dos horas a 150 °C. Posteriormente, el tubo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se midió el valor de la DQO directamente en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25. Las pruebas se realizaron por triplicado para verificar la confiabilidad de los datos obtenidos.

5.8 Carbono Orgánico Total (COT)

El carbono total se midió mediante un analizador TOC-L Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer (Shimadzu Corporation). La medida se basó en la combustión completa de la muestra con una corriente de oxígeno puro. La combustión se produjo a 680 °C en un horno que contiene un catalizador de platino soportado en alúmina. Se realizaron por triplicado para verificar la confiabilidad de los datos obtenidos.

5.9 Método de cromatografía líquida (HPLC) para la determinación de ácidos carboxílicos subproductos del fenol

La determinación de los ácidos carboxílicos producidos durante la oxidación del fenol se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución, utilizando un equipo HPLC, Waters 1515, equipado con un detector Dual Absorbancia λ . El volumen de inyección fue de 20 μ L con una tasa de flujo de fase móvil de 0.6 mL \cdot min⁻¹. La fase móvil fue una mezcla de agua-acetonitrilo-ácido fosfórico en (v:v) 89.9:10:0.1. La separación y detección de los compuestos se consiguió mediante una columna Eclipse XDB C-18 (Agilent), tamaño de partícula 5 μ m, diámetro interno de 4.6 mm y 150 mm de longitud, se trabajó a la longitud de onda de 210 nm. El software utilizado para el análisis de datos fue Breeze 2.

5.10 Método cromatografía líquida (HPLC) para la determinación de subproductos aromáticos del fenol

La cuantificación del fenol y la determinación de los subproductos aromáticos producidos durante la oxidación del fenol se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución, utilizando un equipo HPLC, Waters 1515, equipado con un detector Dual Absorbancia λ . El volumen de inyección fue de 20 μ L con una tasa de flujo de fase móvil de 1 mL \cdot min⁻¹. La fase móvil fue una mezcla de metanol-agua en (v:v) 80:20 y 5 mM de H₂SO₄. La separación y detección de los compuestos se consiguió mediante una columna Ascentis[®] Express C-18 (Supelco), longitud de 3 cm, diámetro interno de 4.6 mm y con longitud de onda de 280 nm. El software utilizado para el análisis de datos fue Breeze 2.

5.11 Bioensayo con semillas de lechuga (*Lactuca sativa*).

El bioensayo de toxicidad con semillas de lechuga es una prueba estática de toxicidad aguda (120 h) en la que se pueden evaluar los efectos fitotóxicos en el desarrollo de la plántula durante los primeros días de crecimiento.

Se tomaron muestras en cada tiempo de muestreo de la solución de fenol, agua destilada como control. El procedimiento para la prueba de toxicidad fue la siguiente, se tomaron 20 semillas de tamaño similar, forma y color; se distribuyeron uniformemente sobre papel Whatman No. 3 impregnándolo con 4 mL de la muestra dentro de una caja de Petri, se incubaron en oscuridad a $22 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 5 días. Después del periodo de incubación, se midieron y registraron el promedio de longitud de las raíces por cada concentración de la muestra.

Utilizando un vernier calibrado, se midieron cuidadosamente la longitud de la radícula y del hipocotilo de cada una de las plántulas, correspondientes a cada concentración del compuesto tóxico o dilución de muestra y a los controles. La medida de elongación de la radícula se considera desde el nudo (región más engrosada de transición entre la radícula y el hipocotilo) hasta el ápice radicular. La medida de elongación del hipocotilo se considera desde el nudo hasta el sitio de inserción de los dos cotiledones. Como puntos finales para la evaluación de los efectos fitotóxicos, se determina la inhibición de la elongación de la radícula y del hipocotilo (figura 13).

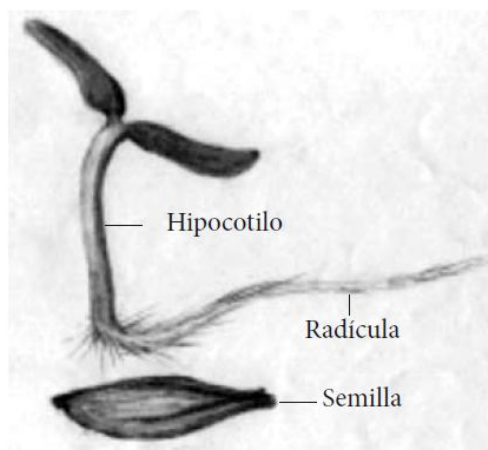


Figura. 13. Elongación de la raíz e hipocotilo de la semilla de lechuga (Lallana, 2008).

Se realizaron los siguientes cálculos:

- Promedio y desviación estándar de la elongación de la radícula y del hipocotilo de las plántulas de cada repetición, realizaron por triplicado
- Porcentaje de inhibición del crecimiento de la radícula y del hipocotilo con el promedio de elongación para cada dilución respecto del promedio de elongación del control negativo
- Porcentaje de inhibición en la germinación

Aceptabilidad de resultados: germinación > 90%

Germinación 5 mm de longitud



RESULTADOS

6. RESULTADOS

6.1 Carta de envío

De: **ees.wr.0.2cc446.14eea911@eesmail.elsevier.com** en nombre de **Water Research**
(wr-eo@elsevier.com)

Enviado:miércoles, 22 de octubre de 2014 05:00:01 p.m.

Para: deampi@hotmail.com

Re: ENHANCEMENT OF ELECTRO-OXIDATION BY OZONE ADDITION: DEGRADATION OF PHENOL
by DEYSI AMADO PIÑA; GABRIELA ROA MORALES, Ph.D; REYNA NATIVIDAD RANGEL, Ph.D; PATRICIA BALDERAS HERNANDEZ; RUBI ROMERO, Ph.D; EDUARDO MARTIN DEL CAMPO, Ph.D; CARLOS BARRERA DIAZ, Ph.D
Research Paper

Dear Prof. AMADO PIÑA,

Your submission entitled "ENHANCEMENT OF ELECTRO-OXIDATION BY OZONE ADDITION: DEGRADATION OF PHENOL" has been received by Water Research. Its category is Research Paper; if this is not correct, please let us know.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to <http://ees.elsevier.com/wr/> as Author.

Your manuscript will receive a reference number as soon as possible.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Water Research

ENHANCEMENT OF ELECTRO-OXIDATION BY OZONE ADDITION: DEGRADATION OF PHENOL

Deysi Amado Piña¹, Gabriela Roa-Morales^{1*}, Patricia Balderas¹, Rubí Romero¹,
Eduardo Martín del Campo¹, Carlos Barrera Díaz¹, Reyna Natividad¹.

¹ Universidad Autónoma del Estado de México, UAEMex, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco, km 14.5, C.P. 50200, Toluca, México, e-mail: groom@uaemex.mx*

Abstract

The degradation of phenol was studied under three chemical environments, ozonation, electro-oxidation, and a coupled ozone-electro-oxidation process. The parent compound concentration was established by UV-Vis spectrophotometry while the by-products were identified by HPLC. This allowed to propose a mechanism of phenol oxidation during the coupled process. This coupled process was found to practically mineralize all phenol (TOC removal = 99.8%) under pH 7 and at a current density of 60 mA·cm⁻². Furthermore, it was found that the coupled process is practically twice faster than the electro-oxidation process alone to achieve a high degree of mineralization. In this sense, it was concluded that ozone alone only partially mineralizes the phenol molecule and mainly leads to the formation of aliphatic compounds.

Highlights

This coupled process was found to practically mineralize all phenol to 60 min.

This coupled process ozone-BDD does not produce sludge, thus this is a clean technology and environmental friendly.

The coupled system ozone-BDD coupled process is faster and more effective than either process alone.

The system configuration is quite simple and easy to operate.

Keywords: Ozone; BDD; AOPs; O₃-BDD coupled process; chemical oxygen demand (COD)

1. Introduction

An important fraction of the waste generated by the chemical industry and other related activities, is in the form of aqueous effluent. In many cases this effluent contains organic compounds in a concentration too low to be profitably recovered but high enough to constitute a major source of pollution. The organic chemicals that can pollute the water are oil, gasoline, plastics, pesticides, solvents and detergents, among many other water-soluble and water-insoluble chemicals that threaten human health and damage aquatic life. Some of these substances found even in small amounts, can cause kidney disorders, birth defects and various cancers. Many of these compounds are poorly biodegradable and refractory, so the conventional biological treatment is not feasible. This is the case of phenolic

compounds, which are used in a variety of industries such as the production of resins, nylon, plasticizers, antioxidants, oil additives, drugs, pesticides, dyes, explosives, disinfectants, so on (García-Morales et al., 2013) (Yang et al., 2009)(Abaci et al., 2005). These effluents are especially harmful, because they have an impact on microorganisms of the traditional biological treatment plants of water, affecting their performance (Ma et al., 2009). Due to its toxicity and poor biodegradability and resistance to common microorganisms treating wastewater containing phenol becomes a major reason for the environment protection. Over time, it has been reported the characteristics and applications of the most important conventional technologies developed for the treatment of a variety of pollutants including phenol, such as physicochemical and chemical methods, advanced oxidation processes (AOP's), microbiological and enzymatic treatments decomposition (Forgacs et al., 2004)(Forgacs et al., 2004)(Robinson et al., 2001)(Gutiérrez and Crespi, 1999)(Oliver J. Hao, Hyunook Kim, 2000)(Mona M. Naim, 2002)(dos Santos et al., 2007).

Advanced Oxidation Processes (AOP's) have become promising methods for the treatment of refractory and highly toxic compounds. The treatment of wastewater by AOP's with high concentrations of organic compounds has become relatively simple, easy to control, with high oxidation degree and compatibility with the environment et al., 2008)(Qiongfang Zhuo, et al., 2011)(Wei et al., 2011)(Wei et al., 2011). Ozonation and electrochemical methods can be found among these AOP's.

Ozonation is not exclusive for water purification, as it has numerous applications for wastewater treatment, it improves its biodegradability making it easier to conventional biological treatments. Applications of ozone in wastewater treatment can be grouped into three categories, as a disinfectant or biocide, oxidizing classic to remove organic pollutants, and pre-or post-treatment agents to help in other unit operations such as coagulation, flocculation or sedimentation (Zhu et al., 2009). Properties that confer the electronic configuration of ozone are interesting and unique. Due to this ozone has a different type of reactions in water, forming free radicals. These free radicals propagate through mechanisms of elementary steps to produce hydroxyl radicals, which are extremely reactive with any organic species and some inorganic species in water. For this reason, these reactions of ozone in water can be classified as direct or indirect. In the direct reactions the molecule of ozone reacts with chemical species in the matrix; while indirect reactions are performed indirectly with hydroxyl radicals formed by the decomposition of ozone by direct reactions with the compounds present in the water (Beltrán-Heredia, 2004). Albeit its degradation efficiency, ozone is integrated with other processes (O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, O_3/UV , O_3/H_2O_2) mainly due to its inability to fully mineralize several organic compounds.

In the electrochemical oxidation processes, pollutants can be mineralized by hydroxyl radicals (HO^\bullet) produced at the anode surface (Elaoud et al., 2011). However, the wide application of electrochemical oxidation technology in the industry has disadvantages such as the electrodes short life, low efficiency and high cost of the anode. This is the reason why a wide variety of materials such as graphite electrode (Elaoud et al., 2011), platinum (Chen et al., 2010), IrO_2 (Vlyssides et al., 2000), RuO_2 (Chatzisyneon et al., 2010), SnO_2 (Tran et al., 2009), PbO_2 (Fengping Hu, 2010) and boron-doped diamond (DDB) (Samet et

al., 2010) have been investigated. Among all materials electrodes PbO_2 and BDD electrodes are more attractive because of its high oxygen overpotential (Elaoud et al., 2011). Currently, the anodic oxidation using boron-doped electrodes diamond (BDD) has received special attention (Song et al., 2010)(Panizza et al., 2008). In this context, previous research (Bernal-Martínez et al., 2010)(Bernal-Martínez et al., 2010) indicates important results when electrochemical oxidation using boron-doped diamond is coupled with ozone. Because of this, it is worth exploring the efficiency of this coupled process on the degradation of refractory compounds like phenol. This is the aim of this paper. Furthermore, a mechanism for such a degradation is proposed here in.

2. Methods and materials

2.1 Phenol Solution. Phenol solution was prepared using Phenol (Merck 99.5%) and deionized water at a concentration of $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Then aliquots of 100 mL were used in 1000 ml of Na_2SO_4 0.1M (Sigma-Aldrich 99 %) solution in order to obtain a concentration of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2. Ozonation. The ozonation experiments were conducted in the up-flow glass bubble column reactor depicted in figure 1 although without the electrodes and power supply. Ozone was supplied by a Pacific Ozone Technology generator. A gas mixture ozone/air was continuously fed through a gas diffuser to the reactor with a $0.05 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ flow rate. The ozone concentration in this stream was $5\pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The gas diffuser (0.2 mm pore size) was placed at the bottom of the reactor. The excess of ozone in the outlet gas was decomposed by an ozone destructor. The solution degraded by this technique was 0.9 L of a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ phenol solution. This was prepared in deionized water. Samples were taken at specific time intervals to be analyzed by UV-Vis spectrophotometry, COD, TOC, HPLC. All the experiments were carried out at room temperature ($20^\circ\text{C} \pm 2$), pH was adjusted at 7.0 with analytical grade sulfuric acid and sodium hydroxide.

2.3 Electro-oxidation. This process was conducted in the experimental set up depicted in figure 1 without the ozone generator though. The reactor-electrochemical cell contains a pair of BDD electrodes (BDD film supported on a niobium substrate). Each electrode was 20.0 cm by 2.5 cm with a surface area of 50 cm^2 . The treated reaction volume was 0.90 L. In this case the solution to be treated was prepared by adding 100 ml of a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ phenol solution to 1000 ml of Na_2SO_4 0.1M solution in order to obtain a final phenol concentration of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A direct-current power source supplied the system with 1.0, 2.0 and 3.0 A corresponding to current densities of 20, 40, and $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. All the experiments were carried out at room temperature ($20^\circ\text{C} \pm 2$). The effect of pH was investigated at 3.0, 7.0, 9.0 and 12.0, with sulfuric acid ACS reagent (J. T. Backer 96.9 %) and sodium hydroxide ACS pellets (Sigma-Aldrich 97%) at a current density of $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.4 *O₃-electrochemical coupled process (O₃-BDD)*. For the combined system the pair of BDD electrodes from the electrooxidation reactor were installed in the ozonation reactor as shown in Fig. 1. A direct-current power source supplied the system with 3.0 A that corresponds to a current density of 60 mA·cm⁻². All the experiments were carried out at room temperature (20°C ±2), pH was adjusted at 7.0 with analytical grade sulfuric acid and sodium hydroxide. Treated samples were taken at the same intervals than with the individual treatments and equally analyzed.

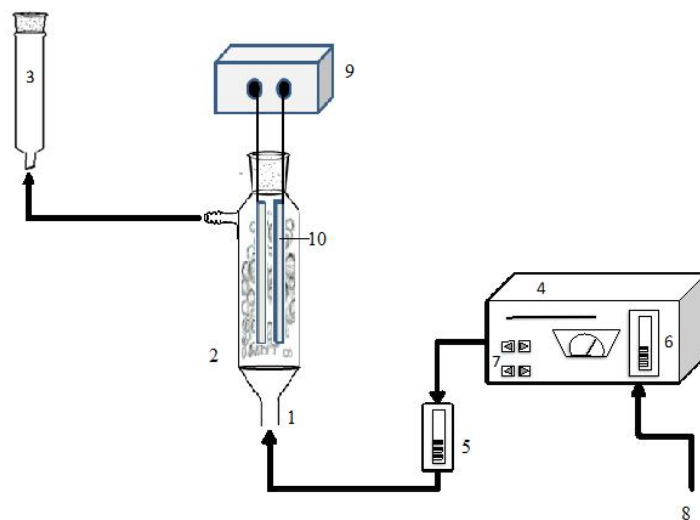


Figure 1. Schematic apparatus for the ozonation-BDD reaction. 1) Up-flow glass bubble reactor, 2) Porous glass (gas diffuser), 3) Heated catalytic ozone destruct Model No. d41202, 4) Ozone generator, 5) Flow meter, 6) Dry air inlet, 7) Ozone output, 8) Air dryer, 9) Power supply and 10) boron-doped diamond (BDD) electrodes.

2.5 *Chemical Analysis*. The phenol concentration was determined by UV/Vis spectrophotometry technique according to (García-Morales et al., 2013), in aqueous solution and the method of 4-aminoantipyrine (Sigma Aldrich reagent grade) in the presence of potassium ferrocyanide (Baker 99.8%), forming compounds of intense red-yellow color, and measuring the direct absorbance, using a PerkinElmer Model Lambda 25 UV/Vis spectrophotometer. Samples absorbance was scanned from 200 to 900 nm, and a maximum absorbance at 270 y 510 nm was observed respectively. The samples were scanned in a quartz cell with 1 cm optical path. In order to establish the mineralization degree of phenol, Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Organic Carbon (TOC) of samples was determined by means of the American Public Health Association (APHA) standard procedures (Trujillo, 2014), by using a Hach DR 5000 and TOC-L Shimadzu Total Organic Carbon analyzer for COD and TOC, respectively.

The control of phenol decomposition as well as the intermediates and final products identification was performed by high performance liquid chromatography (HPLC), (Waters) equipped with a UV-Vis detector series Waters 2487 Dual λ , using Waters 1515 Isocratic Pump. Data analysis was performed using Breeze 2 software. Separation was isocratically achieved at 25 °C.

For the identification of carboxylic acids by HPLC, the mobile phase consisted of water: acetonitrile: phosphoric acid (89.9:10:0.1v/v) and was pumped at a flow rate of 0.6 mL·min⁻¹. The injection volume was 20 µL. The identification wavelength was set at 210 nm. A reverse phase column was employed (Eclipse ® XDB C-18, 15.0 cm in length and 4.6 mm in diameter, Agilent).

To separate and identify the aromatic compounds by HPLC, the mobile phase consisted of methanol-water (80:20v/v and 5 mM of H₂SO₄) and was pumped at a flow rate of 1.0 mL·min⁻¹. The injection volume was 20 µL. The quantification wavelength was set at 280 nm. The employed column was Ascentis® Express C-18 (Supelco), 3.0 cm in length and 4.6 mm in diameter.

3. Results and discussion

3.1. Electrooxidation treatment

The influence of current density on the treatment efficiency of the electrochemical system was studied at 20, 40 and 60 mA·cm⁻². Figure 2 shows that the phenol removal percentage increases with electrolysis time and the removal rate increased with the applied current density. After 120 min of electrolysis, the phenol degradation efficiency reached 81%, 93% and 98% with current densities of 20, 40 and 60 mA·cm⁻², respectively. It can also be observed that the decay of phenol concentration exhibited an exponential behavior with all the applied currents.

During the electrolysis, the anodes favor the electrogeneration of hydroxyl radicals. These are adsorbed at the electrode surface and are the product of water oxidation. In an acid or neutral medium, the hydroxyl radicals are directly generated at the anode and are the intermediary products in the direct oxidation of water that occurs according to reaction 1 (APHA, 1995),



Concomitantly to water oxidation, the generation of hydrogen peroxide is expected to occur by the oxygen reduction at the cathode by means of reaction 2. Thus, phenol may be oxidized simultaneously by hydroxyl radicals produced at the anode, by the H₂O₂ produced at the cathode.

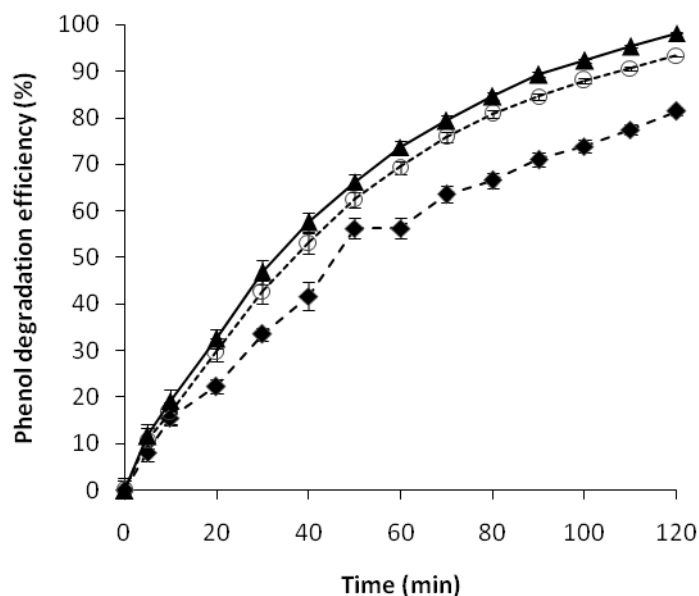


Figure2. Effect of current density (▲) $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (○) $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (◆) $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ on the phenol removal efficiency in the electrochemical system

The COD and TOC reduction (%) as function of electrooxidation treatment time of the solution of phenol ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) when applying $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ is shown in Figure 3. After 120 min of treatment, a COD reduction of 97.7% and 92.1% TOC removal was reached. This indicates that the electrolysis not only degrades the phenol molecule but also mineralizes it. This is expected to occur by the oxidant radicals generated on the BDD electrode surfaces by means of reactions 1-3. The trend of the COD and TOC plots also suggest that the oxidant radical concentration is constant during the electrolytic treatment.

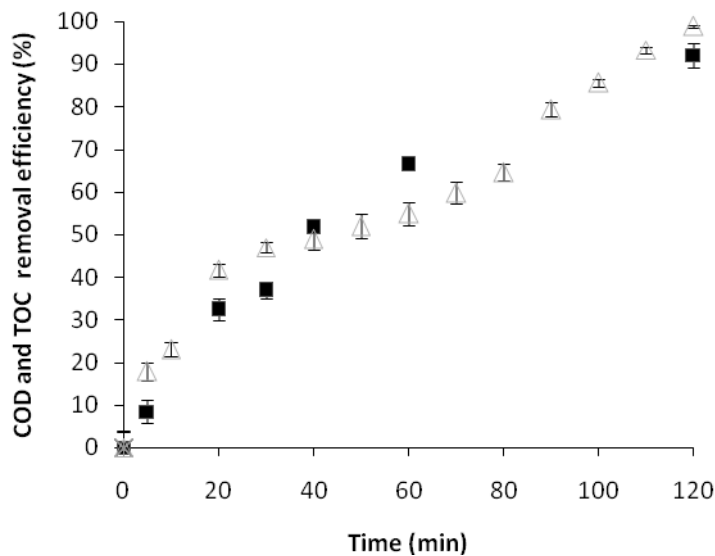


Figure 3. COD (Δ) and TOC (\blacksquare) removal as a function of electrooxidation treatment time with current density at $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3.2. Ozonation treatment

During the ozonation treatment of the phenol solution, both COD and TOC were monitored with time. As shown in Figure 4, the maximum COD reduction was 63.3% and the TOC removal was of 39.7% after 120 min of treatment time.

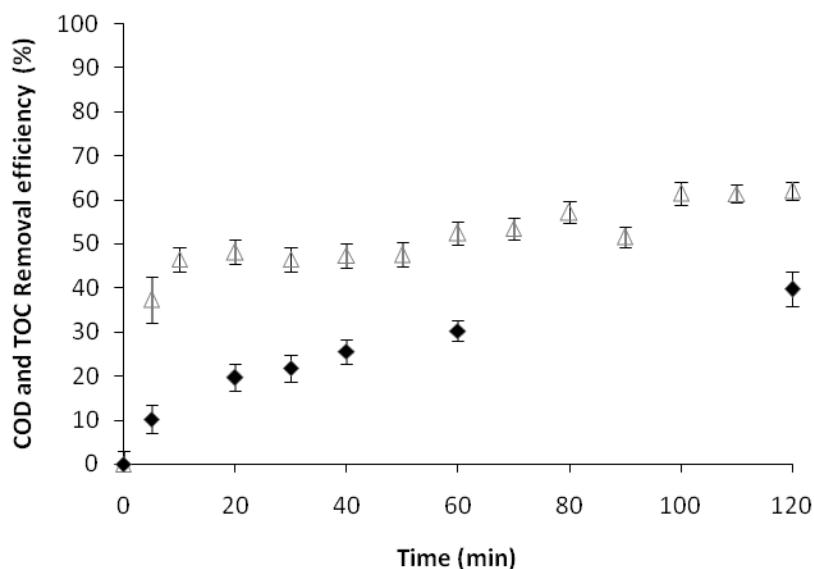
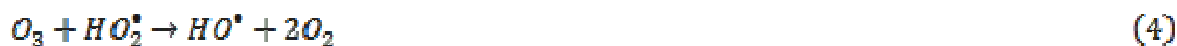


Figure 4. COD (Δ) and TOC (\blacklozenge) removal as a function of ozonation ($5\pm 0.5 \text{ mgL}^{-1}$) treatment time.

The results plotted in figure 4 suggest that the degradation and mineralization of phenol is only partial. It is well known that oxidation by ozone can be either direct or indirect. The direct route is when the ozone molecule E_0 (2.07V) reacts and oxidizes the organic molecule. The indirect oxidation (reactions 3-7) is when oxidant radicals like (HO^\bullet) E_0 (2.8 V) and (HO_2^\bullet) are produced during the reaction between ozone and water (Beltrán-Heredia, 2004). Once produced, these radicals oxidize the organic molecule. The prevalence of direct or indirect ozonation is mainly a function of pH. The results shown in figure 4 suggest that the direct oxidation is the one prevailing in this system since ozone alone has more limited oxidant power than the hydroxyl radical. Moreover, by analyzing figures 7 and 9, it can be concluded that ozone favors the phenol degradation into aliphatic compounds and that these are not being further degraded by ozone.





3.3. Synergy of electrooxidation- O_3 process

Figure 5 shows the UV absorption spectra of the phenol solution after 120 minutes of various treatments. The UV absorption spectrum of the untreated phenol solution is also included for reference purposes. It can be observed that the spectrum of the initial Ph solution exhibits a defined absorption band around 270 nm. During electrolysis, these absorbance bands continuously and simultaneously decreased and they disappeared after about 2 h of treatment. It can be inferred that the aromatic ring of phenol was opened during the electrolysis.

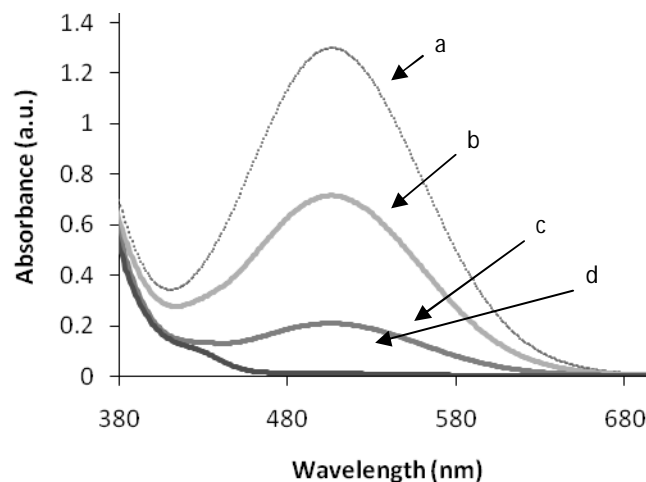


Figure 5. UV-Vis spectra of phenol solutions treated by a) No treatment, b) Ozone, c) Electrochemical method (BDD) and d) ozone-BDD coupled process. The parameters of the coupled treatment were $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $5\pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of ozone, treatment time 60 min.

As shown in Table 1, the coupled process reduces and practically eliminates the organic pollutant (Phenol). The levels of COD and TOC are effectively reduced without any addition of chemical reagents. The coupled process also increases the efficiency of the organic removal by reducing the treatment time. Thus the two processes act synergistically in the coupled process. The reduction in the values of some physicochemical parameters of the phenol solution treated is shown in Table 1.

Table 1 shows the TOC as a function of treatment type. Among the three tested treatments, it can be observed that ozone is not as effective as electro-oxidation and as the coupled process. It can also be observed that although the electro-oxidation leads to practically the total mineralization of phenol after 120 minutes, this does not occur as fast as in the coupled process. Actually, the coupled process is around twice faster than the electro-

oxidation treatment alone. The maximum TOC reduction of 39.7% and 92.1% occurs at 120 min, for ozone and electrooxidation BDD electrodes, respectively. And the maximum TOC reduction with the coupled treatment was 98.5% and occurs after 60 min and 99.8 % after 120 min.

Table 1 also shows the effect of COD reduction. The maximum COD reduction of 98.0% occurs at 60 min and 99.0 % at 120 min for O₃-BDD coupled process.

Table 1. Effect of treatment type on total organic carbon TOC and COD

Total Organic Carbon Analysis	TC mg·L ⁻¹	TOC	IC	COD
Phenol[Co=100 mg·L ⁻¹]	85.97	82.28	3.69	76.73
Ozone (120 min)	51.94	49.59	2.35	28.15
BDD (120min)	13.78	6.53	7.25	1.78
O ₃ -BDD(60min)	3.72	1.27	2.45	1.52
O ₃ -BDD(120min)	2.75	0.14	2.61	0.78

Previous research (Beltrán-Heredia, 2004) indicates that the oxidation of organic compound with concomitant oxygen evolution assumes that both organic oxidation and oxygen evolution take place on a BDD anode surface via intermediation of hydroxyl radicals, generated from the reaction with water shown in equations (7) and (8),



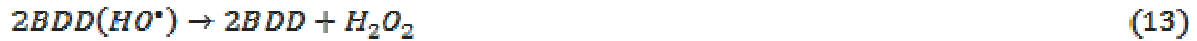
Equation (8) is in competition with the side reaction of hydroxyl radical conversion to O₂ without any participation of the anode surface as indicated in equation (9)



The ozone contribution can be attributed to the electrophilic nature of the direct attack by O₃ molecules (equation 11) and the indirect attack via OH[•] radicals in the ozonation process (equation 12) (Xiuping Zhu, Meiping Tong, Shaoyuan Shi, 2008),



As has been previously reported (Guinea et al., 2009), besides the substrate elimination, the high oxidation power of BDD allows the concurrent formation of several side products: hydrogen peroxide, peroxodisulphate, ozone oxidizing compounds. Hydrogen peroxide comes from the recombination of the hydroxyl radical (equation 13) while, peroxodisulphate is formed by the oxidation of sulphate (equation 14) and ozone is generated from water oxidation (equation 15) (Hamza et al., 2009).



The radical $SO_4^{\bullet-}$ is formed by the reaction between the peroxodisulphate with the electrons generated in the semiconductor, (equation 16) (Guinea et al., 2009).



This radical is a better oxidant than persulphate and oxygen ($E_0 = 2.6V$) and can trap the generated electrons (equation 17),



And also generates hydroxyl radicals (equation 18) upon reaction with water.



The most prominent application for BDD anodes exploits the destructive performance including disinfection, detoxification and wastewater treatment: At intermediate potentials a direct, simple electron transfer occurs, whereas the formation of hydroxyl radicals at highly positive potentials leads to a complete mineralization of aromatic and aliphatic compounds via complex oxidation sequences. Fig. 6 shows a simplified mode of action for the BDD anode and cathode as proposed formation of oxidizing radicals.

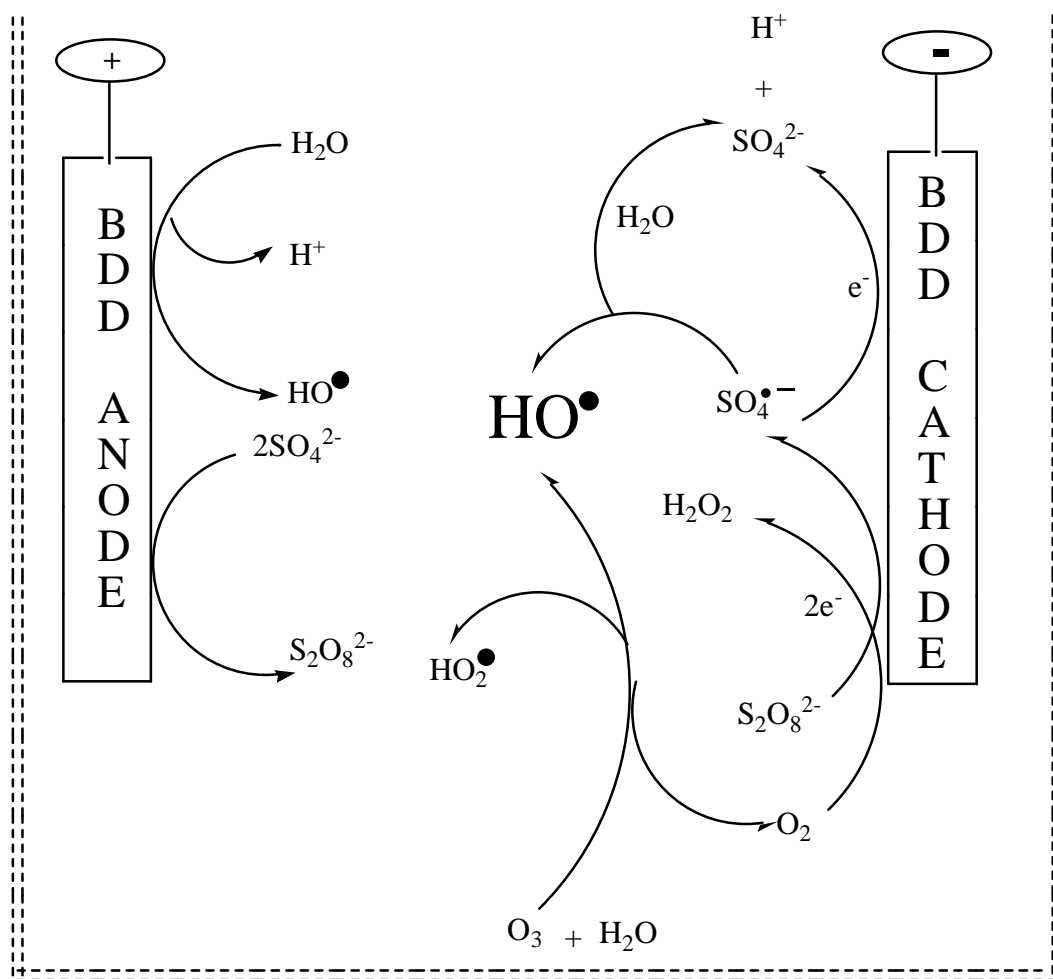


Figure 6. Proposed simplified mode of action for BDD electrodes and ozone in the coupled process O₃-BDD allows the concurrent formation of several side products.

3.4. Proposed mechanism for phenol degradation

HPLC analysis of electrolyzed solution allowed the identification of different aromatics and carboxylic acids produced as intermediates during the mineralization of phenol. All the identified compounds were unequivocally identified by comparing the retention time of the standard compounds. Figures 7 and 9 depict the HPLC chromatograms of phenol degradation with time when using BDD electrodes, ozonation and O₃-BDD coupled process.

During the degradation of phenol in the O₃-BDD coupled process, the hydroxyl radicals are expected to be added onto the benzene ring at ortho-position, para-position and meta-position and this leads to the formation of catechol and hydroquinone. The catechol and hydroquinone are likely further converted to benzoquinone (figure 8). This is in

concordance with previous studies (Melián et al., 2013)(Yang et al., 2009) related with the mechanism of phenol degradation.

It can be seen that the main aromatic by products contained catechol, hydroquinone, benzoquinone and the aliphatic by-products contained maleic, fumaric, formic and oxalic acids, were detected (figure 10). It is worth noticing that the catechol and hydroquinone, increased in the first 10 min and then began to decrease till complete removal at 120 min (figure 8). It can also be noted that the organic acids (maleic, fumaric, formic and oxalic acids) reached a maximum concentration at 10 min (figure 10). When the electrolytic decomposition of phenol lasted for 120 min, the aromatic intermediate species were not detected by the HPLC, and the remained intermediates were mainly oxalic acid.

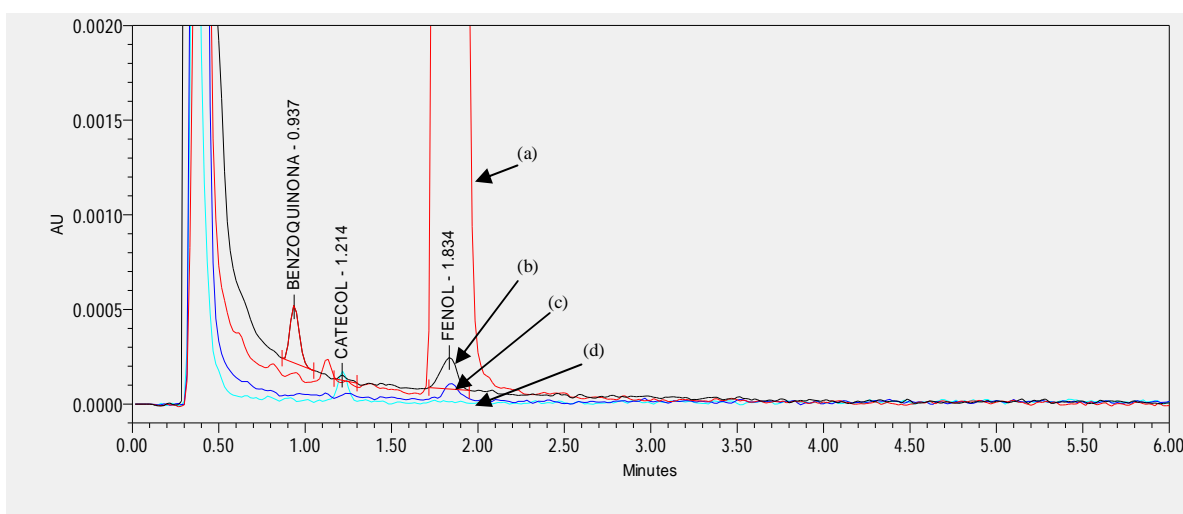


Figure 7. HPLC chromatograms of phenol degradation at 120 min shows aromatic by products. (a) No treatment, (b) ozone, (c) BDD electrodes and (d) O₃-BDD coupled process

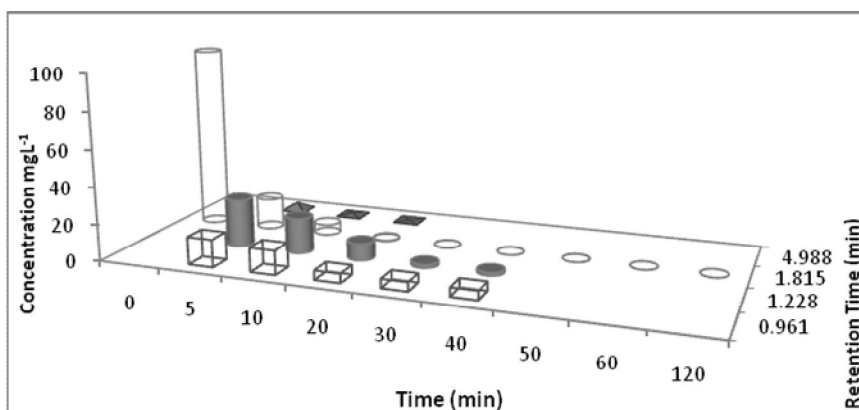


Figure 8. Aromatic by-products obtained during the phenol oxidation in a O₃-BDD coupled process: Retention Time for Benzoquinone (0.961 min), Catechol (1.228 min), Phenol (1.815 min) and Hydroquinone (4.988 min).

Then the benzoquinone was degraded to various carboxylic acids such as oxalic acid, succinic acid, maleic acid, formic acid and fumaric acid, and these carboxylic acids were finally oxidized into carbon dioxide and water as shown in figure 11.

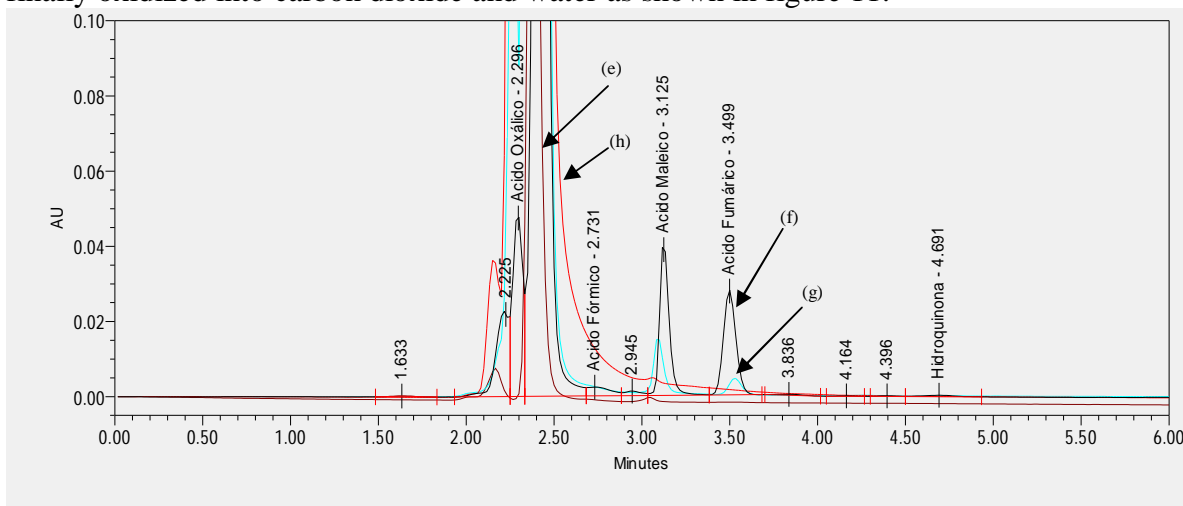


Figure 9. HPLC chromatograms of phenol degradation after 120 min (e) No treatment, (f) ozone, (g) BDD electrodes and (h) O₃-BDD coupled process

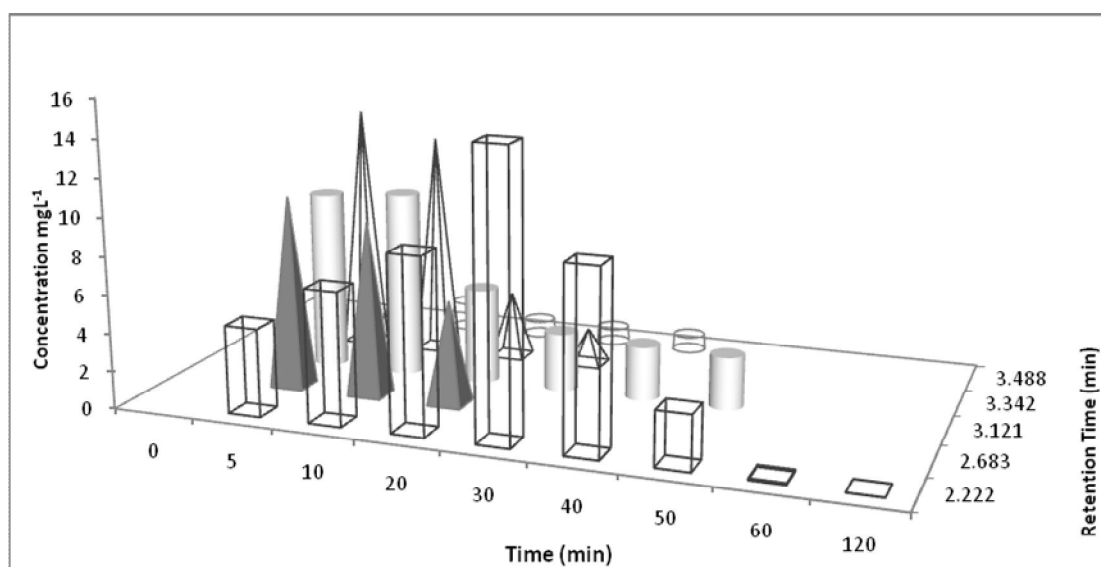


Figure10. Aliphatic by-products of the phenol oxidation in a O₃-BDD coupled process: Retention Time for Oxalic acid (2.222 min), Formic acid (2.683 min), Maleic acid (3.121 min), Succinic acid (3.342 min) and Fumaric acid (3.488 min).

This is because the aromatic intermediate species all were converted to aliphatic acids which were further converted to carbon dioxide and water. These results are agreement with the results reported by (Iniesta, 2001) and (Yang et al., 2009).

Given the above described identifications and evolution of aromatic and aliphatic reaction intermediates, a degradation pathway for phenol mineralization by O₃-BDD coupled process is proposed in figure 11.

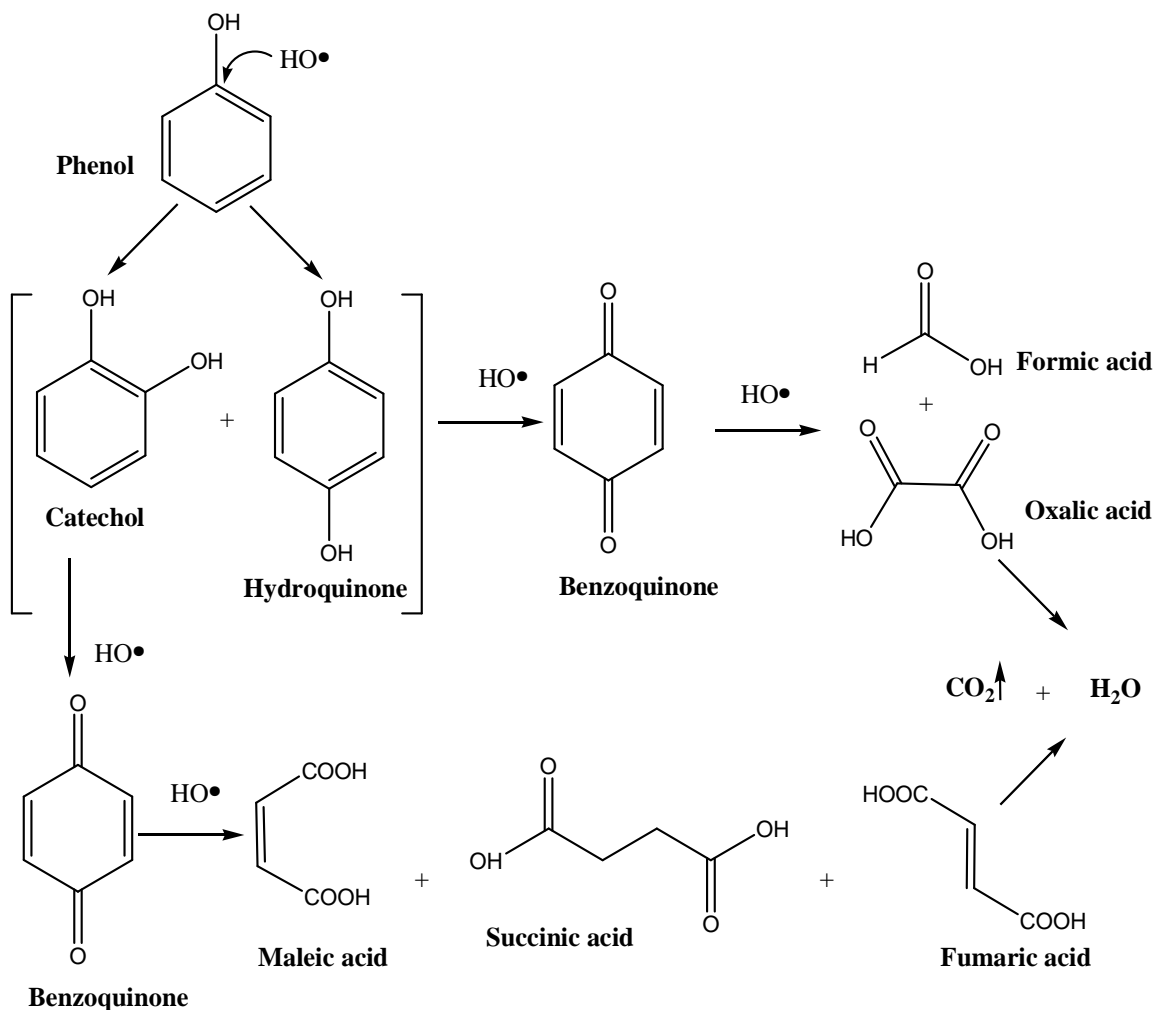


Figure 11. Proposed phenol degradation pathway in a O₃-BDD coupled process.

4. Conclusions

The combination of electrooxidation and ozonation processes results in a synergy that greatly enhances the rate and extent of removal of phenol mineralization. Electrooxidation alone reduces the COD to less than 97.7% and TOC 92.1%. It requires, however, a relatively long time. On the other hand, ozonation alone only reduces COD to 63.3% and TOC to 39.7% at also relatively long treatment times. When the coupled electrooxidation-ozonation process is used, a maximum COD reduction of 98.0% and 98.5% of TOC occurs after half of the others treatments times. The conditions at which the highest COD and TOC

removals can be achieved are pH 7.0 ± 0.05 , with $5 \pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of ozone concentration, and $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ of current density, temperature of $20^\circ\text{C} \pm 0.05$. From HPLC analysis, the degradation products were established and a degradation pathway of phenol during O_3 -BDD coupled process was proposed.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the support given by the Joint Center for Research in Sustainable Chemistry, UAEMex-UNAM. Financial support from CONACYT through project 168305 and scholarship 276534 is greatly appreciated.

References

- Abaci, S., Tamer, U., Pekmez, K., Yildiz, A., 2005. Performance of different crystal structures of PbO_2 on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* 240, 112–119. doi:10.1016/j.apsusc.2004.06.021
- Association, A.P.H., 1995. APHA, AWWA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th edit. ed. Washington DC.
- B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo and Ch. Comninellis, 2003. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150, D79–D83.
- Bernal-Martínez, L. a., Barrera-Díaz, C., Solís-Morelos, C., Natividad, R., 2010. Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 165, 71–77. doi:10.1016/j.cej.2010.08.062
- Brillas, E., Martí, C.A., 2009. Applied Catalysis B : Environmental Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods : A general review 87, 105–145. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.017
- Chatzisyneon, E., Fierro, S., Karafyllis, I., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., Katsaounis, A., 2010. Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO_2 electrode: Experimental studies. *Catal. Today* 151, 185–189. doi:10.1016/j.cattod.2010.02.076
- Chen, J.-L., Chiou, G.-C., Wu, C.-C., 2010. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes. *Desalination* 264, 92–96. doi:10.1016/j.desal.2010.07.009
- Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier, J.B., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.* 98, 2369–85. doi:10.1016/j.biortech.2006.11.013
- Elaoud, S.C., Panizza, M., Cerisola, G., Mhiri, T., 2011. Electrochemical degradation of sinapinic acid on a BDD anode. *Desalination* 272, 148–153. doi:10.1016/j.desal.2011.01.011
- Fengping Hu, X.C. and W.C., 2010. Pulse Electro-codeposition of $\text{Ti} / \text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_4$ – CNT Electrode for Phenol Oxidation. *Electrochem. Solid-State Lett.* 13, F20–F23.
- Forgacs, E., Cserháti, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30, 953–71. doi:10.1016/j.envint.2004.02.001

- García-Morales, M. a., Roa-Morales, G., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Rodrigo, M. a., 2013. Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment. *Electrochem. commun.* 27, 34–37. doi:10.1016/j.elecom.2012.10.028
- Guinea, E., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Arias, C., Cabot, P.-L., Brillas, E., 2009. Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a boron-doped diamond electrode. *Appl. Catal. B Environ.* 89, 459–468. doi:10.1016/j.apcatb.2009.01.004
- Gutiérrez, M.C., Crespi, M., 1999. A review of electrochemical treatments for colour elimination. *Color. Technol.* 115, 342–345. doi:10.1111/j.1478-4408.1999.tb00323.x
- Hamza, M., Abdelhedi, R., Brillas, E., Sirés, I., 2009. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. *J. Electroanal. Chem.* 627, 41–50. doi:10.1016/j.jelechem.2008.12.017
- Iniesta, J., 2001. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta* 46, 3573–3578. doi:10.1016/S0013-4686(01)00630-2
- Jesús Beltrán de Heredia, J.R.D. and R.L., 2004. Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 407–412.
- Ma, H., Zhang, X., Ma, Q., Wang, B., 2009. Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater. *J. Hazard. Mater.* 165, 475–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.012
- Melián, E.P., Díaz, O.G., Rodríguez, J.M.D., Araña, J., Peña, J.P., 2013. Adsorption and photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in TiO₂ suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone. *Appl. Catal. A Gen.* 455, 227–233. doi:10.1016/j.apcata.2013.02.007
- Mona M. Naim, Y.M.E.A., 2002. Removal and recovery of dyestuffs from dyeing wastewaters. *Sep. Purif. Rev.* 31, 171–228.
- Oliver J. Hao, Hyunook Kim, P.-C.C., 2000. Decolorization of Wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, 449–505.
- Panizza, M., Brillas, E., Comninellis, C., 2008. Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment 18, 139–153.
- Qiongfang Zhuo, Shubo Deng, Bo Yang, Jun Huang, G.Y., 2011. Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluorooctanoate Using a Ti/SnO₂-Sb-Bi Anode. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2973–2979.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative 77, 247–255.
- Samet, Y., Agengui, L., Abdelhédi, R., 2010. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 650, 152–158. doi:10.1016/j.jelechem.2010.08.008
- Song, S., Zhan, L., He, Z., Lin, L., Tu, J., Zhang, Z., Chen, J., Xu, L., 2010. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *J. Hazard. Mater.* 175, 614–21. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.051

- Tran, L.-H., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F., 2009. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *J. Hazard. Mater.* 164, 1118–29. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.012
- Trujillo, G.C.D., 2014. Plackett-Burman Factorial Design for the Optimization of a Spectrophotometric Flow Injection Method for Phenol Determination in Tap and Bottled Water Using 4-Aminoantipyrine 58, 99–105.
- Vlyssides, A., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P., Zorpas, A., 2000. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Manag.* 20, 569–574. doi:10.1016/S0956-053X(00)00028-3
- Wei, J., Feng, Y., Sun, X., Liu, J., Zhu, L., 2011. Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides. *J. Hazard. Mater.* 189, 84–91. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.02.002
- Wu, Z., Zhou, M., 2001. Partial Degradation of Phenol by Advanced Electrochemical Oxidation Process. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2698–2703. doi:10.1021/es001652q
- Xiuping Zhu, Meiping Tong, Shaoyuan Shi, H.Z. and J.N., 2008. Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4914–4920.
- Yang, X., Zou, R., Huo, F., Cai, D., Xiao, D., 2009. Preparation and characterization of Ti/SnO(2)-Sb(2)O(3)-Nb(2)O(5)/PbO(2) thin film as electrode material for the degradation of phenol. *J. Hazard. Mater.* 164, 367–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.010
- Zhu, X., Ni, J., Lai, P., 2009. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes. *Water Res.* 43, 4347–55. doi:10.1016/j.watres.2009.06.030



DISCUSIÓN GENERAL

7. DISCUSIÓN GENERAL

Este apartado recoge los resultados y la discusión de los experimentos realizados para el estudio de la degradación de fenol mediante sistemas de oxidación avanzada de tipo electrooxidación y ozono. Se estudió la influencia de diferentes variables de operación en el proceso y sus efectos sobre la degradación y mineralización del fenol, así como sobre la toxicidad se recogen en este apartado. Cabe destacar el hecho de que muchos de los experimentos aquí presentados se llevaron a cabo por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

A partir de una concentración inicial de fenol en solución [$C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$] se obtuvieron valores de concentración de carbono total (CT) de $85.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, carbono inorgánico (CI) de $3.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, carbono orgánico total (COT) de $82.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y una demanda química de oxígeno (DQO) de $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, estos datos representan los valores iniciales de la solución sin tratamiento.

Sin embargo al aplicar el tratamiento con ozono, éste redujo por sí sólo el 63.3% DQO y COT a 39.7% en un tiempo de 120 minutos de reacción, siendo las condiciones del tratamiento, pH de 7.0 ± 0.05 , con $5 \pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración de ozono y temperatura de $20 \pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para el caso del tratamiento de electro-oxidación éste reduce la DQO a menos de 97.7% y 92.1% de COT. Se requiere, sin embargo, de un tiempo relativamente largo de 120 minutos aproximante para alcanzar los niveles antes emncionados.

Por otro lado cuando se utiliza el proceso de electrooxidación - ozonación acoplado, se observa un efecto sinérgico que redujo la DQO a 98.0% y 98.5% de COT a la mitad del tiempo de los tratamientos individuales. Las condiciones en las se obtuvieron las más altas remociones de DQO y COT se pueden lograr son un pH de 7.0 ± 0.05 , con $5 \pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración de ozono y $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ de densidad de corriente, temperatura de $20^\circ\text{C} \pm 0.05$.

A partir de análisis mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) se lograron obtener las concentraciones de cada subproducto de degradación en diferentes tiempos de tratamiento logrando establecer el mecanismo de degradación del fenol (Ver anexos, figura A5 y A6 representan los std de ácidos carboxílicos y compuestos aromáticos resultados de la degradación del fenol).

La combinación de los procesos de electro-oxidación y ozonación resultaron en una sinergia que mejora en gran medida la velocidad y la remoción del fenol hasta lograr altos niveles de mineralización del mismo.

Los resultados de los bioensayos con semillas de lechuga (*Lactuca sativa L.*), muestran que el tratamiento combinado electro-oxidación y ozono, el agua tratada es viable para la germinación de las semillas de lechuga, sin embargo, el uso de un solo tipo de bioensayo no descarta la posibilidad de que el agua tratada es o no tóxica, ya que se tendrían que analizar con otros bioensayos con una especie acuática y una terrestre para asegurar la nula toxicidad (ver anexos, figura A7, A8 y A9, muestran los porcentajes de germinación de las plántulas, tanto de la radícula como del hipocotilo para cada tratamiento, ozono, electro-oxidación y electro-oxidación y ozono combinados, respectivamente).

Los resultados del porcentaje de germinación de la plántula para el tratamiento con ozono a 120 minutos, el porcentaje de germinación fue nula para la radícula como para el hipocotilo. Sin embargo, para el caso de la electro-oxidación, el agua tratada al final del tratamiento a 120 minutos, existe una germinación del 90% para el caso del hipocotilo y de 50% para la radícula. Por último, para el tratamiento combinado a 120 minutos, se logra casi el 100% de germinación tanto para la radícula como para el hipocotilo de la plántula de la semilla de lechuga, logrando así contribuir a dicha investigación para corroborar que efectivamente el agua tratada no contiene algún subproducto de degradación tóxico para esta especie.



CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

- I. En esta investigación utilizamos al Fenol como molécula modelo, puesto que es un compuesto reactivante que es muy utilizado en un sin fin de industrias como materia prima para diversos procesos, se llevó a cabo un proceso electroquímico combinado de ozono O_3 y electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB), logrando mineralizarlo casi completamente el compuesto orgánico en términos de DQO y COT.
- II. Así mismo se logró la implementación de la técnica analítica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) para determinar concentraciones de fenol así como sus subproductos de degradación, sin embargo se considerarían mejoras en la técnica analítica como es la resolución de los picos en los cromatogramas de las muestras.
- III. Se caracterizó la solución sintética de fenol, determinando DQO, COT y concentración de fenol por HPLC logrando obtener muy buenas eficiencias en las tres técnicas.
- IV. Por último no se puede concluir que el agua tratada al final del tratamiento combinado es o no tóxica porque se tendrían que aplicar otros bioensayos con una especie acuática y una terrestre.



ANEXOS

9. ANEXOS

Tabla A1. Resultados de las curvas de calibración de la reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio de acuerdo a la NMX-AA-050-SCFI-2001.

ABSORBANCIA	Longitud de onda a 510 nm				
PPM	Primera	Segunda	Tercera	\bar{x}	σ
0	0.00015	0.00027	0.00027	0.00023	0.00007
0.5	0.06776	0.07541	0.0692	0.07079	0.00407
1	0.14192	0.17216	0.13879	0.15096	0.01843
2	0.28053	0.30683	0.28185	0.28974	0.01482
3	0.42849	0.46768	0.42736	0.44118	0.02296
4	0.56926	0.60175	0.58489	0.58530	0.01625
5	0.71377	0.76209	0.7322	0.73602	0.02439

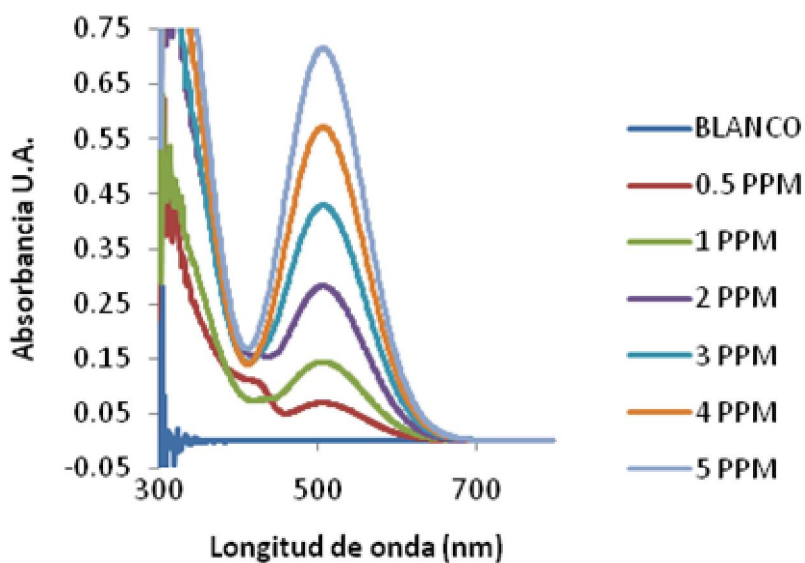


Figura A1. Espectros de absorción UV-Vis de la reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio

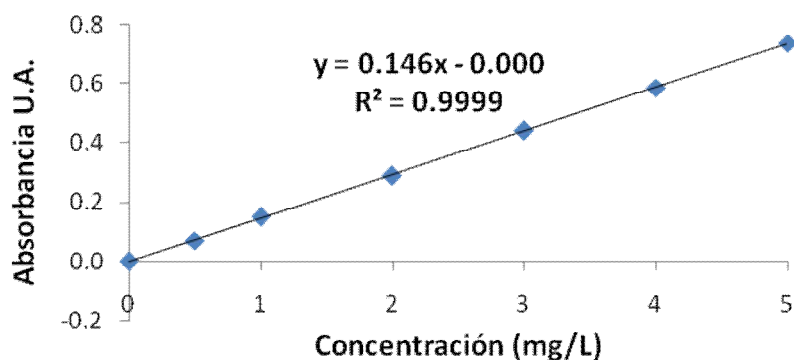


Figura A2. Curva de calibración de la reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio

Curvas de Calibración por UV-Vis de fenol en solución acuosa.

Tabla A2. Tabla de resultados de la curva de fenol en solución acuosa

CONCENTRACION ppm	PRIMERA	SEGUNDA	TERCERA	\bar{x}	σ
	ABSORBANCIA U.A.				
0	0.00021	0.00013	0.00091	0.00042	0.00043
0.5	0.00786	0.00743	0.00485	0.00671	0.00163
1	0.01738	0.01622	0.0131	0.01557	0.00221
2.5	0.04098	0.04236	0.0354	0.03958	0.00369
5	0.08053	0.0845	0.06719	0.07741	0.00907
10	0.16631	0.17255	0.14306	0.16064	0.01554
20	0.33178	0.34607	0.30248	0.32678	0.02222
40	0.66933	0.69253	0.61499	0.65895	0.03980
60	0.98678	1.03649	0.93879	0.98735	0.04885
80	1.3195	1.37461	1.24132	1.31181	0.06698
100	1.63873	1.70765	1.55579	1.63406	0.07604

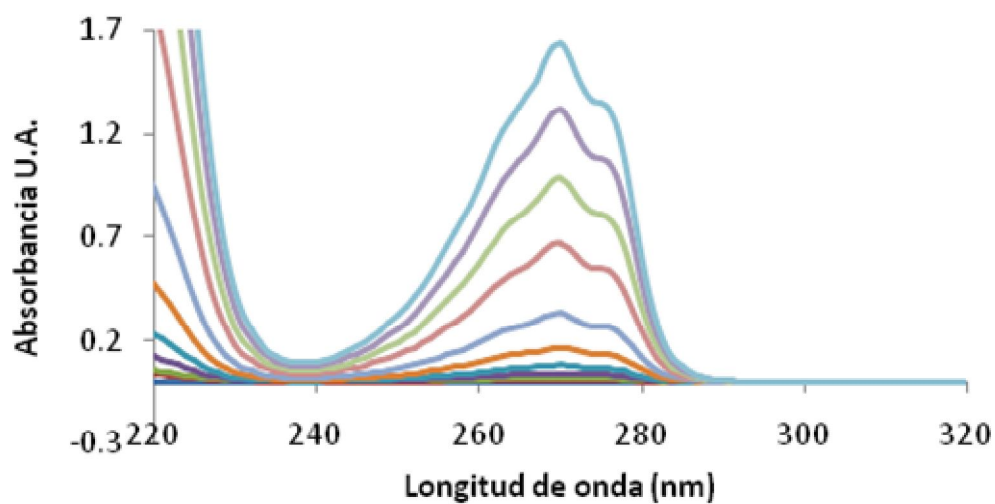


Figura A3. Espectros de absorción UV-Vis de la curva de fenol a 270 nm.

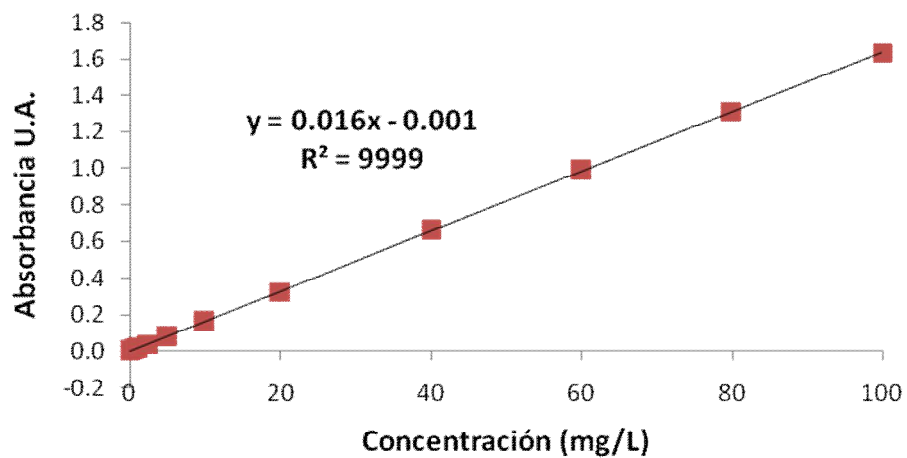


Figura A4. Curva de Calibración del fenol en solución acuosa

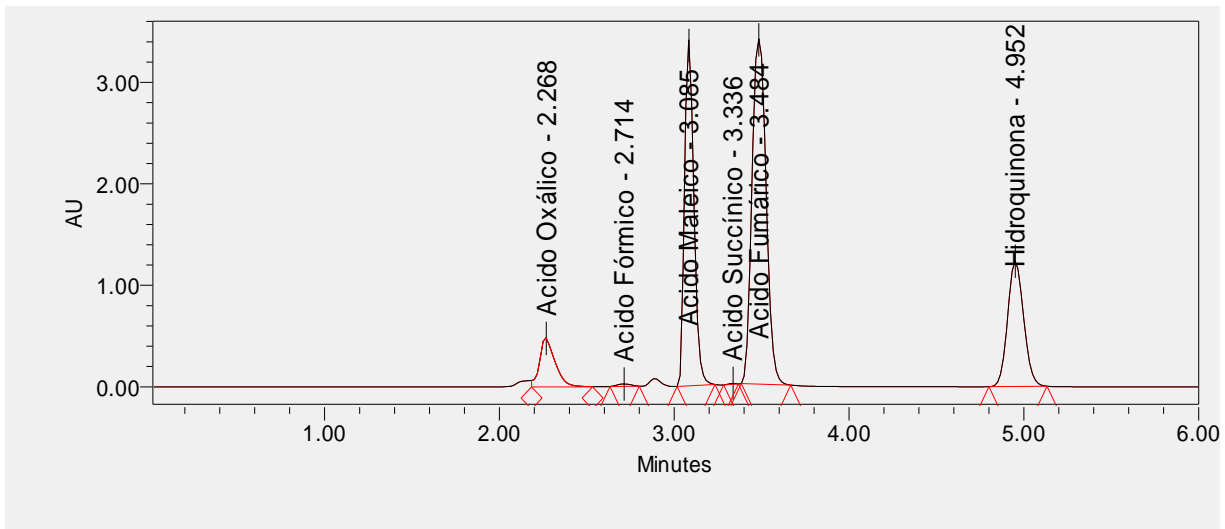


Figura A5. Cromatogramas HPLC de los STD de ácidos carboxílicos

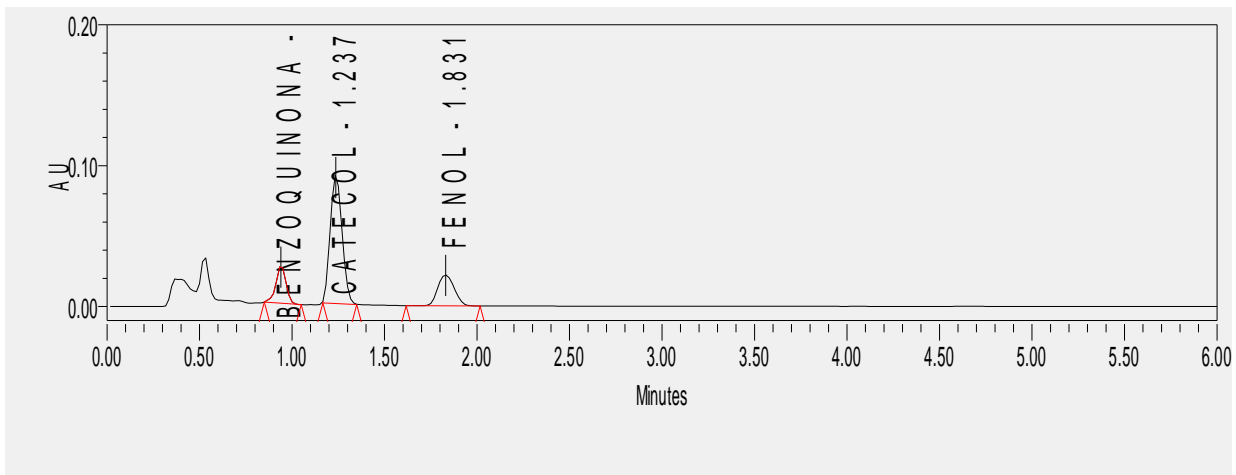


Figura A6. Cromatogramas HPLC de los STD de compuestos aromáticos

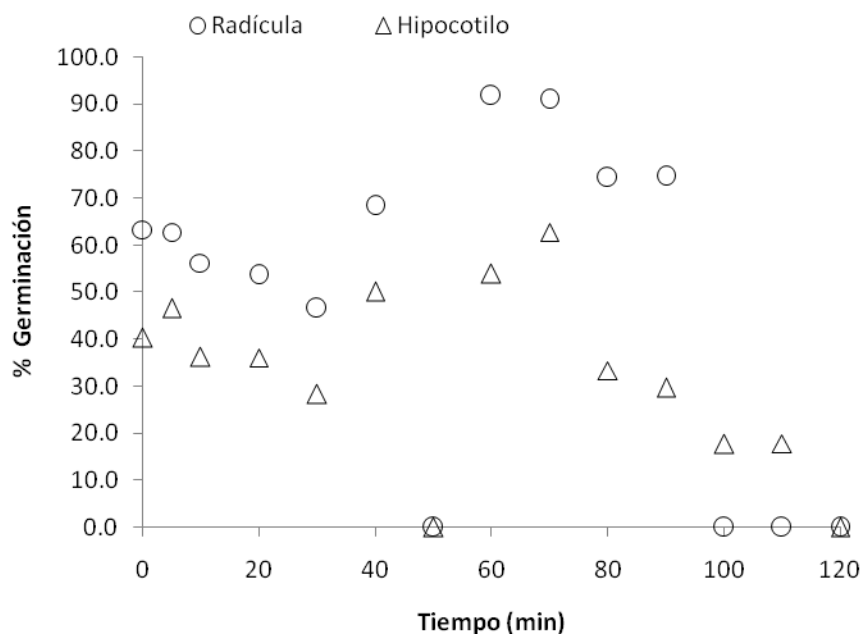


Figura A7. Porcentaje de germinación de la radícula e hipocotilo en la semilla de lechuga con el tratamiento con ozono

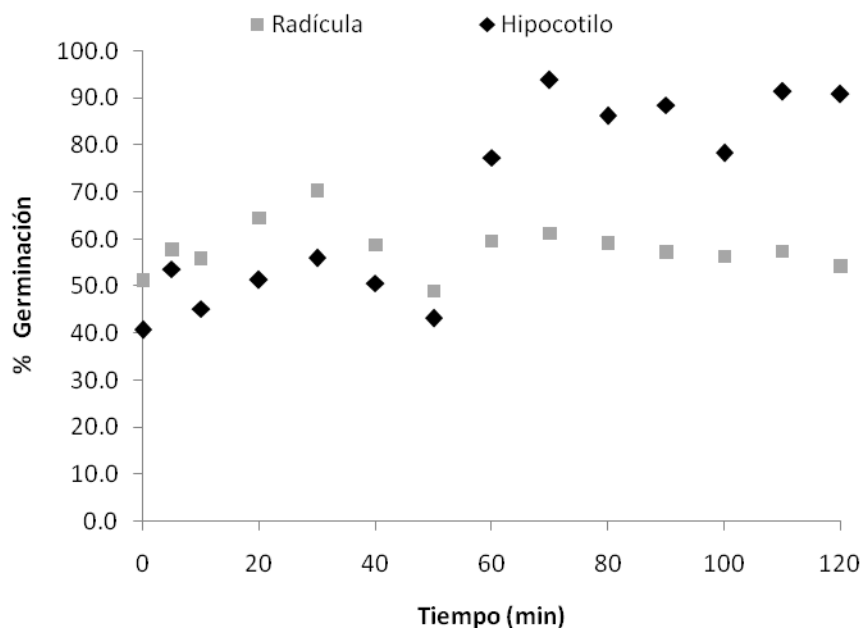


Figura A8. Porcentaje de germinación de la radícula e hipocotilo en la semilla de lechuga con el tratamiento electrooxidación utilizando electrodos DDB

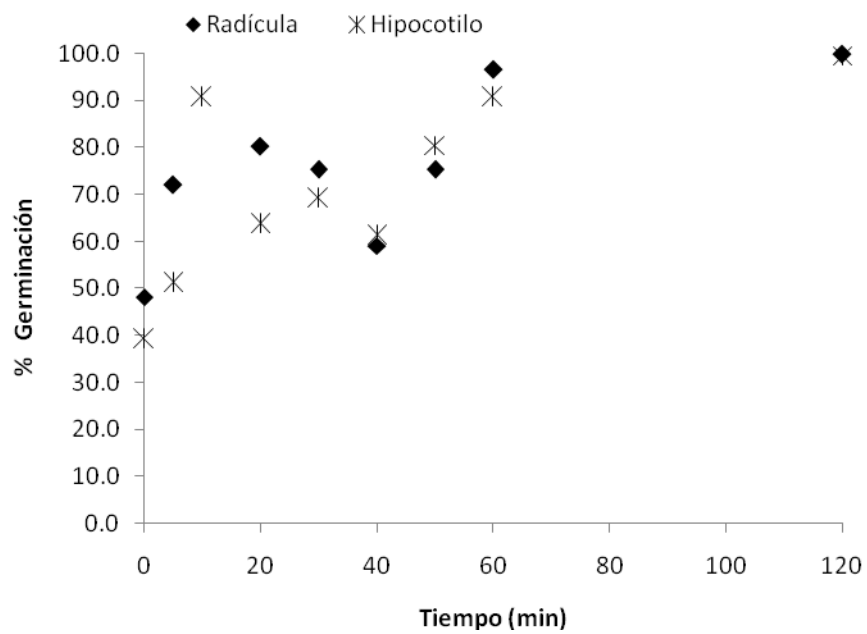


Figura A9. Porcentaje de germinación de la radícula e hipocotilo en la semilla de lechuga con el tratamiento combinado ozono-electrooxidación con electrodos DDB

A close-up photograph of several green leaves, likely from a plant, with numerous small, clear water droplets scattered across their surfaces. The leaves are layered, with some in the foreground and others in the background, creating a sense of depth. The lighting is soft, highlighting the texture of the leaves and the glistening of the water droplets.

REFERENCIAS

10. REFERENCIAS

- ✚ Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J.F. (2002) Tratamiento físico- químico de aguas residuales: coagulación/floculación. Universidad de Murcia, Servicio de publicaciones, Murcia. Ahmad, A. L., Sumathi, S., Hameed, B. H. (2005) Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. Chem. Eng. J. 108(1-2), 179-185.
- ✚ Ahmad, A. L., Sumathi, S., Hameed, B. H. (2005) Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. Chem. Eng. J. 108(1-2), 179-185.
- ✚ ATSDR, A. for T.S. and D.R., 2008. Public health statement. Phenol. pp. CAS # 108-95-2.
- ✚ Babel, S. and Kurniawan, T. A. (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazard. Mater. 97(1-3), 219-243.
- ✚ Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photoelectro- Fenton processes. Chem. Eng. J. (doi:10.1016/j.cej.2011.12.010).
- ✚ Badawy, M. I. and Ali, M. E. M. (2006a) Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. J. Hazard. Mater. 136(3), 961-966.
- ✚ Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Rodriguez, J. J. (2007) Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. J. Hazard. Mater. 143(1-2), 128-134.
- ✚ Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., Rodriguez, J. J. (2008) An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. J. Chem. Technol. Biotechnol. 83(10), 1323-1338.
- ✚ Braz, R., Pirra, A., Lucas, M. S., Peres, J. A. (2010) Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. Desalination 263(1-3), 226-232.

- ✚ Beltrán, F., *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, 1a edición, 1-358. Lewis Publishers, New York, Estados Unidos (2004).
- ✚ Bernal-Martínez, L. a., Barrera-Díaz, C., Solís-Morelos, C., Natividad, R., 2010. Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 165, 71–77. doi:10.1016/j.cej.2010.08.062
- ✚ Brillas, E., *Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode*, *Chemosphere*: 58(4), 399-406 (2005).
- ✚ Brillas E., Martínez-Huitle C.A. (Eds.), *Synthetic Diamond Films – Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications*, Wiley-VCH.
- ✚ Butrón E., Juárez M. Solís M., Teutli M., González I. y Nava J. L. *Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. Electrochimica Acta.* 2007, 52, (24), 6888–6894
- ✚ Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* 160, 265–88. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045
- ✚ Canton C., Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 139-149.
- ✚ Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., Sáez, C. (2007) Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere* 67(4), 832-838.
- ✚ Carrera J., 2008. Aguas continentales, Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua., in: Informes CSIC, D. Barceló (coord.), CSIC. p. Cap. 1.
- ✚ Catalkaya, E. C. and Kargi, F. (2007) Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 139(2), 244-253.
- ✚ Coelho, A., Castro, A. V., Dezotti, M., Sant'Anna, J., G.L. (2006) Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 137(1), 178-184.
- ✚ Comninellis C., P.C., 1993. Electrochemical oxidation of fenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 23, 108.
- ✚ Comninellis Ch., *The electrochemical oxidation (or combustion) of organics with simultaneous oxygen evolution.* *Electrochim Acta* 39 (1994),1857.

- ✚ CONAGUA, *Informe Estadísticas del agua en México, Comisión Nacional del Agua (Conagua), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), ed. 2011,* p 48.
<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-EAM2011.PDF> Octubre, 2013.
- ✚ Chen X., Gao F. y Chen G. *Comparison of Ti / SnO₂ – Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. Journal of applied electrochemistry. 2005. 35, (2), 185-191.*
- ✚ Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z. & Barczak M., *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. Chemosphere, 58, (2005.) 1049-1070.*
- ✚ De Chellis D. M, Cortazzo M. H., *Techniques in Regional Anesthesia and Pain Management, 15 (2011) 74-80.*
- ✚ Durán-Moreno, A., García-González, S. A., Gutiérrez-Lara, M. R., Rigas, F., Ramírez-Zamora, R. M. (2011) Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *J. Hazard. Mater. 186(2-3), 1652-1659.*
- ✚ Chen, G., *Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology: 38(1), 11-41 (2004).*
- ✚ Demirci, Ş., ErdoĖan, B., Özcimder, R. (1998) Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids. *Water Res. 32(11), 3495-3499.*
- ✚ Duan, X., Ma, F., Yuan, Z., Chang, L., Jin, X., 2013. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 44, 95–102. doi:10.1016/j.jtice.2012.08.009*
- ✚ Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res. 36(4), 1034-1042.*
- ✚ Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M., Sáez C. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Wastes Polluted with Azoic Dyes. *Electrochimica Acta. 2006., 52 (1), 325 -331.*

- ✚ Flaherty, K. A. J. and Huang, C. P. (1994) Batch and continuous flow applications of Fenton's reagent and Fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile wastewaters. *Chem. Oxid.* 3, 112-133.
- ✚ Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30, 953–71. doi:10.1016/j.envint.2004.02.001
- ✚ Forum, R.A., 1998. Guidelines for Ecological Risk Assessment 63, 26846–26924.
- ✚ García-Morales, M. a., Roa-Morales, G., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Rodrigo, M. a., 2013. Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment. *Electrochem. commun.* 27, 34–37. doi:10.1016/j.elecom.2012.10.028
- ✚ Gimeno, O., Beltr, F.J., Rivas, F.J., 2005. Phenol and substituted phenols AOPs remediation 119, 99–108. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.11.024
- ✚ Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Sci. Eng.* 9(4), 335-352.
- ✚ González-Muñoz, M. J., Luque, S., Álvarez, J. R., Coca, J. (2003) Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *J. Membr. Sci.* 213(1-2), 181-193.
- ✚ Hancock, F. E. (1999) Catalytic strategies for industrial water re-use. *Catal. Today* 53(1), 3-9.
- ✚ Höfl, C., Sigl, G., Specht, O., Wurdack, I., Wabner, D. (1997) Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: A comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Water Sci. Technol.* 35(4), 257-264.
- ✚ IMTA Instituto Mexicano de la Tecnología del Agua, Estrategia general para el rescate ambiental y sustentabilidad de la Cuenca Lerma-Chapala. Informe final, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2009.
- ✚ MTA et CONAGUA, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y Comisión Nacional del Agua, Estudio de clasificación del río Atoyac, Puebla-Tlaxcala, Informe final, resumen ejecutivo, 2008.
- ✚ Junta de Andalucía, C. del M.A., 2003. COMPUESTOS ORGÁNICOS INFORME FINAL, in: Universidad de Sevilla, Granada Y Huelva. pp. 1–31.

- ✚ Kanekar, P., Sarnaik, S., & Kelkar, A., 1999. Bioremediation of phenol by alkaliphilic bacterial isolated from alkaline lake of Lonar, India. *J. Appl. Microbiol. Symposium* , 128S–133S.
- ✚ Kapałka, A., Fóti, G., Comninellis, C., 2009. The importance of electrode material in environmental electrochemistry. *Electrochim. Acta* 54, 2018–2023. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045
- ✚ Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35(2), 402-417.
- ✚ Kraft, A., Gmbh, G., Str, K., 2007. Doped Diamond : A Compact Review on a New , Versatile Electrode Material 2, 355–385.
- ✚ Kim K.H., Ihm S.K., *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 16–34.
- ✚ Lallana, M.C., 2008. Bioensayo de germinación de *Lactuca sativa* (L .): determinación de calidad de agua en Germination bioassay of *Lactuca sativa* (L .): to determine water quality in irrigation dams . 29–38.
- ✚ Lopez-Lopez A., Pic J. S., Debellefontaine H., “*Ozonation of Azo Dye in a Semi-batch reactor: A Determination of the Molecular and Radical Contributions*”. *Chemosphere*. Vol. 66. (2007). pp. 2120-2126.
- ✚ Marselli B., Garcia J., Michaud P.A., *Electrogeneration of hydroxyl radicals on borondoped diamond electrodes*. *J. Electrochem. Soc.* 3 (2003) D79M.
- ✚ Martínez-Huitle C.A., Brillas E. *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 87, Issues 3–4, (2009), 105 - 145
- ✚ Mendonça, E., Picado, A., Silva, L., Anselmo, A. M. (2007) Ecotoxicological evaluation of cork-boiling wastewaters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66(3), 384-390.
- ✚ Meriç, S., Selçuk, H., Belgiorno, V. (2005) Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. *Water Res.* 39(6), 1147-1153.
- ✚ Michaud P., Panizza M., Ouattara L., Diaco T., Foti G. Comninellis Ch. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003, 33, (2), 151-154.

- ✚ Morrison, R. & Boyd, R. (1998). Zugazagoitia, R., Fiedler, P., & C. Rock (Eds.), *Química orgánica*. (p.981). México: Pearson.
- ✚ Nasr, B., T. Hsen y G. Abdellatif, *Electrochemical treatment of aqueous wastes containing pyrogallol by BDD-anodic oxidation*, *Journal of Environmental anagement*: 90(1), 523-530 (2009).
- ✚ Nava J. L. Núñez F. González I. *Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0*. *Electrochim. Acta*. 2007, 52, (9), 3229-3235.
- ✚ Oturan, M.A. y E. Brillas, *Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications*, *Portugaliae Electrochimica Acta*: 25, 1-18 (2007).
- ✚ Pala, A. & Tokat, E. (2002) Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Res.* 36(11), 2920-2925.
- ✚ Palma-Goyes, R. E., *Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products*, *Chemosphere*: 81(1), 26-32 (2010).
- ✚ Park E.S., Moon W.S., Song M.J., Chung K.H., Yoon J.S., Kim M.N., *International Biodeterioration & Biodegradation*, 47 (2001) 209-214.
- ✚ Park, J., Brown, M.T., Han, T., 2012. Phenol toxicity to the aquatic macrophyte *Lemna paucicostata*. *Aquat. Toxicol.* 106-107, 182–188. doi:10.1016/j.aquatox.2011.10.004
- ✚ Perdigon-Melon, J. A., Carbajo, J. B., Petre, A. L., Rosal, R., Garcia-Calvo, E. (2010) Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 181(1-3), 127-132.
- ✚ Peres, J. A., Beltrán de Heredia, J., Domínguez, J. R. (2004) Integrated Fenton's reagent—coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 107(3), 115-121.
- ✚ Pintar A., Levec J., *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 2395-2400.
- ✚ Pokhrel D., Viraraghavan T., *"Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater—A Review"*. *Science of the Total Environment*. Vol. 333. (2004). pp. 37-58.
- ✚ Poyatos, J.M., Muñoz, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F., 2009. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water. Air. Soil Pollut.* 205, 187–204. doi:10.1007/s11270-009-0065-1

- ✚ Quintanilla, M. A. Oxidación húmeda de fenol con catalizadores de cobre, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (2004).
- ✚ RECICLAGUA, página oficial. <http://www.edomex.gob.mx/reciclagua> Octubre, 2013.
- ✚ Rey, A., 2010. Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno. Madrid.
- ✚ Rigo, M. & Alegre, R., 2004. Isolation and Selection of Phenol-Degrading Microorganisms from Industrial Wastewaters and Kinetics of the Biodegradation. *Folia Microbiol.* 49, 41–45.
- ✚ Santos, A., Yustos, P., Durbán, B., García-Ochoa, F. (2001) Oxidation of phenol in aqueous solution with copper catalysts. *Catal. Today* 66(2-4), 511-517.
- ✚ Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., Garcia-Ochoa, F. (2007) Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *J. Hazard. Mater.* 146(3), 595-601.
- ✚ Scott J. & Ollis D. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress.* 1995, 14, (2), 88-103.
- ✚ Secretaría de Economía, 2001. NMX-AA-050-SCFI-2001 Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales , potables , residuales y residuales tratadas - método de prueba 1–24.
- ✚ Secretaria de medio ambiente y recursos naturales, 2001. NOM-133-ECOL-2000.
- ✚ SEMARNAT, C., 1997. Normas Oficiales Mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996 NOM-002-SEMARNAT-1996 NOM-003-SEMARNAT-1997.
- ✚ Teel A., Warberg C., Atkinson D. y Watts R. Comparison of mineral and soluble iron fenton`s catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research.* 2001, 35, (4), 977-984.
- ✚ TRIBUNAL LATINOAMERICANO DEL AGUA, Caso: Contaminación industrial en los ríos Atoyac y Xochiac. Estados de Tlaxcala y Puebla. República Mexicana, Veredictos de la Audiencia Pública Regional, México. Marzo 2006.

- ✚ Tziotzios, G., Teliou, M., Kaltsouni, V., Lyberatos, G. & Vayenas, D., 2005. Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors. *Biochem. Eng. J.* 26, 65–71.
- ✚ USEPA, U.S. EPA, 2002. TOXICOLOGICAL REVIEW Phenol 635, 1–97.
- ✚ Weissermel K., Hans-Jürgen Arpe, *Química orgánica industrial*, Cap.13, 1era ed., Ed. Reverté, 1981.
- ✚ Wen, Q., Yang, T., Wang, S., Chen, Y., Cong, L., Qu, Y., 2013. Dechlorination of 4-chlorophenol to phenol in bioelectrochemical systems. *J. Hazard. Mater.* 244-245, 743–749. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.002
- ✚ Vilar, V. J. P., Maldonado, M. I., Oller, I., Malato, S., Boaventura, R. A. R. (2009) Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Res.* 43(16), 4050-4062.
- ✚ Xiaorong Wang, Xiongfei Ding, Bhuvana Gopalakrishnan, Lowell B. Johnson, Frank F. White, Thomas D. Morgan, Karl J. Kramer, S.M., n.d. Insect resistance of transgenic tobacco expressing an insect chitinase gene. *Transgenic Res.* 7, 77–84.
- ✚ Xing, Z. and Sun, D. (2009) Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *J. Hazard. Mater.* 168(2-3), 1264-1268.
- ✚ Yarto, M., Gavilán, A., Barrera, J., 2003. El Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones para México 7–28.
- ✚ Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J. (2005) Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.* 39(23), 9295-9302.
- ✚ <http://www.greenpeace.org/mexico/es/Footer/Descargas/reports/Toxicos/estudio-de-Calidad-del-agua-del-Rio-Santiago> (18/09/2014)
- ✚ (<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/phenol/recognition.html>)(24/09/2012).