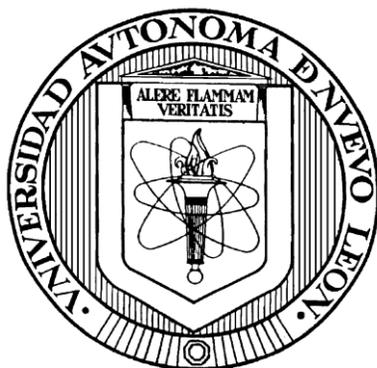


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIA QUÍMICAS



**REMOCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS DE AGUAS RESIDUALES DE
LA REFINACIÓN DEL PETRÓLEO MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN,
FENTON Y FOTO-FENTON**

Por

L.Q.I. ELIZABETH HERNÁNDEZ FRANCISCO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en
Química Analítica Ambiental**

J u l i o, 2015

**REMOCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS DE AGUAS RESIDUALES DE
LA REFINACIÓN DEL PETRÓLEO MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN,
FENTON Y FOTO-FENTON**

Aprobación de la Tesis:

Presidenta y Directora de la Tesis

Dr.
Secretario

Dr.
Vocal

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

DEDICATORIA

A mis padres, por su amor, trabajo y sacrificios en todos estos años; gracias a ustedes he logrado mis metas y convertirme en lo que soy. Porque siempre estuvieron a mi lado brindándome su apoyo y consejos para hacer de mí una mejor persona.

AGRADECIMIENTOS

A mi Dios, por concederme el privilegio de la vida y guiarme por el sendero correcto, quien ha estado conmigo en cada momento dándome la fortaleza para seguir adelante, enseñándome a encarar las adversidades y por brindarme su amor incondicional e infinita bondad.

A mi asesora de tesis, la Dra. Leonor, le agradezco sinceramente su apoyo, esfuerzo y dedicación invertidos en este proyecto. Por su paciencia, consejos y conocimientos compartidos. Le agradezco además, su motivación personal y académica. A su manera ha sido capaz de ganarse mi admiración y lealtad.

A mis maestros, por sus diferentes formas de enseñar y quienes me incentivaron a seguir adelante en este proyecto con su ejemplo.

A todos mis compañeros y amigos que siempre estuvieron al pendiente de mí, mientras realizaba este proyecto, por sus consejos y por hacer de ésta una experiencia especial.

A toda mi familia, quienes fueron mi motivación para continuar mis estudios, por creer siempre en mí y porque son lo más valioso que Dios me ha dado.

No menos importante, a Tí, que has sido mi compañero en este camino; te agradezco por tu desinteresada ayuda, por brindarme tu compañía, amor y felicidad. Te agradezco por los momentos que vivimos juntos. Te quiero mucho, Lalo.

RESUMEN

Q.I. ELIZABETH HERNÁNDEZ FRANCISCO
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TÍTULO DE ESTUDIO:

REMOCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS DE AGUAS RESIDUALES DE LA REFINACIÓN DEL PETRÓLEO MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN, FENTON Y FOTO-FENTON

Número de páginas: 77 Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

ÁREA DE ESTUDIO: QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

Propósito y método de estudio: En la presente investigación se evaluó la aplicación de los tratamientos de electrocoagulación (EC), Fenton y foto-Fenton para remover compuestos fenólicos presentes en el agua residual de una refinería del petróleo, y cumplir con el nivel regulatorio de descarga establecido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés). En el proceso de electrocoagulación se evaluaron las variables de tiempo de tratamiento, densidad de corriente, tipo de electrodo, tipo de configuración, posición de los electrodos, pH y agitación, mediante un diseño experimental. Al agua electrocoagulada se le aplicó el tratamiento Fenton, en el cual se evaluaron las variables de concentración de H_2O_2 , Fe^{2+} , y el tiempo de tratamiento. Con el fin de mejorar los porcentajes de mineralización del agua electrocoagulada se aplicó el tratamiento foto-Fenton con luz ultravioleta, en el cual se evaluaron los efectos de las concentraciones de H_2O_2 , Fe^{2+} y aireación.

Conclusiones y contribuciones: Para el tratamiento de electrocoagulación, las mejores condiciones de operación se obtienen bajo las siguientes condiciones: 40 mAcm^{-2} , tiempo de tratamiento de 20 min, pH 7, agitación de 155 rpm, con electrodos orientados horizontalmente en configuración monopolar en paralelo, usando electrodos de hierro; bajo estas condiciones se remueve 52.4% de fenoles totales y 42.3% de COT. La aplicación al agua residual electrocoagulada del tratamiento Fenton, conduce a la degradación de los compuestos fenólicos remanentes del tratamiento de EC a concentraciones menores a 1 ppm y 57.6 % de remoción de COT, siendo las condiciones siguientes las mejores obtenidas: concentración de 19.8 mgL^{-1} de Fe^{2+} y 612 mgL^{-1} de H_2O_2 en un tiempo de reacción de 15 min a pH 3. Los mejores resultados del tratamiento foto-Fenton aplicado al agua electrocoagulada se obtienen con 306 mgL^{-1} de H_2O_2 , 19.8 mgL^{-1} de Fe^{2+} , y con aplicación de aire, alcanzando una remoción de 88% de COT.

Firma de la Directora de tesis: _____
Dra. Leonor María Blanco Jerez

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes	5
1.1.1 Electrocoagulación.....	5
1.1.2 Tratamientos Fenton y foto-Fenton	9
1.1.3 Procesos acoplados	11
1.2 Análisis crítico	13
1.3 Aportación científica.....	14
1.4 Hipótesis	14
1.5 Objetivos	14
1.5.1 Objetivo general	14
1.5.2 Objetivos específicos	15
2.- MARCO TEÓRICO.....	16
2.1.-Electrocoagulación.....	16
2.2.- Procesos Fenton y foto-Fenton.....	23
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
3.1 Equipos utilizados.....	27
3.2 Reactivos utilizados.....	27
2.3 Metodología experimental.....	28
3.3.1 Determinación de parámetros fisicoquímicos.....	28
3.3.2 Determinación de fenoles totales	29
3.3.3 Determinación de COT.....	29
3.3.4 Tratamiento de electrocoagulación	30
3.3.5 Tratamiento Fenton.....	31
3.3.6 Determinación de compuestos fenólicos por HPLC	31
3.3.8 Determinación de ácidos carboxílicos por cromatografía de exclusión iónica	33
3.4 Diseño de experimentos.....	33

3.4.1 Tratamiento de electrocoagulación	33
3.4.2 Tratamiento Fenton.....	36
3.4.3 tratamiento foto-Fenton	37
3.5 Disposición de residuos.....	38
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1 Caracterización del agua residual.....	39
4.2 Electrocoagulación. Primera etapa.....	40
4.3 Electrocoagulación. Segunda etapa.....	45
4.4 Tratamiento Fenton para la muestra tratada por electrocoagulación.....	52
4.5 Determinación de compuestos fenólicos por HPLC	55
4.6 Tratamiento foto-Fenton para la muestra tratada por electrocoagulación	60
5.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
6.- APÉNDICES.....	71
APÉNDICE 1.....	71
APÉNDICE 2.....	72
APÉNDICE 3.....	73
7.-REFERENCIAS	75

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 3. 1.- Diseño factorial fraccionado para electrocoagulación (primera etapa).....	34
Tabla 3. 2.- Matriz de experimentos del diseño factorial fraccionado 3^{3-1}	34
Tabla 3. 3.- Diseño factorial 2^4 para la electrocoagulación horizontal (segunda etapa).....	35
Tabla 3. 4.- Matriz de experimentos del diseño factorial 2^4	36
Tabla 3. 5.- Diseño factorial 2^3 para el tratamiento Fenton	37
Tabla 3. 6.- Matriz de experimentos del diseño factorial 2^3	37
Tabla 4. 1.- Caracterización fisicoquímica del agua residual inicial	40
Tabla 4. 2.- Tabla comparativa de los porcentajes de remoción de fenoles totales y carbón orgánico total en los tratamientos EC5 y EC6.	42
Tabla 4. 3.- Condiciones del agua electrocoagulada antes de aplicar el tratamiento Fenton.....	52
Tabla 4. 4.- Parámetros obtenidos por cromatografía de líquidos de alta resolución	57
Tabla 4. 5.- Concentraciones iniciales de compuestos fenólicos.....	59
Tabla 4. 6.- Parámetros obtenidos por cromatografía de exclusión iónica.	65
Tabla 4. 7.- Ácidos carboxílicos identificados en la muestra de agua electrocoagulada y después de aplicado el tratamiento foto-Fenton.	68

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1.- Representación esquemática de una celda electroquímica de electrocoagulación	16
Figura 2.2.- Celda de electrocoagulación con configuración monopolar en paralelo.	19
Figura 2.3.- Celda de electrocoagulación con configuración monopolar en serie	20
Figura 2.4.- Celda de electrocoagulación con configuración bipolar.....	21
Figura 3.1.- Reactor para realizar el tratamiento de electrocoagulación con los electrodos orientados verticalmente.	30
Figura 3. 2.- Reactor para realizar el tratamiento de electrocoagulación con los electrodos orientados horizontalmente.	31
Figura 4.3.- Remoción de fenoles totales	41
Figura 4.4.- Remoción de carbón orgánico total	42
Figura 4.5.- Remoción de fenoles totales en el tratamiento de electrocoagulación con los electrodos colocados en formas horizontal (H), y vertical (V).....	44
Figura 4.6.- Remoción de fenoles totales, segunda etapa	45
Figura 4.7.-Remoción de COT, segunda etapa.	46
Figura 4.8.- Diagrama de Pareto para % de remoción de fenoles totales.....	47
Figura 4.9.- Diagrama de Pareto para % de remoción de carbón orgánico total.	47
Figura 4.10.- Superficie de respuesta estimada para el porcentaje de remoción de fenoles totales en función de las variables consideradas.	50
Figura 4.11.- Efecto de la remoción de fenoles totales y carbón orgánico total al incrementar la densidad de corriente.....	51
Figura 4.12.- Espectro de absorción del estándar de fenol, 100 mgL ⁻¹	53

Figura 4.13.- Barrido espectral de las muestras electrocoagulada y tratadas por Fenton.....	54
Figura 4.14.- Remoción de carbón orgánico total para los tratamientos Fenton	55
Figura 4.15.- Barridos espectrales de los analitos fenol, 3-metil-fenol y 2-4-6 triclorofenol.	56
Figura 4.16.-Cromatograma de fenol y m-cresol, estándar de 10 mgL ⁻¹ para cada uno.	58
Figura 4.17.- Cromatograma de 2-4-6 triclorofenol, estándar de 10 mgL ⁻¹	58
Figura 4.18.- Tratamiento foto-Fenton: concentración de COT en función del tiempo.	62
Figura 4.19.- Tratamientos para evaluar el efecto de cada parámetro en el proceso foto-Fenton.....	63
Figura 4.20.- Seguimiento por HPLC de la degradación de fenol y m-cresol en la muestra electrocoagulada tratada por foto-Fenton.	64
Figura 4.21.- Seguimiento por HPLC de la degradación de 2-4-6 triclorofenol en la muestra electrocoagulada tratada por foto-Fenton.	64
Figura 4.22.- Cromatograma de la mezcla de ácidos: oxálico, maleico, malónico, succínico, fumárico, acético y fórmico.	66
Figura 4.23.- Cromatograma de la muestra electrocoagulada tratada con foto-Fenton con referencia a la mezcla de ácidos.....	67
Figura 4.24.- Cromatograma correspondiente a la formación de ácidos carboxílicos en la muestra de agua electrocoagulada tratada con foto-Fenton.	67

NOMENCLATURA

$C_2H_3NaO_2$	Acetato de sodio
ClO^-	Ion hipoclorito
CH_3CN	Acetonitrilo
CH_3OH	Metanol
F^-	Flúor
$FeSO_4$	Sulfato de hierro
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de hierro heptahidratado
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
$K_3Fe(CN)_6$	Ferricianuro de potasio
$NaCl$	Cloruro de sodio
$NaOH$	Hidróxido de sodio
Na_2SO_4	Sulfato de sodio
NH_4^+	Ion amonio
NH_4OH	Hidróxido de amonio
NO_3^-	Ion nitrato
SO_4^{2-}	Ion sulfato
$C_5H_4N-NH_2$	4-aminoantipirina

ABREVIATURAS

Abs	Absorbancia
ARMC	Aguas residuales de mina de carbón
BFA	Bisfenol A
C18	Columna de fase reversa (octadecilo)
CG-MS	Cromatografía de Gases-Masa
COD	Carbón orgánico disuelto
COT	Carbón orgánico total
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
D.E.	Desviación estándar
DQO	Demanda química de oxígeno
EC	Electrocoagulación
ED	Electrodecantación
EF	Electroflotación
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
EPA	Agencia de protección ambiental de EUA
ERP	Efluentes de refinería de petróleo
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
g	Gramos
H ₂ O ₂ /UV	Peróxido/Ultravioleta
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
HTP	Hidrocarburo total de petróleo
j	Densidad de corriente
kW.h.m ⁻³	KiloWatt.hora por metro cúbico
LD	Límite de detección
M	Concentración en mol.L ⁻¹
mA	MiliAmpere
mbpd	Millones de barriles por día
mgL ⁻¹	Miligramo por Litro
min	Minutos
MSR	Metodología de superficie de respuesta
NOM	Materia orgánica natural
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Ozono/peróxido de hidrógeno/UltraVioleta
O ₃ /UV	Ozono/UltraVioleta
OMS	Organización Mundial de la Salud

ppb
rpm
SEM
UNT
UV-A
UV-C

Partes por billón
Revoluciones por minuto
Microscopía electrónica de barrido
Unidades Nefelométricas de turbidez
UltraVioleta Cercano
UltraVioleta Corto

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población mundial demanda mayores recursos para satisfacer sus necesidades, lo que trae como consecuencia el agotamiento de recursos naturales, lo que se asocia a la mayor severidad de fenómenos meteorológicos, además de la contaminación del agua, aire y suelos, que afecta la salud humana y a otros seres vivos. Por lo que, en las últimas décadas la sociedad se ha interesado en combatir dicha contaminación y ha logrado considerar a la problemática ambiental dentro de las políticas de desarrollo de los países del mundo entero [1].

El agua es vital para la subsistencia de los seres vivientes y, aunque es abundante en la tierra, cerca del 97% está constituida por agua salada de océanos o mares y menos del 1% de agua dulce está disponible para el uso humano. Por otra parte, es bien conocido que grandes cantidades de contaminantes orgánicos, incluyendo químicos industriales, pesticidas, colorantes, farmacéuticos y productos de cuidado personal, se desechan diariamente en diferentes tipos de agua residual, las cuales llegan hasta corrientes de agua natural en donde se acumulan en el medio acuático. Esta contaminación proviene de actividades humanas ya sean agrícolas, urbanas e industriales [2].

En la actualidad el tratamiento de las aguas residuales de la industria es un problema que causa gran preocupación, ya que se imponen regulaciones cada vez más estrictas, lo que conlleva a la necesidad de desarrollar e implementar tratamientos tecnológicos capaces de remover contaminantes peligrosos presentes en muchos residuos industriales [3].

Una de las industrias que más contamina es la industria de la refinación del petróleo, la cual convierte el crudo en más de 2500 productos refinados, incluyendo, gas licuado de petróleo, gasolina, keroseno, combustible de aviones, combustible diesel, combustible aceite, y aceites lubricantes. Para dicha refinación se hace uso de una gran cantidad de agua, especialmente para la destilación, hidrotratamiento, sistemas de desalación y enfriamiento, lo que conlleva a su contaminación [4].

Se espera que en las siguientes dos décadas la demanda mundial de petróleo aumente de 84 a 107 millones de barriles por día (mbpd) de petróleo crudo, por lo que el crudo aportará 32% de la energía para 2030, la energía renovable entre 4 y 15%, y el biodiesel aportará 5.9 mbpd para este año. Esto indica que los efluentes de la industria de la refinación se seguirán produciendo y descargando a los principales cuerpos de agua en el mundo [5].

La cantidad y tipo de contaminantes presentes en el agua residual dependen del proceso de refinación; entre algunos de los contaminantes se encuentran el fenol de 20-200 mgL⁻¹; benceno 1-100 mgL⁻¹; metales pesados (0.1-100 mgL⁻¹

para cromo y $0.2-10 \text{ mgL}^{-1}$ para plomo), además de la presencia de otros contaminantes [4, 6].

Las Normas Oficiales Mexicanas no regulan los límites de descarga para fenoles, pero sí lo hace la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) que establece un límite de 1 mgL^{-1} para estas descargas [3].

El fenol y los compuestos fenólicos, además de ser constituyentes de las aguas residuales del petróleo, se encuentran comúnmente en efluentes industriales de producción de colorantes, plásticos, resinas poliméricas y de la industria farmacéutica. Estos compuestos en los cuerpos de agua causan serios problemas: sabores y olores desagradables a bajas concentraciones de ppb; son de elevada toxicidad a concentraciones mayores de 2 mgL^{-1} ; producen altas demandas de oxígeno (2.4 mg/mg de fenol), son de baja biodegradabilidad y carcinógenos en su mayoría, lo que crea una gran variedad de problemas para la vida acuática, y la necesidad de ser tratados antes de ser descargados a efluentes acuáticos [3, 4, 7, 8].

Se pueden usar muchos métodos de tratamiento para eliminar compuestos fenólicos del agua, incluyendo, incineración, sorción, tratamiento biológico y oxidación química. La incineración y la sorción son métodos efectivos cuando los fenoles se encuentran en concentraciones altas y los tratamientos biológicos son más apropiados a usar para concentraciones menores de 1 ppm . Sin embargo, los tratamientos biológicos son severamente afectados por grandes cantidades de compuestos fenólicos [7].

Las instalaciones para el tratamiento de aguas residuales en las plantas de refinería, por lo general, se basan en muchas etapas de pretratamiento que son costosas, para reducir la concentración de estos contaminantes orgánicos antes de cualquier etapa de purificación final biológica. Estas unidades de pretratamiento pueden incluir ultrafiltración, adsorción, ayudantes de coagulantes y coagulante, y procesos electroquímicos [9, 10].

Las diferentes técnicas electroquímicas tales como electroflotación (EF), electrodecantación (ED), electrocoagulación (EC), remediación electrocinética (para suelos contaminados), son de fácil implementación ya que la instrumentación es robusta y compacta, además de que requieren una mínima cantidad de sustancias químicas. Por lo tanto, estos procesos ofrecen una alternativa viable para la remoción de contaminantes presentes en aguas residuales industriales, además de poseer ventajas económicas y ambientales en comparación con métodos tradicionales como precipitación química, en los cuales se hace uso de productos químicos. Entre los beneficios más destacados de los procesos electroquímicos se encuentran la eficiencia de energía, facilidad de automatización del proceso, bajos costos, versatilidad y compatibilidad ambiental [11-13].

Esta investigación se llevó a cabo con la finalidad de tratar aguas residuales de la industria de la refinación del petróleo, para degradar los fenoles presentes en altas concentraciones mediante un tratamiento de electrocoagulación y,

posteriormente, la aplicación del proceso Fenton sobre el agua electrocoagulada, finalmente se aplicó el tratamiento foto-Fenton para aumentar el grado de mineralización.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Electrocoagulación

A continuación se presentan los resultados reportados de la aplicación del proceso de electrocoagulación en el tratamiento de diversos efluentes tanto urbanos como industriales.

En el año 2009, El-Naas, *et al.* [9] llevaron a cabo experimentos de electrocoagulación en un reactor tipo batch de 250 mL para evaluar la remoción de SO_4^{2-} y demanda química de oxígeno (DQO) de agua residual de una refinería de petróleo, usando tres tipos de electrodos: Al, acero inoxidable y Fe para dos muestras diferentes de agua residual denominadas como AR1 con 887 mgL^{-1} de SO_4^{2-} y 596 mgL^{-1} de DQO y, AR2 con 1222 mgL^{-1} de SO_4^{2-} y 4050 mgL^{-1} de DQO. Los resultados indican que el Al, usado como ánodo y cátodo, fue más eficiente que los restantes en la remoción de sulfato y DQO. Se obtuvieron porcentajes de remoción de 93% y 63 % de SO_4^{2-} y DQO, respectivamente en las condiciones óptimas de pH 8; t de 60 min y densidad de corriente (j) de 13 mA.cm^{-2} . Estos resultados demuestran la factibilidad de la técnica de electrocoagulación para el pre-tratamiento de agua residual

proveniente de una refinería de petróleo que presenta altas concentraciones de SO_4^{2-} y DQO.

Ese mismo año, Abdelwahab, *et al.* [3] estudiaron la posibilidad de usar electrocoagulación para remover fenol del agua residual de la refinería del petróleo usando electrodos orientados horizontalmente. En la remoción de fenol se investigaron varios parámetros como: pH, tiempo de operación, densidad de corriente, concentración inicial de fenol y adición de NaCl. Los resultados muestran que a densidad de corriente de 23.6 mA.cm^{-2} y a un pH de 7, se puede alcanzar una remoción del 92% después de 2 h utilizando 2 gL^{-1} de NaCl. La remoción de fenol se llevó a cabo debido a su coagulación y adsorción. Por otra parte, las altas densidades de corriente aplicadas permitieron la producción de mayor cantidad de burbujas las cuales encontraron mayor resistencia a subir debido a la posición del ánodo, por encima de éstas, esto mejoró la mezcla entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el fenol, lo que condujo a la flotación en la celda del contaminante y, como consecuencia, un incremento en la eficiencia de remoción. De esta manera lograron bajar la concentración de una muestra real de 13 mgL^{-1} de fenol a 1 mgL^{-1} .

Otro estudio acerca de la aplicación de electrodos orientados horizontalmente lo realizó Fouad Y. *et al.*, [14] en el mismo año, para remover el aceite de aguas residuales aceitosas por electrocoagulación en un reactor tipo batch (20 cm x 20 cm x 30 cm). El ánodo de la celda fue un arreglo de cilindros de Al separados horizontalmente, el cátodo fue una placa rectangular de Al colocado

en el fondo de la celda por debajo del ánodo. Estudiaron el efecto de la temperatura, densidad de corriente, pH y concentración de NaCl. El diseño de la celda sugerida resultó ser más eficiente que la celda tradicional de placas verticales. La celda con electrodos horizontales reduce la concentración de aceite en el agua residual de 500 a 6 mgL⁻¹ en 30 min, con una eficiencia de separación de 99.8%.

Fouad Y., [15] realizó otro estudio de electrocoagulación en un reactor cilíndrico de 4 L de capacidad, tipo batch horizontal, en donde investigó la remoción de aceite de semilla de algodón de una emulsión de agua-aceite. Estudió los efectos de los parámetros de operación como densidad de corriente, concentración inicial de aceite, pH y dosis de NaCl en la eficiencia de remoción. La j aplicada fue de 0.9 a 20.0 mA.cm⁻², las concentraciones iniciales de aceite fueron 200, 300 y 400 mgL⁻¹, los valores de pH de 3, 5, 7, 9 y 11. La conductividad de la emulsión se modificó con diferentes concentraciones de NaCl (3.5 %, 1.5% y 8.5x10⁻³ %). Los electrodos estaban hechos de acero en forma de paletas de engrane horizontales y considerados como un nuevo diseño geométrico. La mejor eficiencia para la remoción de aceite se logró a valores altos de densidad de corriente y altas concentraciones iniciales de aceite a pH 7. La concentración de electrolito no tiene un efecto significativo en la remoción de aceite, pero al incrementar su concentración bajó el consumo energético.

En el año 2011 Katal, *et al.* [16] investigaron el desempeño eficaz de la técnica de EC en el tratamiento de agua residual de una fábrica de papel usando diferentes combinaciones de electrodos de Al y Fe. Exploraron la influencia de la temperatura, pH y densidad de corriente en el rendimiento de remoción de fenol, color y DQO. Encontraron que el pH óptimo fue en el intervalo de 5-7. Se encontró, además, que el incremento en la densidad de corriente mejora significativamente la velocidad del tratamiento. Sin embargo, también se observa un incremento en el consumo energético y del electrodo. La combinación de electrodos más efectiva para la remoción de fenol y DQO fue Fe-Fe. La densidad de corriente óptima que permitió el tratamiento más rápido y de bajo costo fue de $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 20°C . Asimismo, se encontró que al incrementar la temperatura de 20 a 60°C disminuye la remoción entre 10 y 20%.

En 2013, Hariz B., *et al.* [17] emplearon la técnica de electrocoagulación para remover sulfuros y compuestos orgánicos de residuos cáusticos provenientes de la industria de una refinería del petróleo, y estudiaron, además, la remoción de metales. La investigación se efectuó variando algunos parámetros tales como: pH de la solución, densidad de corriente y electrodos de Fe y Al; con la finalidad de obtener la máxima capacidad de remoción; los investigadores utilizaron dos procesos sucesivos de electrocoagulación. Los resultados muestran que la mayor eficiencia de remoción se llevó a cabo a un tiempo de 30 min, pH 9 y, densidad de corriente de $21.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bajo estas condiciones la eficacia de remoción del sulfuro y de los compuestos orgánicos fue mayor al 98%, utilizando las dos unidades de EC y un electrodo de sacrificio de Fe, el

cual resultó ser más efectivo que el electrodo de Al. Es conveniente subrayar que, a pesar de haber empleado dos unidades de electrocoagulación y de obtener porcentajes altos de remoción, aún permanecen concentraciones considerables de estos contaminantes, y se encuentran por encima del nivel regulado.

1.1.2 Tratamientos Fenton y foto-Fenton

Maciel, Sant' Anna Jr y Dezotti (2004) investigaron el efecto de concentraciones de Cl^- superiores a $50\,000\text{ mgL}^{-1}$ de NaCl, en la degradación de fenol por vías Fenton y foto-Fenton. Estudiaron la influencia del cloruro, ya que puede inhibir o retardar la degradación, así como las variables de concentración de FeSO_4 , H_2O_2 y el pH. Encontraron que se alcanza una rápida oxidación del fenol en medio no salino por el reactivo Fenton, pero incluso usando las concentraciones adecuadas de los reactivos (FeSO_4 y H_2O_2), no se alcanzó la oxidación y mineralización de los productos intermediarios, debido a la formación de complejos de iones hierro. Por otra parte, se logró minimizar este efecto aplicando la radiación ultravioleta (UV), pero no lo consideran costeable. Con relación al efecto del NaCl en un medio de alto contenido de sal, se oxidó completamente el fenol por el proceso Fenton. Cuando se usó el proceso foto-Fenton se promovió la mineralización y se observó altas remociones de COT en medios salinos moderados ($\text{NaCl} < 10000\text{ mgL}^{-1}$) [18].

Huang, Huang, Tsai y Chen (2010) evaluaron la degradación de fenol por el proceso foto-Fenton utilizando bajas concentraciones de iones férricos, bajo las

siguientes condiciones: pH 3, 5 mgL⁻¹ de Fe(III) y 1080 mgL⁻¹ de H₂O₂ usando 3 lámparas UV (365 nm). Encontraron que con la aplicación de UV/H₂O₂ la degradación del fenol es insuficiente, ya que sólo se degrada 25% en 1h. La eficiencia del sistema foto-Fenton excede considerablemente los sistemas Fenton y UV/H₂O₂. La eficiencia de remoción de DQO por foto-Fenton fue de 98%, pero sólo el 63% en sistemas Fenton. Encontraron que en una proporción de concentración molar de ácido oxálico a iones férricos ([Ox]/ [Fe³⁺]) de 2, se pudo incrementar la eficiencia de degradación del fenol [19].

Babuponnusami y Muthukumar (2012) estudiaron el rendimiento de los procesos Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton y foto-electro-Fenton para la degradación de fenol en agua sintética, además, investigaron las variables que influyen en los procesos de degradación tales como, densidad de corriente, concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂, distancia entre ánodo y cátodo, pH de la solución y la concentración inicial de fenol (200 mgL⁻¹). De acuerdo con sus resultados determinan que las condiciones óptimas para la degradación máxima de fenol fueron las siguientes: 5 cm de distancia entre electrodos, 4 mgL⁻¹ de Fe²⁺, 500 mgL⁻¹ de H₂O₂, pH 3 y densidad de corriente de 12 mA.cm⁻². Los autores concluyen que el proceso foto-electro-Fenton remueve completamente el fenol y mineraliza el 64% en 30 min; por otro lado, con el tratamiento sono-electro-Fenton también se remueve totalmente el fenol después de 40 min, y se mineraliza el 67.93%. Los procesos electro-Fenton y Fenton requieren más tiempo para llevar a cabo la degradación y mineralización [20].

1.1.3 Procesos acoplados

Perdigon, Carbajo, Petre, Rosal y García (2010) aplicaron un proceso acoplado de coagulación-Fenton para el tratamiento de efluentes de industrias cosméticas para remover carbón orgánico total (COT) y fenol. En primer lugar, se aplicó un tratamiento de coagulación con FeSO_4 como coagulante; se optimizó el proceso para alcanzar una máxima remoción de COT y altas concentraciones de Fe^{2+} no precipitado, para que actuara como catalizador en el proceso Fenton. Después de la coagulación el COT se redujo en un 96% pero no bajó la concentración de fenol. El proceso acoplado coagulación-Fenton logró reducir la concentración de fenol de 21 mgL^{-1} a 0.18 mgL^{-1} . Se optimizó la concentración de H_2O_2 a 0.30 mgL^{-1} con un tiempo de reacción de 15 min. La combinación de ambos procesos redujo significativamente la ecotoxicidad del efluente crudo y aumentó su biodegradabilidad. Sin embargo, a pesar de optimizar el proceso reduciendo la cantidad de peróxido, se hace uso de sales de hierro para llevar a cabo el proceso de coagulación y, por otra parte, se removieron concentraciones de fenoles bajas comparadas con efluentes de mayor contaminación [21].

En el año 2014 Senn, A.M. *et. al.* [22] aplicaron un tratamiento acoplado de coagulación y foto-Fenton al agua residual industrial proveniente de una solución alcalina para limpieza. El agua residual contenía surfactantes aniónicos

y no iónicos, tripolifosfato, carbonato de sodio, metasilicato y residuos de aceite. Después de que se aplicó el tratamiento propuesto, las aguas residuales cumplieron con la normativa argentina para la descarga de aguas residuales (10 mgL⁻¹ de fósforo total, 0,7 g.L⁻¹ de DQO). En primer lugar el fósforo fue eliminado por coagulación con FeSO₄ y luego la DQO fue removida por el tratamiento foto-Fenton. El tratamiento Fenton también fue efectivo para remover la DQO pero no permitió alcanzar las regulaciones de descarga, por lo que fue necesaria la aplicación de luz UV (365nm). El tratamiento foto-Fenton mostró ser muy efectivo para tratar este tipo de agua residual en 2 h con un consumo eficiente de H₂O₂. Los experimentos llevados a cabo en escala de laboratorio permitieron proponer un plan para el tratamiento *in situ* del agua residual, lo que podría extenderse a otras aguas residuales similares.

En 2015 Ghanbari, F. y M. Moradi realizaron una investigación que se enfocó en el tratamiento electroquímico de agua residual industrial, generado en la fabricación de helado usando un sistema combinado de procesos electrocoagulación, Fenton y ozono. El agua residual industrial se caracterizó por tener un valor alto de demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), DQO y otros contaminantes. El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de los parámetros de operación como: la densidad de corriente aplicada, tiempo de reacción, H₂O₂, Fe, y dosis de O₃ en el tratamiento de agua residual. Para este propósito se utilizaron ánodos rectangulares de Al y cátodos de Fe en paralelo dentro de un reactor electroquímico. La EC es eficiente y capaz de alcanzar un 40% de remoción de DQO a 5 mA.cm⁻² de densidad de corriente, la adición del

proceso Fenton después del proceso EC incrementa un 25% más la eficiencia del tratamiento en una relación 1:1 de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Cuando se utiliza en combinación con el sistema de promoción de ozono contribuye un 30% más de eliminación de DQO. Estos resultados demuestran la viabilidad del proceso EC junto con los procesos de oxidación, como una técnica fiable para la eliminación de contaminantes de aguas residuales de fabricación de helados [23].

1.2 Análisis crítico

De acuerdo con los trabajos revisados se encuentra que la técnica de electrocoagulación ha sido aplicada tanto a efluentes de refinería como a diversos efluentes industriales, en el que se hace uso principalmente de electrodos de hierro y aluminio, aplicando densidades de corriente que van desde $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, además esta técnica se ha aplicado colocando los electrodos horizontalmente, mejorando la eficiencia de remoción, sin embargo, son escasos los estudios que han logrado disminuir la concentración de fenoles a los límites establecidos por la EPA, cabe destacar que las concentraciones iniciales han sido bajas ($10\text{-}40 \text{ mgL}^{-1}$). Por otro lado, los tratamientos Fenton y foto-Fenton han sido ampliamente utilizados para la degradación de fenol, estas técnicas se han aplicado alrededor de pH 3, utilizando diferentes concentraciones de Fe^{2+} y de H_2O_2 , para el caso del tratamiento foto Fenton se ha utilizado luz UV, sin embargo no se ha reportado su aplicación en la industria de refinería del petróleo, por lo tanto, en este

proyecto se combinarán estas técnicas para alcanzar la degradación de los fenoles para cumplir con el límite de 1 mgL^{-1} establecido por la EPA.

1.3 Aportación científica

Remoción de compuestos fenólicos presentes en el agua residual de una refinería del petróleo hasta cumplimiento de la norma establecida por la EPA.

1.4 Hipótesis

La aplicación de electrocoagulación, Fenton y foto-Fenton al agua residual de una refinería de petróleo, remueve los fenoles totales presentes hasta concentraciones iguales o inferiores a 1 ppm.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Remover compuestos fenólicos presentes en el agua residual de una refinería del petróleo hasta el cumplimiento de la norma establecida por la EPA.

1.5.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el agua residual de la refinería ubicada en Cadereyta N.L., por métodos fisicoquímicos.
- Determinar la concentración de fenoles totales por espectrofotometría Ultravioleta-visible (UV-Vis) y la determinación de materia orgánica por el análisis de COT en el agua residual.
- Aplicar la electrocoagulación al agua residual y determinar los efectos de las variables: tipo de configuración del reactor, naturaleza de los electrodos, tiempo de tratamiento y densidad de corriente aplicada en la eficiencia de remoción de los fenoles.
- Determinar en el agua tratada la concentración de fenoles totales, y el grado de mineralización por COT en el agua tratada y naturaleza de los compuestos fenólicos remanentes.
- Degradar mediante procesos Fenton los compuestos fenólicos remanentes en el agua tratada por electrocoagulación y determinar los efectos de la relación de concentración de hierro, peróxido de hidrógeno y del tiempo de tratamiento.
- Determinar los compuestos fenólicos remanentes al final de los tratamientos por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y el grado de mineralización por COT.
- Aplicar el tratamiento foto-Fenton para mineralizar la materia orgánica remanente de los tratamientos y determinar el grado de mineralización por COT.

CAPITULO II

2.- MARCO TEÓRICO

Para realizar esta investigación se aplicaron tres procesos para tratar el agua residual los cuales se describen a continuación:

2.1.-Electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso que involucra fenómenos fisicoquímicos en donde los iones coagulantes se producen "in situ", mediante oxidación electrolítica de un electrodo de sacrificio, estos iones se hidrolizan rápidamente para formar hidróxidos poliméricos, los cuales son excelentes agentes coagulantes. Dichos coagulantes desestabilizan los contaminantes y rompen emulsiones, los cuales forman flóculos y de esta manera llegan a precipitar, como lo muestra la figura 2.1 [11, 24].

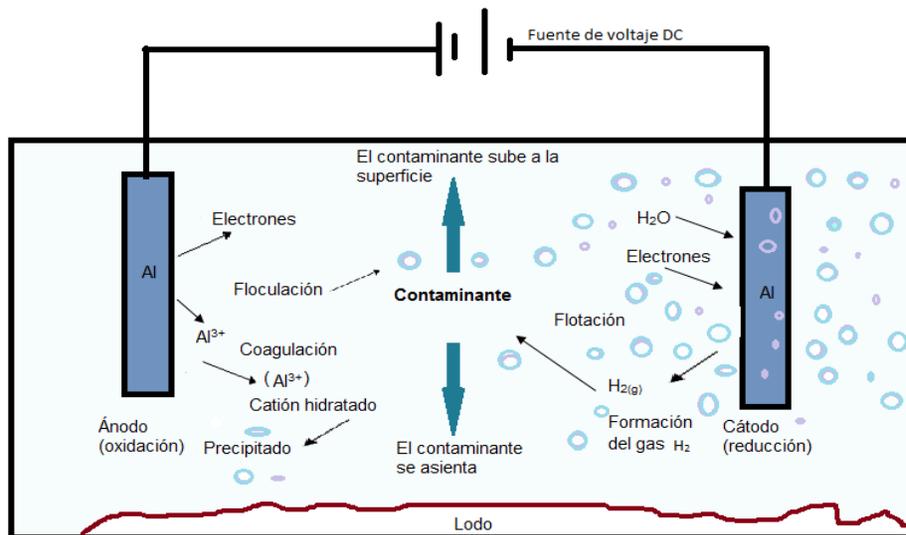
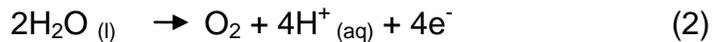


Figura 2. 1.- Representación esquemática de una celda electroquímica de electrocoagulación

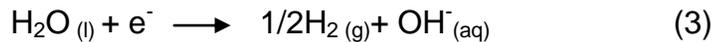
Los materiales de los electrodos más comunes para la electrocoagulación son hierro y aluminio, debido a que estos son baratos, fácilmente disponibles, y han demostrado su eficiencia en el proceso de electrocoagulación [25].

En el caso de que se utilice aluminio como electrodo de sacrificio, las principales reacciones en el electrodo son las siguientes:

En el ánodo:



En el cátodo:



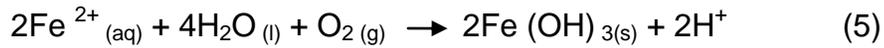
Después las especies de Al^{3+} y los iones OH^{-} en disolución pueden reaccionar y formar especies mono-nucleares como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ y especies polinucleares como $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, finalmente estas especies pueden ser transformadas en $\text{Al}(\text{OH})_3$, el cual facilita la adsorción de compuestos orgánicos solubles y atrapa partículas coloidales [11, 26].

Cuando se utiliza hierro, las principales reacciones son:

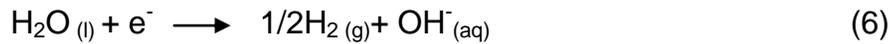
En el ánodo:



Seguida por:



En el cátodo:



Cuando se utilizan electrodos de hierro se forman $\text{Fe}(\text{OH})_n$ y polihidróxidos como: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ [11, 27, 28].

Ya sea que se utilicen electrodos de aluminio o hierro para generar los iones coagulantes, una celda electrolítica posee dos o más pares de electrodos, y se ha observado que cuando en el reactor se usan dos placas, una como ánodo y otra como cátodo, no se presenta una buena disolución de iones metálicos, para mejorar esta disolución se debe aumentar el área superficial de los electrodos, esto se logra aumentando el número de placas, los cuales pueden tener un arreglo monopolar o bipolar, y, en serie o en paralelo, según la conexión eléctrica [29].

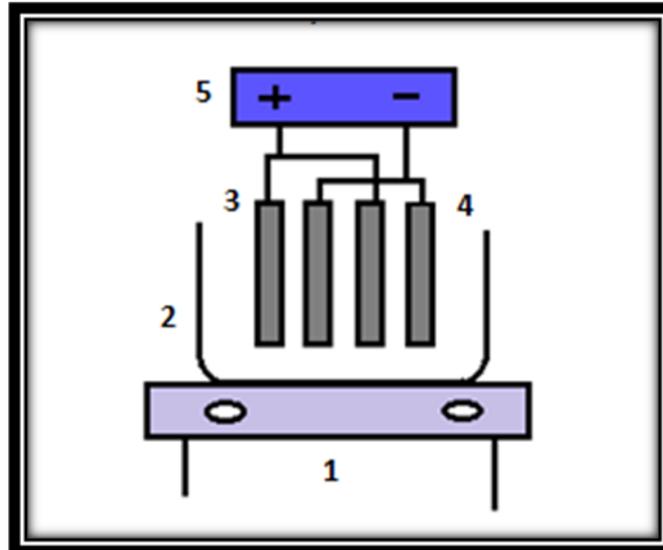


Figura 2.2.- Celda de electrocoagulación con configuración monopolar en paralelo. 1.- Parrilla de agitación. 2.- Celda electrolítica. 3.- Ánodo. 4.- Cátodo. 5.- Fuente de poder.

En la figura 2.2 se puede observar un arreglo monopolar en paralelo, este arreglo se caracteriza porque cada electrodo posee un solo tipo de carga al estar conectado directamente a la fuente. Aquí la corriente es dividida entre todos los electrodos en relación a la resistencia de las celdas individuales. Por lo tanto se requiere una menor diferencia de potencial comparándola con las conexiones en serie. [11].

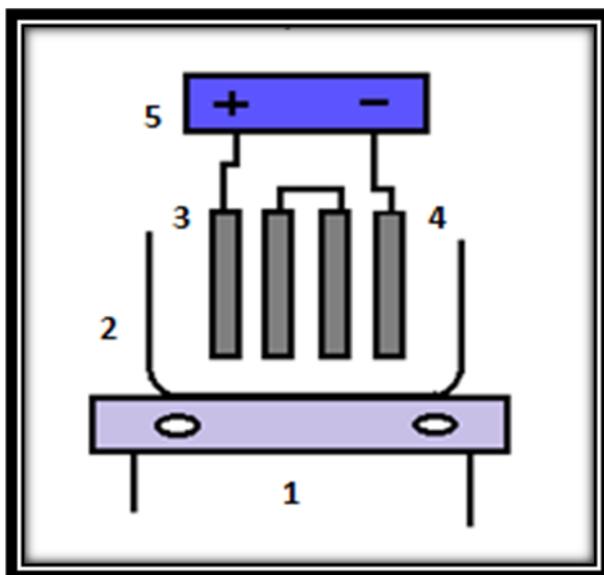


Figura 2. 3.- Celda de electrocoagulación con configuración monopolar en serie
1.- Parrila de agitación. 2.- Celda electrolítica. 3.- Ánodo. 4.- Cátodo. 5.- Fuente de poder.

En la figura 2.3 se puede observar un arreglo monopolar en serie, en el cual los electrodos centrales están conectados entre sí, pero no lo están con los electrodos exteriores, debido a que el voltaje de la celda se suma, se requiere una mayor diferencia de potencial para la corriente dada [11].

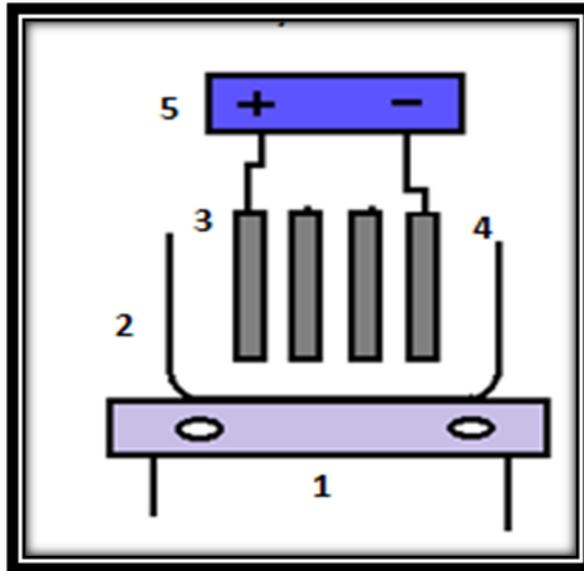


Figura 2. 4.- Celda de electrocoagulación con configuración bipolar. 1.- Parrilla de agitación. 2.- Celda electrolítica. 3.- Ánodo. 4.- Cátodo. 5.- Fuente de poder.

En la figura 2.4 se puede observar un arreglo bipolar en paralelo, en la cual los electrodos centrales no están conectados entre sí y tampoco lo están con los electrodos exteriores. Los electrodos externos son monopolares y los internos bipolares [11].

La configuración monopolar tiene más bajo costo de operación pero en algunos casos la mayor eliminación de contaminantes se puede lograr con la configuración bipolar, posiblemente debido a reacciones secundarias adicionales [30].

Entre los factores que afectan el proceso de electrocoagulación se pueden mencionar los siguientes:

- Efecto del pH, principalmente en la solubilidad de los hidróxidos metálicos.
- Densidad de corriente, es la corriente por área de electrodo y determina la velocidad del proceso.
- Tiempo de tratamiento o carga eléctrica añadida por volumen, es proporcional a la cantidad de coagulantes producidos en el sistema de electrocoagulación
- Temperatura, afecta la formación de los flóculos, la velocidad de reacción y la conductividad, dependiendo del contaminante, aumentar la temperatura puede tener un efecto negativo o positivo en el efecto de remoción.
- Presencia de NaCl, la sal se usa para incrementar la conductividad del agua a tratar, además, se produce una disminución en el voltaje aplicado lo que produce la disminución en el consumo de energía debido al incremento en la conductividad.

Aplicaciones de la electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso eficiente para la remoción de aceites y grasas y sólidos suspendidos. Este proceso se ha probado en tratamiento de aguas en plantas para potabilización y está teniendo gran importancia en procesos industriales. La electrocoagulación se ha encontrado particularmente útil en el tratamiento de aguas residuales, ya sea de industrias textiles, de abastecimiento de alimentos, petroleras, arenas de alquitrán, aguas residuales municipales, aguas residuales de fibras químicas, emulsión de agua-aceite, aguas residuales con aceite, suspensión de arcilla, nitrito y colorantes de aguas residuales así como, para la remoción de metales pesados [29, 31, 32].

2.2.- Procesos Fenton y foto-Fenton

Por otro lado, los procesos avanzados de oxidación son una opción interesante para el tratamiento de agua residual, debido a su gran potencial de oxidación, parcial o total, de un gran número de compuestos orgánicos. Estos procesos se basan en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual tiene un gran poder oxidante ($E^\circ 2.8 \text{ V vs ENH}$). Debido a su alta reactividad, el radical hidroxilo es muy inestable, y se debe producir de forma continua " *in situ*" por medio de reacciones químicas o fotoquímicas [33-36].

Los principales métodos para generar este radical consisten en el uso de O₃, reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, foto-Fenton y oxidación fotocatalítica. Uno de los más efectivos es el reactivo Fenton, que consiste en una combinación de H₂O₂ y Fe²⁺; durante el proceso el H₂O₂ se descompone catalíticamente por medio de Fe²⁺ en medio ácido, produciendo radicales hidroxilo, por medio de la siguiente reacción [2, 35, 37-39]:



Seguida por las siguientes reacciones:

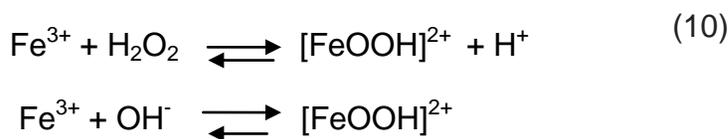


La eficiencia del reactivo Fenton está en función de varios factores como son, la temperatura, pH, concentración de H₂O₂ y de catalizadores, los cuales controlan la habilidad de regeneración del Fe²⁺ a partir de Fe³⁺ a lo largo del proceso. La actividad catalítica de las especies de hierro se determina principalmente por el pH de la disolución; a pH 2.8 la concentración de Fe²⁺ está al máximo en el medio de reacción, lo cual da la máxima tasa de reacción Fenton [40].

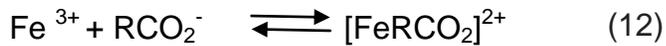
La aplicación del reactivo de Fenton como un oxidante para el tratamiento de aguas residuales resulta atractivo, debido al hecho de que el Fe es un elemento ampliamente disponible y no tóxico, y el peróxido de hidrógeno es fácil manejo y el exceso se descompone en productos ambientalmente seguros. Entre las

ventajas del proceso de Fenton en relación con otras técnicas de oxidación son la sencillez del equipo y las condiciones de operación (presión atmosférica y temperatura ambiente); principalmente por estas razones proceso de Fenton ha sido considerada como una alternativa económica [41].

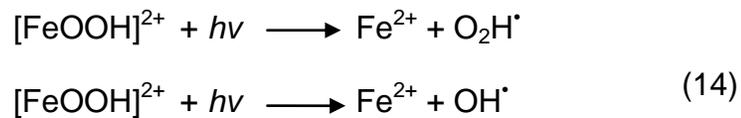
Sin embargo, se obtienen generalmente grandes cantidades de compuestos refractarios al final del proceso de Fenton. Esto se explica en términos de cantidades limitadas de radicales producidos durante el proceso Fenton debido a la lenta regeneración de iones Fe^{2+} , los cuales juegan un papel importante en el mecanismo de oxidación Fenton mediante la mejora de la descomposición catalítica continua de H_2O_2 . La lenta regeneración de Fe (II) se debe a la formación de complejos estables de hidroxio-hierro (II) tales como $[\text{Fe}(\text{OOH})]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ por la reacción de iones hierro (II) con H_2O_2 y OH^- como se muestra en las siguientes reacciones:



Por otra parte, los iones hierro (III) también pueden formar compuestos estables con ácidos carboxílicos alifáticos generados durante la oxidación de los orgánicos iniciales dados por la reacción siguiente:



La velocidad de regeneración del hierro (II) se puede incrementar cuando se aplica radiación UV al sistema [42]. Las ventajas de la radiación UV se relacionan a la foto-reducción de iones de Fe (III) a Fe (II), un paso que produce grandes cantidades de radicales $\cdot\text{OH}$, acelera la descarboxilación de complejos $[\text{FeRCO}_2]^{2+}$ a una rápida regeneración de iones Fe (II), los cuales pueden después reaccionar con moléculas de H_2O_2 . La regeneración de Fe (II) por radiación UV de los complejos de Fe (III) puede ser representado por las siguientes reacciones:



Además, se ha establecido que la irradiación UV de reactivo de Fenton, mejora la velocidad de reacción de la producción de radicales hidroxilo a través de la foto-descomposición y descomposición catalítica con Fe (II) de H_2O_2 y la foto-reducción de complejos $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ [35, 43, 44].

CAPÍTULO III

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Equipos utilizados

Equipo	Marca/Modelo
Conductímetro	Orion 145
Medidor de pH	OAKTON2100
Espectrofotómetro UV-VIS	Cary100
Columna C18	Microsorb 100
Cromatógrafo de líquidos	Shimadzu HPLC-10
Analizador de COT	Shimadzu TOC- VCHS
Columna para ácidos carboxílicos	Bio-Rad Aminex HPX87H
4 lámparas de luz negra de bajo consumo	Marca OMNILUX

3.2 Reactivos utilizados

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
4-aminoantipirina	$C_{11}N_3OH_{13}$	Aldrich chemical company. Inc	98%
Hidróxido de amonio	NH_4OH	Productos Químicos Monterrey	Grado reactivo
Ferricianuro de potasio	$K_3Fe(CN)_6$	Fermont	99.6%
Cloruro de sodio	$NaCl$	J.T.Baker	97%
Sulfato de hierro heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Jalmek	98%
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Jalmek	30%
Agua	H_2O	J.T. Baker	grado HPLC
Acetonitrilo	C_2H_3N	J.T. Baker	grado HPLC
Metanol	CH_4O	Fermont	grado HPLC

Acetato de sodio	$C_2H_3NaO_2$	Jalmek	grado HPLC
Estándar de fenol	C_6H_6O	Ricca Chemical Company	99%
Estándar 2-4-6 Triclorofenol	$C_6H_2Cl_3OH$	Sigma Aldrich	99%
Estándar 3-metil fenol	C_7H_8O	Sigma Aldrich	99%

2.3 Metodología experimental

La recolección de la muestra se llevó a cabo en la refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa" ubicada en Cadereyta Jiménez, Nuevo León. Se tomaron aproximadamente 40 L de muestra en recipientes de polietileno y se preservaron a 4°C durante el traslado y en el laboratorio.

3.3.1 Determinación de parámetros fisicoquímicos

Salinidad, conductividad, sólidos disueltos totales y pH

Para determinar estos parámetros se utilizó el conductímetro Orion modelo 145, previamente calibrado, se leyó en un vaso de precipitado con 50 mL de muestra cada uno de los parámetros, estableciendo así las características iniciales del agua residual. El pH se midió con el pH metro OAKTON modelo 2100 previamente calibrado utilizando 50 mL de muestra de agua residual.

3.3.2 Determinación de fenoles totales

Preparación de reactivos:

Para la determinación de los fenoles totales se siguió la metodología de la norma NMX-AA-050-SCFI-2001. Se preparó una curva de calibración con 25 mL de disoluciones de fenol con concentraciones de 1 a 10 mgL⁻¹. Se añadieron 2.5 mL de una disolución de amoníaco, 0.5 eq.L⁻¹ para alcalinizar a pH 10 ± 0.1, y 1.0 mL de la disolución de 4-aminoantipirina (2% P/V), se mezcló bien y se adicionó 1.0 mL de la disolución de ferricianuro de potasio (8% P/V), y se agitó.

Después de 15 min se transfirió a la celda y se leyó la absorbancia de las muestras, estándares y blanco a 510 nm y, posteriormente, se realizó la curva de calibración.

Se hicieron las determinaciones en el equipo UV-VIS y se obtuvieron las absorbancias, a partir de la curva de calibración se calcularon las concentraciones de las muestras, y se determinaron los porcentajes de remoción de fenoles totales.

3.3.3 Determinación de COT

Se determinó el carbono orgánico total mediante el método de combustión a la muestra inicial, y a las muestras tratadas por electrocoagulación, Fenton y foto-Fenton, a partir de los resultados obtenidos, se calcularon los porcentajes de remoción de COT.

3.3.4 Tratamiento de electrocoagulación

Para llevar a cabo el tratamiento de electrocoagulación en la primera etapa se trabajó con placas de hierro y aluminio de 36 cm^2 de área de contacto, las cuales se sometieron a una limpieza con lija para remover óxidos de la superficie y, posteriormente, se limpiaron con acetona para desengrasar. Se colocaron las placas en el reactor de manera vertical a 1 cm de distancia entre las placas y se conectaron a la fuente de poder de acuerdo con la configuración del reactor en cada experimento. Se utilizaron 100 mL de agua residual de una refinera del petróleo y se añadió la cantidad de NaCl necesaria para mantener un voltaje de 4-5 V en cada experimento. El montaje del experimento se puede apreciar en la figura 3.1.

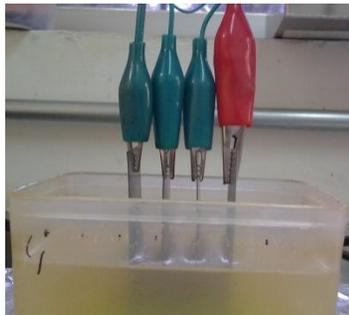


Figura 3. 1.- Reactor para realizar el tratamiento de electrocoagulación con los electrodos orientados verticalmente.

Se siguieron las mismas condiciones para aplicar el tratamiento de electrocoagulación en la segunda etapa solo se cambió la posición de los electrodos de forma horizontal, utilizando un reactor de acrílico diseñado para este tipo de electrocoagulación, el montaje de este tipo de experimento se muestra en la figura 3.2.

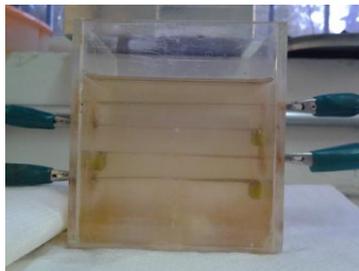


Figura 3. 2.- Reactor para realizar el tratamiento de electrocoagulación con los electrodos orientados horizontalmente.

3.3.5 Tratamiento Fenton

Para llevar a cabo el tratamiento Fenton del agua electrocoagulada se prepararon disoluciones a partir de H_2O_2 al 30% y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, estas disoluciones se añadieron al agua electrocoagulada, previamente ajustada a pH 3 con NaOH y H_2SO_4 , se utilizaron 100 mL de agua electrocoagulada colocados en un vaso de precipitado, los experimentos se mantuvieron en agitación constante en una placa de agitación.

3.3.6 Determinación de compuestos fenólicos por HPLC

Previamente en el grupo de investigación se realizó un análisis por cromatografía de gases-masa (GC-MS) de la muestra de agua residual inicial, en la cual se identificaron los siguientes compuestos fenólicos: fenol, 3-metil-fenol y 2-4-6 triclorofenol. Por esta razón el análisis de degradación de compuestos fenólicos por HPLC se enfocó en estos tres analitos.

Para la determinación de los compuestos fenólicos se utilizó el Cromatógrafo de líquidos Shimadzu HPLC-10 con una columna microsorb 100 C18 de tamaño de partícula 5.0 μm , LxID (mm) 250 x 4.6. Se preparó la fase móvil $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ 55:45, pH 3.4 para eluir a los analitos de fenol y 3 metil-fenol a una longitud de onda de 269 nm a un flujo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para eluir al analito 2-4-6 triclorofenol se utilizó la fase móvil $\text{MeOH}/\text{ACN}/\text{Ac. Na}$ 35:25:40 y se leyó a una longitud de onda de 293 nm a un flujo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de estas disoluciones y utilizando dicha columna se identificaron los tiempos de retención de cada analito. Se realizaron las curvas de calibración para fenol y 3 metil-fenol en mezcla y para el 2-4-6 triclorofenol.

Se analizaron la muestra inicial y las muestras tratadas por electrocoagulación y por Fenton, estableciéndose así las concentraciones iniciales de cada analito en la muestra inicial, y la concentración de estos, después de cada tratamiento.

3.3.7 Tratamiento foto-Fenton

Para llevar a cabo el tratamiento foto-Fenton del agua electrocoagulada se ajustó a pH 3 con NaOH y H_2SO_4 , se añadieron las disoluciones preparadas a partir de H_2O_2 al 30% y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en un vaso de precipitado, y se irradió con luz UVA, proveniente de 4 lámparas de luz negra (315-400 nm) de bajo consumo, además se añadió aireación por medio de una manguera sumergida en la disolución durante 1 hora.

3.3.8 Determinación de ácidos carboxílicos por cromatografía de exclusión iónica

Después del tratamiento foto-Fenton se llevó a cabo el análisis de ácidos carboxílicos por cromatografía de exclusión iónica, para determinar la presencia de ácidos, productos de la degradación de compuestos fenólicos, para ello se utilizó una cromatógrafo HPLC-10 Shimadzu, con una columna Bio-Rad Aminex HPX87H, además, una fase móvil 5 mM H₂SO₄ para eluir a los ácidos a 0.6 mL.min⁻¹, los cuales se observaron a una longitud de onda de 210 nm. Este procedimiento se tomó a partir de lo reportado por Serra, A. *et. al.*, en 2009 [45].

3.4 Diseño de experimentos

3.4.1 Tratamiento de electrocoagulación

Primera etapa

Para llevar a cabo los experimentos de electrocoagulación se trabajó en dos etapas; en la primera etapa se trabajó con un diseño factorial fraccionado 3³⁻¹, se decide utilizar este diseño porque se estudiaron tres variables en tres niveles y el diseño fraccionado permitió reducir a 9 el número de experimentos, en este diseño se consideraron los siguientes factores y niveles mostrados en la tabla 3.1. En donde se considera el tipo de electrodo, (Fe/Al), la configuración de los electrodos, monopolar en paralelo (MP), bipolar (B), y monopolar en paralelo (MS), así como la densidad de corriente de 10 hasta 20 mA.cm⁻².

Tabla 3. 1.- Diseño factorial fraccionado para electrocoagulación (primera etapa)

Nivel/Factor	Tipo de electrodo(TE)	Configuración de electrodos(CE)	mA.cm ⁻² (j)
1	Al-Al	MP	10
2	Fe-Al (a-c)	B	15
3	Fe-Fe	MS	20

Como se mencionó anteriormente los experimentos que resultan de este diseño experimental son 9, por lo que a continuación se muestra en la tabla 3.2 la matriz de experimentos que se realizaron para evaluar la primera etapa del tratamiento de electrocoagulación. Los experimentos se identificaron como EC seguido del número 1 al 9.

Tabla 3. 2.- Matriz de experimentos del diseño factorial fraccionado 3³⁻¹

Tratamiento	TE/CE/j
EC1	Al-Al/MP/10
EC2	Al-Al/B/20
EC3	Al-Fe/MP/15
EC4	Al-Al/MS/15
EC5	Fe-Fe/MP/20
EC6	Al-Fe/B/10
EC7	Al-Fe/MS/20
EC8	Fe-Fe/MS/10
EC9	Fe-Fe/B/15

Segunda etapa

Con los resultados obtenidos de este diseño se seleccionó el mejor tratamiento, con las más altas remociones de fenoles totales y COT, bajo estas condiciones se aplicó en tratamiento de electrocoagulación con los electrodos orientados horizontalmente.

Para determinar el efecto de la colocación de los electrodos en la eficiencia del tratamiento de electrocoagulación y mejorar la remoción de fenoles totales y COT, se aplicó un diseño factorial 2^4 con los electrodos colocados de manera horizontal; en la Tabla 3.3 se muestran las variables y niveles considerados.

Tabla 3. 3.- Diseño factorial 2^4 para la electrocoagulación horizontal (segunda etapa)

Nivel/Factor	pH	Densidad de corriente, (j,mA.cm ⁻²)	Tiempo, (t, min)	Agitación, (rpm)
1	4	25	30	155
2	7	40	60	380

Los experimentos que resultan de este diseño son 16, por lo que a continuación se muestra en la tabla 3.4 la matriz de experimentos que se realizaron para evaluar la segunda etapa del tratamiento de electrocoagulación. Los experimentos se identificaron como EC seguido del número 1 al 16.

Tabla 3. 4.- Matriz de experimentos del diseño factorial 2⁴

Tratamiento	j/t/pH/rpm
EC1	j-25, t,60, pH,7,rpm380
EC2	j -25, t,30,pH,7,rpm155
EC3	j -25, t,60,pH,4,rpm155
EC4	j -40, t,60, pH,4,rpm380
EC5	j -40, t,30, pH,4,rpm155
EC6	j -25, t,60, pH,4,rpm380
EC7	j -40, t,60, pH,7,rpm155
EC8	j -40, t,60, pH,4,rpm155
EC9	j -40, t,30, pH,7,rpm155
EC10	j -25, t,30, pH,7,rpm380
EC11	j -40, t,30, pH,7,rpm380
EC12	j -25, t,30, pH,4,rpm380
EC13	j -40, t,30, pH,4,rpm380
EC14	j -40, t,60, pH,7,rpm380
EC15	j -25, t,30, pH,4,rpm 155
EC16	j -25, t,60, pH,7,rpm 155

3.4.2 Tratamiento Fenton

El tratamiento Fenton se aplicó al agua electrocoagulada bajo las mejores condiciones obtenidas en la segunda etapa del tratamiento de electrocoagulación. Para aplicar este tratamiento se utilizó un diseño factorial completo 2^3 .

En la Tabla 3.5 se presentan las variables y niveles correspondientes a la aplicación del tratamiento Fenton. En la tabla 3.6 la matriz de experimentos correspondiente a este diseño, identificados como F1 al F8.

Tabla 3. 5.- Diseño factorial 2^3 para el tratamiento Fenton

Nivel/Factor	Tiempo, min	Fe ²⁺ , mgL ⁻¹	H ₂ O ₂ , mgL ⁻¹
1	15	6.6	204
2	30	19.8	612

Tabla 3. 6.- Matriz de experimentos del diseño factorial 2^3

Tratamiento	Fe ²⁺ , mgL ⁻¹	H ₂ O ₂ , mgL ⁻¹	T, min
F1	19.8	612	30
F2	19.8	204	30
F3	19.8	204	15
F4	6.6	612	15
F5	6.6	204	15
F6	6.6	204	30
F7	19.8	612	15
F8	6.6	612	30

3.4.3 tratamiento foto-Fenton

En los experimentos de foto-Fenton no se utilizó un diseño de experimentos ya que los experimentos se realizaron variando la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 tomando como referencia las concentraciones encontradas en el tratamiento Fenton, se tomaron muestras cada 10 min durante 1 h aplicando luz UVA (400-315 nm), de esta manera se determinaron las mejores condiciones para aplicar este tratamiento.

3.5 Disposición de residuos

Los residuos generados en esta investigación se dispusieron y clasificaron de acuerdo con las normas del Departamento de Manejo y Control de Residuos de la Facultad de Ciencias Químicas.

CAPÍTULO IV

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación. Primeramente, se presenta la caracterización del agua residual proveniente de la refinería del petróleo. Una vez realizada la caracterización, se muestran los resultados de aplicar el tratamiento de electrocoagulación al agua residual y se establecen las mejores condiciones para aplicar este tratamiento. Después se presentan los resultados de aplicar los tratamientos Fenton y foto-Fenton al agua electrocoagulada para lograr mayores porcentajes de mineralización. Por último, se exponen los resultados obtenidos por HPLC de los ácidos carboxílicos presentes en el agua después de aplicar dichos tratamientos.

4.1 Caracterización del agua residual

En la tabla 4.1 se presenta la caracterización fisicoquímica del agua residual.

Tabla 4. 1.- Caracterización fisicoquímica del agua residual inicial

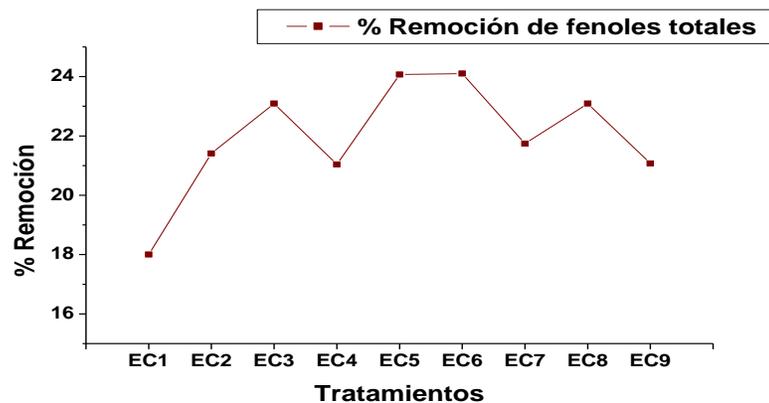
Parámetro	Unidades	Resultado	D.E. n=3
pH	Unidades de pH	7.3	±0.1
Conductividad	μS.cm ⁻¹	231	±3.5
TDS	mgL ⁻¹	110	±4.3
Salinidad	%	0.1	±0.5
Fenoles totales	mgL ⁻¹	123.5	±1.9
COT	mgL ⁻¹	248.7	±2.29
Color	--	Marrón claro	-

4.2 Electrocoagulación. Primera etapa

En la primera etapa del tratamiento de electrocoagulación se evaluaron las variables de tipo de electrodo, configuración de electrodos y densidad de corriente, cada experimento se llevó a cabo durante 20 min, y los electrodos se colocaron de manera vertical. Se realizaron 3 réplicas de los experimentos (n=3).

Los resultados de la remoción de fenoles totales de la primera etapa de electrocoagulación muestran que los tratamientos EC5 (Fe-Fe/MP/20) y EC6 (Al-Fe/B/10), tienen mayor remoción, 24.07 y 24.10 %, respectivamente,

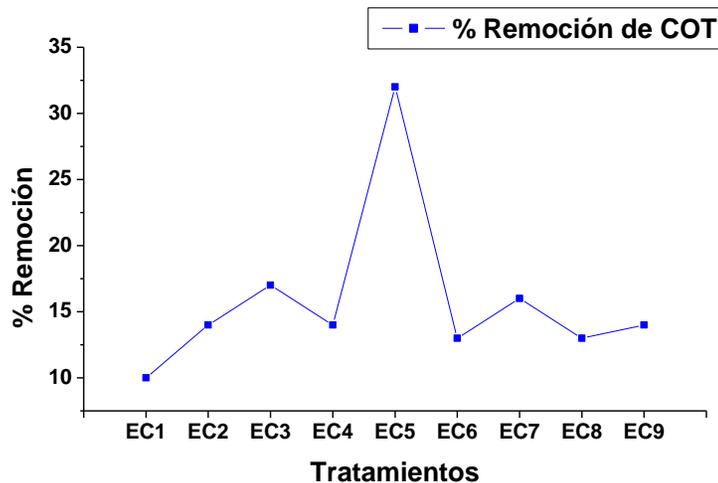
después de 20 min de tratamiento; en el tratamiento EC5 se usaron electrodos de hierro como ánodo y cátodo en configuración monopolar en paralelo, con una densidad de corriente de 20 mA.cm^{-2} , mientras que en el tratamiento EC6 se utilizaron electrodos de hierro y aluminio (ánodo y cátodo) en configuración bipolar y una densidad de corriente de 10 mA.cm^{-2} . Estos resultados coinciden con un estudio realizado en 2011 por Katal, R., *et al.* en el que encuentran que los electrodos de Fe funcionan eficientemente para la remoción de fenol, en configuración monopolar en paralelo [16]. Estos resultados de remoción de fenoles totales se muestran en la figura 4.3.



T	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EC7	EC8	EC9
D.S. n=3	±1.6	±1.8	±2.2	±1.2	±0.7	±1.8	±1.4	±2.5	±2.5

Figura 4. 3.- Remoción de fenoles totales

Por otra parte, los resultados de COT muestran que el tratamiento EC5 (Fe-Fe/MP/20) alcanza un porcentaje de remoción de 31.6% de COT, el cual fue el mejor de los tratamientos aplicados. Los resultados de remoción de COT se muestran en la figura 4.4.



T.	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EC7	EC8	EC9
D.S. n=3	±0.1	±2.3	±1.8	±1.0	±2.8	±2.7	±1.0	±1.4	±1.7

Figura 4. 4.- Remoción de carbón orgánico total

Tabla 4. 2.- Tabla comparativa de los porcentajes de remoción de fenoles totales y carbón orgánico total en los tratamientos EC5 y EC6.

Tratamiento	% Remoción fenoles totales	% Remoción de COT
EC5	24%±0.7	32%±2.8
EC6	24%±1.8	12%±2.7

En la tabla 4.2 se muestran los resultados del tratamiento de EC5, el cual resultó ser el mejor para remover tanto fenoles totales como carbón orgánico total. Por esta razón, es que se selecciona al tratamiento EC5 como el mejor, cuyas condiciones de trabajo son: electrodos de Fe-Fe, configuración monopolar en paralelo, densidad de corriente de 20 mA.cm⁻². Estos

tratamientos se llevaron a cabo con los electrodos colocados en forma vertical, por lo que se realizó el tratamiento EC5, con la colocación horizontal, buscando mejorar la remoción de fenoles totales.

Al aplicar el tratamiento EC5 con los electrodos colocados en forma horizontal, se mejoran considerablemente los resultados al obtener un 42 % de remoción de fenoles totales; en la figura 4.5 se muestran estos resultados.

Esta mejora en la remoción de fenoles totales se podría explicar debido a que la ubicación del ánodo de Fe por encima del cátodo, donde se produce gas H_2 , mejora la mezcla dentro del reactor en virtud de la macroconvección inducida por la creciente multitud de burbujas de H_2 que se adhieren a los flóculos de manera más eficiente, asegurando un alto porcentaje de remoción. Como consecuencia de esto, la polarización disminuiría en el ánodo y el Fe^{3+} se distribuiría de manera uniforme en la emulsión [15].

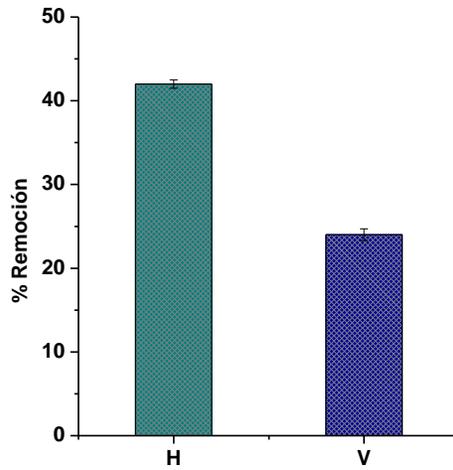


Figura 4.5.- Remoción de fenoles totales en el tratamiento de electrocoagulación con los electrodos colocados en formas horizontal (H), y vertical (V). n=3.

A partir de estos resultados se decide aplicar la electrocoagulación con los electrodos colocados horizontalmente, considerando otras variables para observar su efecto en el proceso y mejorar la remoción.

4.3 Electrocoagulación: segunda etapa

Para la aplicación de la electrocoagulación en esta etapa se consideraron las variables de pH, tiempo de tratamiento, agitación y densidad de corriente. Se seleccionaron los electrodos de Fe-Fe y la configuración monopolar en paralelo, ya que fueron las mejores condiciones encontradas anteriormente.

La remoción de fenoles totales alcanzó un 51% en algunos de los tratamientos, como se muestra en la figura 4.6.

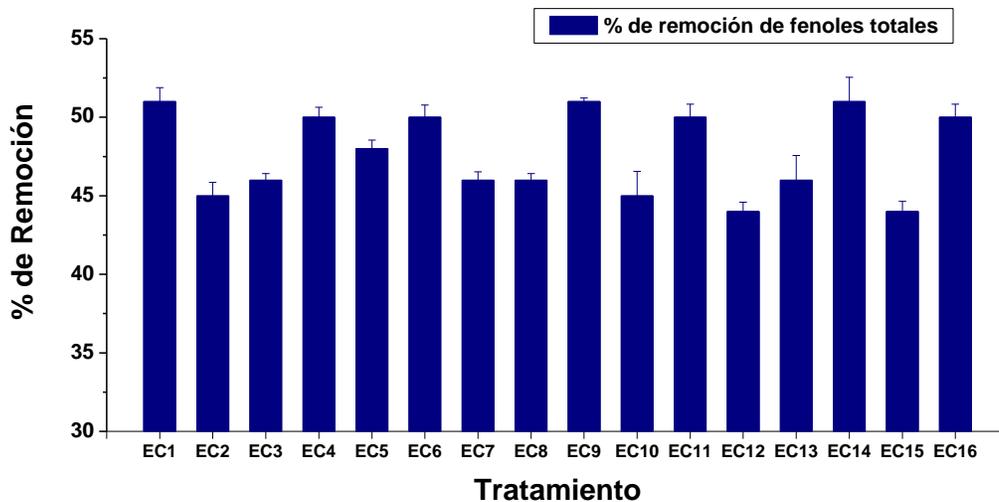


Figura 4. 6.- Remoción de fenoles totales, segunda etapa, n=3.

En la figura 4.7 se muestran los resultados para el carbono orgánico total que alcanza, bajo las condiciones descritas, un 35% de remoción.

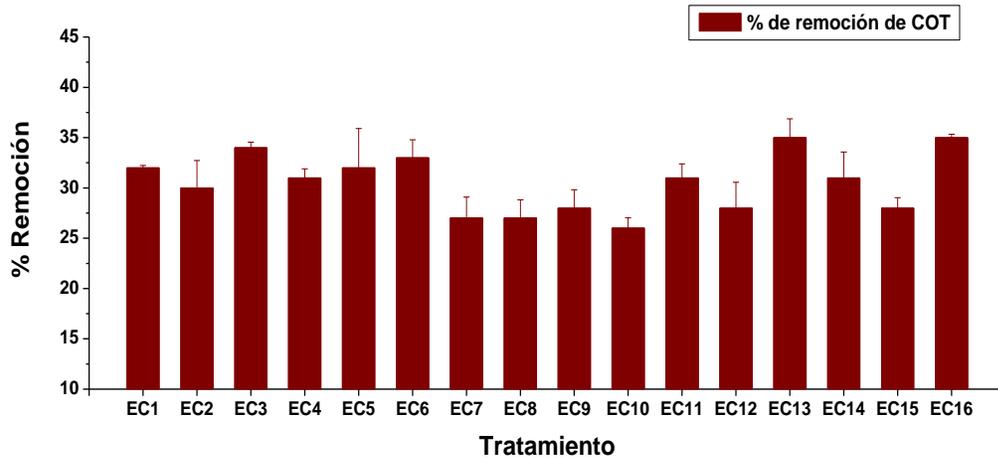


Figura 4. 7.-Remoción de COT, segunda etapa, n=3.

El análisis estadístico de estos resultados muestra que existe una interacción negativa en el proceso de electrocoagulación entre las variables de tiempo y densidad de corriente, es decir, que la remoción disminuye al aplicar un valor alto de ambas variables, o bien, valores bajos de ambas variables.

Por ejemplo, el tratamiento EC1 (j-25, t-60, pH-7, rpm-380) tiene un valor bajo de densidad de corriente y un valor alto en el tiempo de tratamiento, bajo estas condiciones se remueve 51% de fenoles totales y 32% de COT, mientras que al aumentar la densidad de corriente y el tiempo, como en el tratamiento EC7 (j-

40, t-60, pH-7, rpm-155) el porcentaje de remoción baja a 46% para fenoles totales y a 27% para COT, esta interacción negativa entre estas variables se muestra en los siguientes diagramas de Pareto: para la remoción de fenoles totales en la figura 4.8, y para COT en la figura 4.9. Como puede observarse, en el caso de COT también se observa el mismo comportamiento mencionado anteriormente.

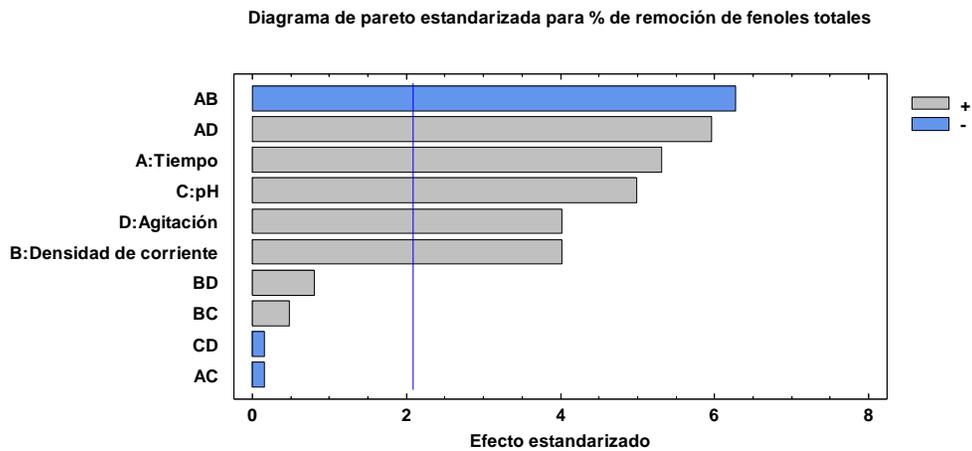


Figura 4. 8.- Diagrama de Pareto para % de remoción de fenoles totales.

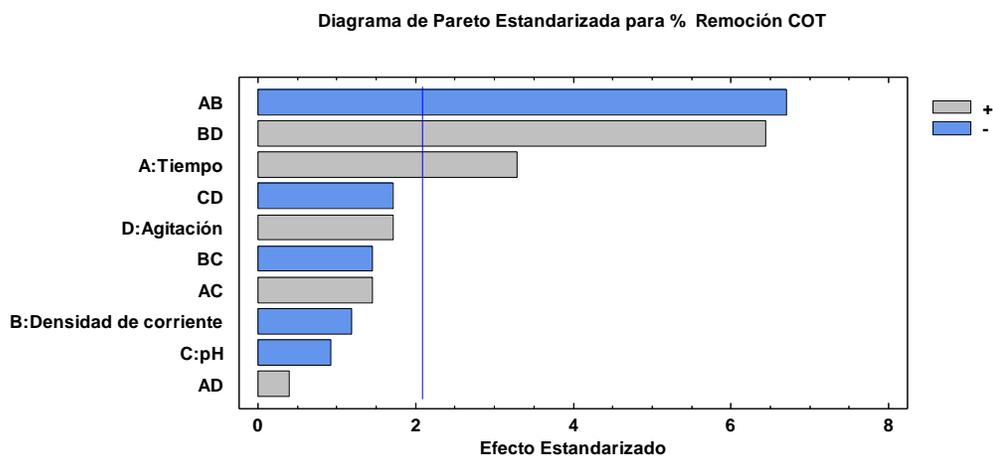


Figura 4. 9.- Diagrama de Pareto para % de remoción de carbón orgánico total.

Este fenómeno podría ser explicado debido a que a altas densidades de corriente la cantidad de metal oxidado aumenta, lo que favorece la formación de flóculos, por lo que se incrementa la remoción del contaminante, además, las altas densidades de corriente favorecen la formación de pequeñas burbujas, lo que resulta en un mayor flujo ascendente, una rápida eliminación de contaminantes y la flotación de lodos. Por otra parte, se prefieren tiempos cortos de electrólisis debido a que al aumentar el tiempo los contaminantes adsorbidos podrían ser liberados debido a la saturación por lo que la eficiencia disminuye [6, 9, 16].

De acuerdo con estos resultados, las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de electrocoagulación son, pH: 7, tiempo de tratamiento: 30 min, agitación: 155 rpm y densidad de corriente: $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; lo cual está en correspondencia con la aplicación de tiempos cortos de tratamiento y valores altos de densidad de corriente.

En relación con la aplicación de la agitación, su función principal es la de transferir eficientemente el material coagulante que se forma por la oxidación de los electrodos. Si el material coagulante no se dispersa eficientemente en el reactor, el contenido del reactor no puede ser homogéneo y se pueden diferenciar regiones, es decir, hay sitios en los que no se mezclan los coagulantes con el agua. La velocidad adecuada de la agitación contribuye a la homogenización de la temperatura y el pH en el volumen del reactor. Sin embargo, las altas velocidades pueden destruir los flóculos formados en el

reactor y formar pequeños flóculos que son difíciles de remover del agua [6, 46]. Esto podría explicar por qué en este diseño resultó mejor la agitación a 155 rpm que a 380 rpm, ya que a 155 rpm se favoreció la distribución homogénea de los coágulos en el reactor sin llegar a destruirlos.

Está establecido que el pH tiene una influencia considerable en el rendimiento del proceso de electrocoagulación, por lo que esta variable fue considerada en este diseño; se prefirió aplicar el proceso a pH 4 y 7 debido a que se conoce que a pH mayores a 7 los iones de hierro llegan a precipitar formando hidróxidos [24, 27, 28].

Los resultados indican que se alcanzan mayores remociones cuando el pH inicial es 7, a este valor de pH está la muestra de agua residual sin tratar. Esto puede atribuirse a que cuando la solución se vuelve ácida la oxidación del Fe (II) a (Fe III) disminuye, debido a esto la remoción disminuye; cuando el pH va aumentando este proceso de oxidación se incrementa así como la polimerización de los iones coagulantes, por lo que la remoción se ve favorecida [47]. Resultados similares se reportaron anteriormente por Katal, *et al.*, quienes encontraron que el pH 7 es el óptimo para remover más del 95% de fenol, a partir de una concentración inicial de 34 mgL^{-1} [16].

Lo anterior se deduce de la gráfica de superficie de respuesta estimada que se muestra en la figura 4.10.

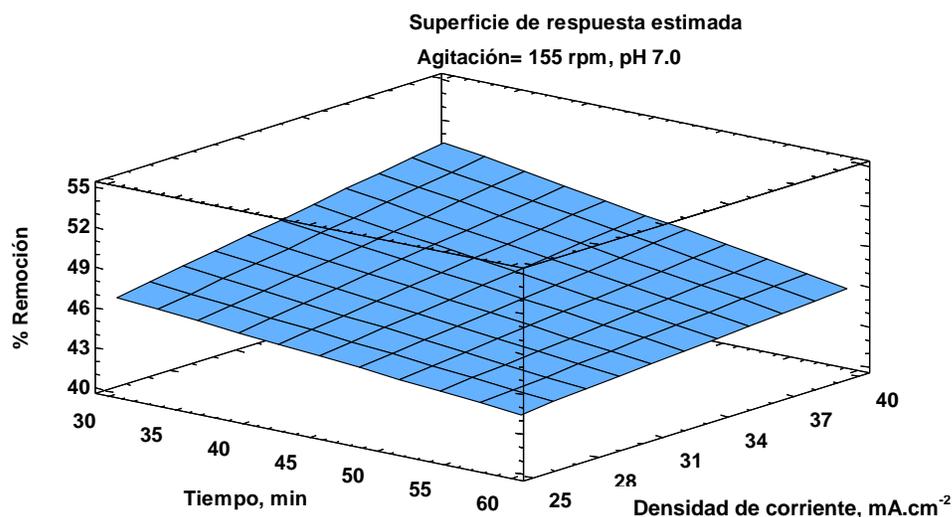


Figura 4. 10.- Superficie de respuesta estimada para el porcentaje de remoción de fenoles totales en función de las variables consideradas.

Considerando el efecto negativo entre las variables de tiempo y densidad de corriente, se decide reducir el tiempo del tratamiento a 20 min. Con un valor alto de densidad de corriente de 40 mA.cm⁻² y un tiempo de 20 min, la remoción se incrementa para fenoles totales y COT a 52.4% y 42.3%, respectivamente. Al incrementar a 50 mA.cm⁻² se observa una disminución en la remoción de fenol y COT, esto podría explicarse porque la oxidación de los electrodos se ve afectada por la formación de óxido en su superficie, lo que le impide seguir generando más iones coagulantes, además de que puede ocurrir la desorción

de los contaminantes hacia el medio, con el tiempo, el espesor de esta capa aumenta, reduciendo la eficiencia del proceso, [48], además también puede ocurrir la desorción de los contaminantes hacia el medio por lo que la remoción se ve afectada, ese resultado se muestra en la figura 4.11.

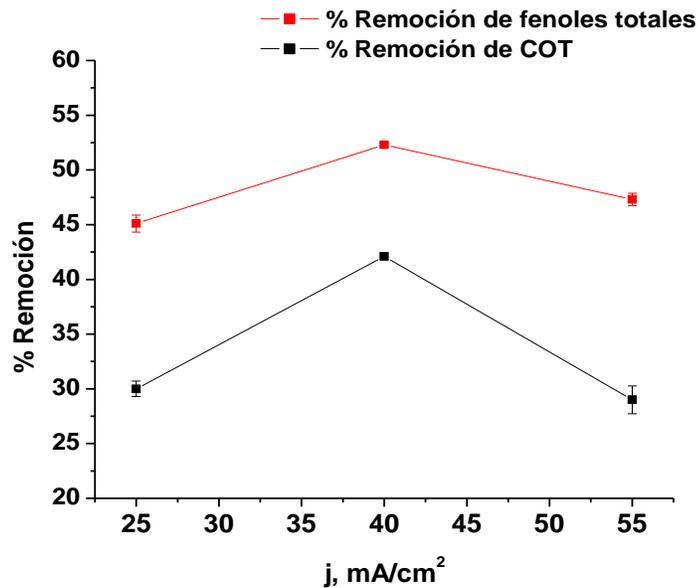


Figura 4. 11.- Efecto de la remoción de fenoles totales y carbón orgánico total al incrementar la densidad de corriente.

De acuerdo con estos resultados, se establece que las mejores condiciones para la aplicación de la electrocoagulación son, electrodos de hierro, $j=40$ mA.cm⁻², $t= 20$ min, pH 7, agitación de 155 rpm, con electrodos orientados horizontalmente y en configuración monopolar en paralelo, logrando remover 52.4% de fenoles totales y 42.3% de COT.

4.4 Tratamiento Fenton para la muestra tratada por electrocoagulación

El tratamiento Fenton se aplicó al agua electrocoagulada bajo las mejores condiciones encontradas anteriormente, las cuales se resumen en la tabla 4.3, donde se muestran los porcentajes de remoción y las concentraciones de fenoles totales y COT al final del tratamiento. Para evaluar la efectividad de este tratamiento se utilizó un diseño factorial 2^3 , como se mencionó en la metodología (Tabla 3.5), en donde se estudiaron las variables de concentración de Fe^{2+} , H_2O_2 y tiempo de tratamiento.

Tabla 4. 3.- Condiciones del agua electrocoagulada antes de aplicar el tratamiento Fenton.

Condiciones de operación	Análisis	Remoción al final del tratamiento EC	Concentración al final del tratamiento EC	D.E.
j=40 mA.cm ⁻² t= 20 min A= 155 rpm pH = 7	Fenoles totales	52%	59.2 mgL ⁻¹	±0.14
	COT	42%	144.2 mgL ⁻¹	±0.28

El análisis de fenoles totales por la reacción con 4-aminoantipirina de las muestras tratadas por Fenton, no resultaron con el color característico, es decir, cuando hay presencia de fenoles el color característico es naranja rojizo, esto puede ser debido a la baja concentración de fenoles remanentes en la muestra, ya que se espera que el tratamiento Fenton aplicado haya degradado a los compuestos fenólicos.

Para corroborar que los fenoles totales fueron casi totalmente removidos se realizó un barrido espectral de un estándar de fenol de 100 mgL^{-1} desde 200 nm hasta 360 nm para determinar su longitud de onda máxima, la cual fue a 269 nm , como se muestra en la figura 4.12.

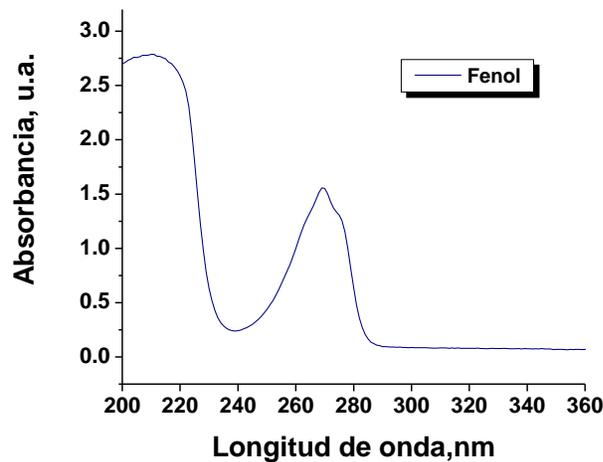


Figura 4. 12.- Espectro de absorción del estándar de fenol, 100 mgL^{-1}

Este barrido espectral se tomó como referencia para compararlo con el de las muestras obtenidas de cada uno de los 8 experimentos, así como también se realizó un barrido espectral de la muestra electrocoagulada; los resultados muestran que presenta una banda característica del fenol, a la misma longitud de onda de la banda del estándar, pero en este caso de menor absorbancia, mientras que al realizar el barrido espectral de las muestras después del tratamiento Fenton, éstas no presentaron dicha banda característica a 269 nm , como se observa en la figura 4.13. Este

resultado corrobora la aplicación exitosa del tratamiento Fenton a la muestra electrocoagulada en las mejores condiciones encontradas.

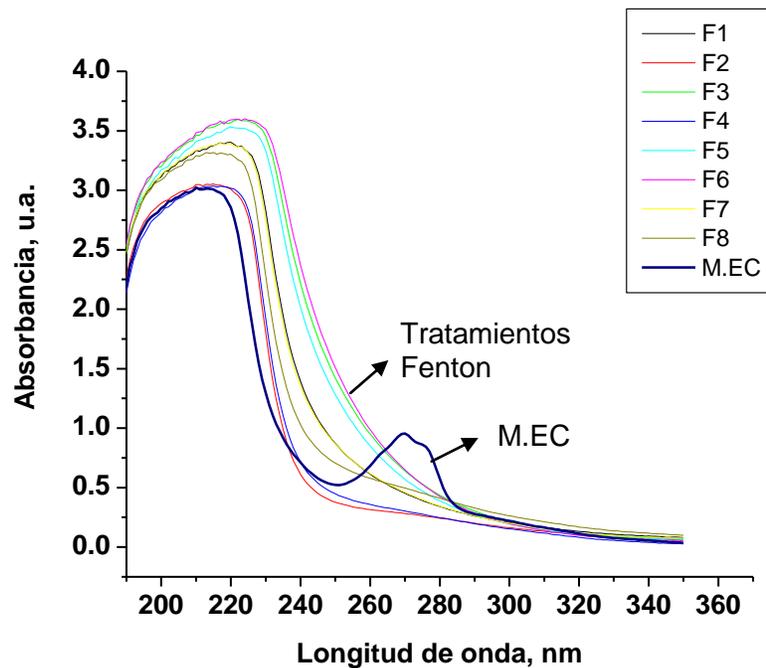


Figura 4. 13.- Barrido espectral de las muestras electrocoaguladas y tratadas por Fenton

Por otra parte, los resultados de COT muestran que con el tratamiento F7 se alcanza un porcentaje de remoción de 57.6 %, que es el más alto obtenido, y corresponde a una concentración de 19.8 mgL^{-1} de Fe^{2+} , 612 mgL^{-1} de H_2O_2 en un tiempo de reacción de 15 min a pH 3. En la figura 4.14 se presenta este resultado.

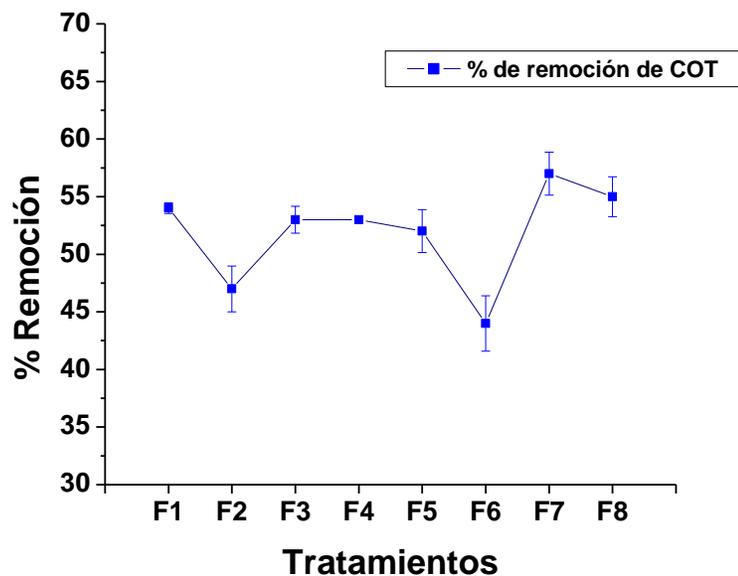


Figura 4. 14.- Remoción de carbón orgánico total para los tratamientos Fenton

4.5 Determinación de compuestos fenólicos por HPLC

Para realizar el análisis por HPLC, primero se realizaron los barridos espectrales de los compuestos fenol, 3-metil-fenol y 2-4-6 triclorofenol en el espectrofotómetro UV-Vis, estos fueron identificados en el agua residual previamente por un análisis GC-MS y, se determinó la longitud de máxima absorbancia de la banda secundaria para los tres analitos, que son, 269 nm para el fenol, 271 para el 3-metil-fenol y 293 nm para el 2-4-6 triclorofenol; esto sirvió para establecer las longitudes de onda en el equipo HPLC, a las cuales se detectaron dichos analitos, se aprecian, también, las bandas primarias, mucho más intensas que las bandas secundarias, presentes sólo en compuestos insaturados, sin embargo, se seleccionan las longitudes de máxima

absorbancia de las bandas secundarias por ser específicas de cada analito; en la figura 4.15 se muestra esta determinación espectroscópica.

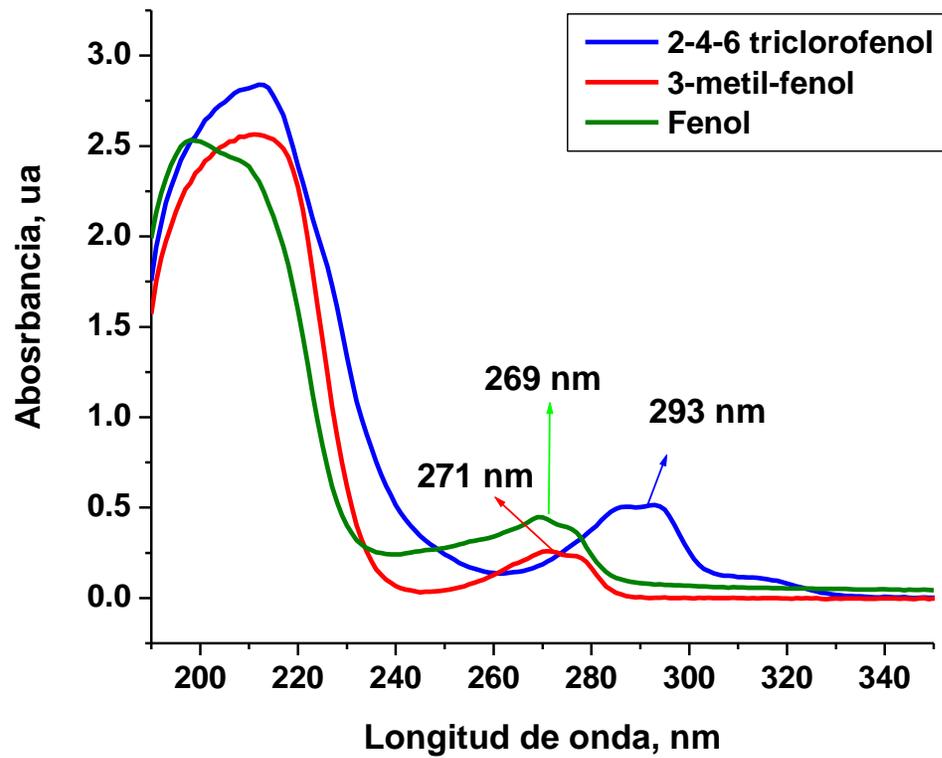


Figura 4. 15.- Barridos espectrales de los analitos fenol, 3-metil-fenol y 2-4-6 triclorofenol.

Se establecieron los parámetros del método cromatográfico de los tres analitos, así como los tiempos de retención y las condiciones de la fase móvil. Se realizaron las curvas de calibración para cada analito, estos parámetros se resumen en la tabla 4.4 y los respectivos cromatogramas se representan en las figuras 4.16 y 4.17. El límite de detección (LD) se calculó a partir de la siguiente ecuación, $LD = y_B + 3 s_B$, la cual se define como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, Y_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, S_B .

Tabla 4. 4.- Parámetros obtenidos por cromatografía de líquidos de alta resolución

Analito	T _R , min	Condiciones	Fase móvil	LD	Rango de la curva	Ecuación
Fenol	5.1	Columna C18 Flujo:1mL.min ⁻¹	H ₂ O/ACN 70:30 pH 3.4	0.7 mgL ⁻¹	1-10 mgL ⁻¹	y = 66.248x + 30.954 R ² = 0.9968
3-Metil fenol	7.1			0.2 mgL ⁻¹	1-10 mgL ⁻¹	y = 239.79x + 64.999 R ² = 0.9978
2,4,6 triclorofenol	4.5		MeOH/ACN/ Ac.NH ⁴⁺ . 35:25:40	0.3 mgL ⁻¹	1-10 mgL ⁻¹	y = 362.48x + 186.77 R ² = 0.9964

Gráficas de los tiempos de retención de los analitos fenol, m-cresol 2,4,6-triclorofenol:

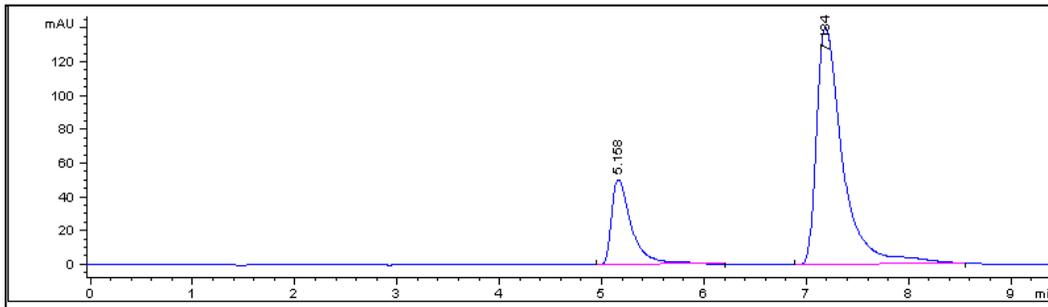


Figura 4. 16.- Cromatograma de fenol y m-cresol, estándar de 10 mgL^{-1} para cada uno.

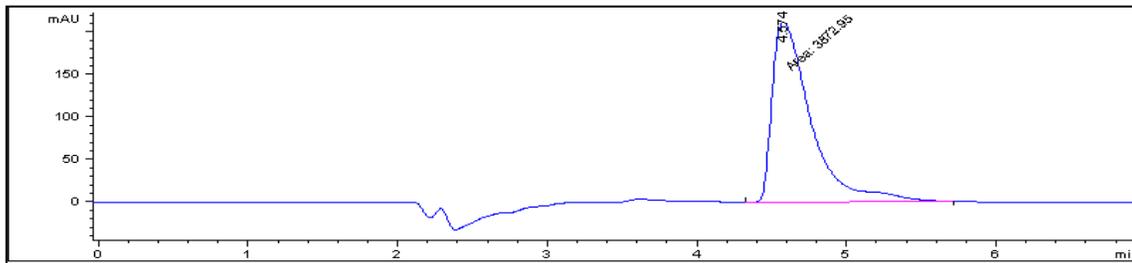


Figura 4. 17.- Cromatograma de 2-4-6 triclorofenol, estándar de 10 mgL^{-1}

Una vez establecido el método cromatográfico de HPLC se analizó la muestra inicial de agua residual, la muestra tratada por electrocoagulación y, después de aplicado el tratamiento Fenton para detectar la presencia de los compuestos fenólicos remanentes. La muestra de agua residual y la tratada por EC, fueron diluidas antes de ser analizadas, y se calcularon sus concentraciones con la

curva de calibración, los resultados de las concentraciones se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4. 5.- Concentraciones iniciales de compuestos fenólicos.

Analito	Concentración en el agua residual, mgL ⁻¹	Concentración en la muestra EC, mgL ⁻¹	Concentración en la muestra Fenton, mgL ⁻¹
Fenol	98.2	48.7	<LD
3-metil fenol	1.6	<LD	<LD
2-4-6 Ttriclorofenol	8.1	6.2	<LD

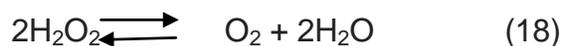
Aplicando el tratamiento Fenton al agua electrocoagulada, se observa que este tratamiento es efectivo para degradar a los compuestos fenólicos presentes, ya que al final de este tratamiento no se detectó la presencia de estos por HPLC. Sin embargo, sólo se remueve el 57% de COT, lo que se atribuye a la complejidad química de la muestra de agua residual, que puede contener otros compuestos orgánicos (figura 4.14).

Para lograr porcentajes de remoción de COT más altos se decide aplicar el tratamiento foto-Fenton, con el que, además, se pudiera obtener la completa degradación y mineralización de los compuestos intermediarios que se forman al romperse el anillo aromático de los compuestos fenólicos.

4.6 Tratamiento foto-Fenton para la muestra tratada por electrocoagulación

El proceso foto-Fenton se aplicó al agua electrocoagulada y llevó a cabo con luz UVA proveniente de 4 lámparas de luz negra (315-400 nm) de bajo consumo, se decidió investigar el efecto de la relación de concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 y, además, el efecto que tiene en el proceso aplicar aireación, ya que con el oxígeno suministrado se intenta favorecer la oxidación de compuestos orgánicos con el reactivo Fenton. El proceso se monitorizó en función del COT, en un tiempo de tratamiento de 1 h. Los resultados muestran que las mejores condiciones son 306 mgL^{-1} de H_2O_2 y 19.8 mgL^{-1} de Fe^{2+} con aireación, ya que a mayor concentración de ambos reactivos la remoción de COT disminuye, de igual manera al bajar la concentración de Fe^{2+} la remoción disminuye.

Esto se podría explicar debido a la competencia que hay por los radicales hidroxilo, ya que estos pueden reaccionar con los contaminantes y con el H_2O_2 , esta competencia por los radicales disminuye la cantidad de radicales HO^\bullet (ecuaciones 16 y 17) y, además, los radicales HO_2^\bullet formados durante la reacción entre H_2O_2 y los HO^\bullet son menos reactivos que el radical HO^\bullet . Por otra parte, la autodescomposición de H_2O_2 en O_2 y H_2O (ecuación 18) consume cierta cantidad de H_2O_2 y, por lo tanto, la cantidad de radicales HO^\bullet no aumenta, esto se muestra en la figura 4.18- [33, 43].



Se observa, además, que al aplicar aireación al sistema la concentración de COT disminuye, ya que la concentración de COT es más baja cuando se aplica aireación que cuando no se aplica aireación, bajo las condiciones de 612 mgL⁻¹ de H₂O₂ y 19.8 mgL⁻¹ de Fe²⁺.

La contribución de la aireación al aplicarse al sistema se debe a su aporte de oxígeno a la disolución, que una vez que se ha iniciado la generación de radicales HO[•] por el reactivo Fenton y estos atacan la materia orgánica se generan los radicales R[•] (ecuación 19), que no es una molécula estable, y es mucho más reactiva, esta reacciona con O₂ y se forma un radical peróxido orgánico (ecuación 20), que a su vez es inestable y genera CO₂ (ecuación 21, donde R' es una cadena carbonada con un carbono menos que R[•]). Este R', a su vez, puede volver a reaccionar con O₂ (ecuación 22) y, de esta manera, el resultado es que la cadena carbonada va perdiendo en cada paso un carbono, quedando más corta y, generando CO₂, gracias a la reacción con el oxígeno [49].

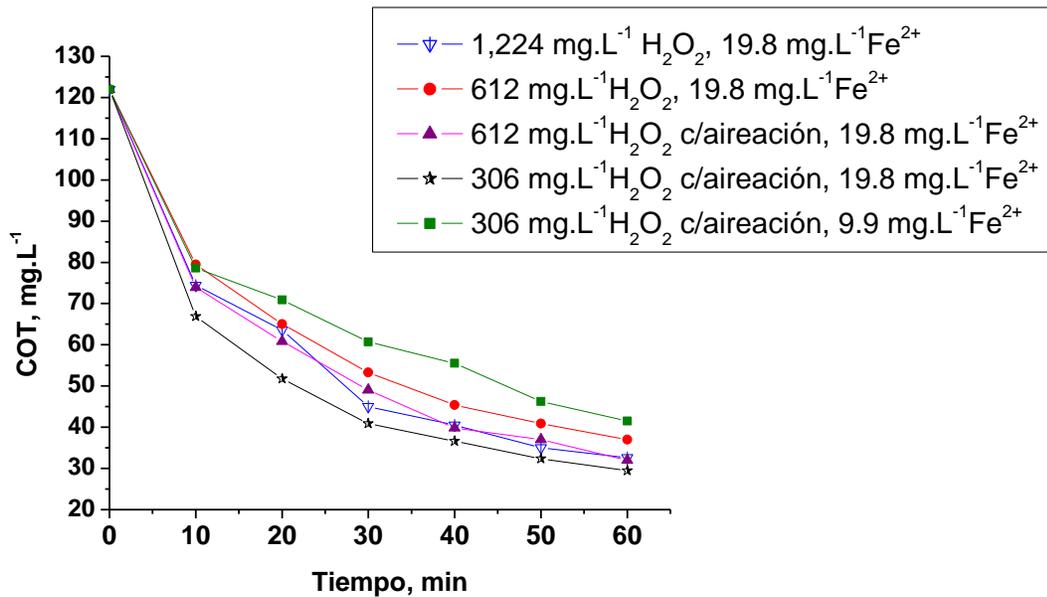


Figura 4. 18.- Tratamiento foto-Fenton: concentración de COT en función del tiempo.

Para evaluar los efectos de la luz, se llevaron a cabo experimentos bajo las mejores condiciones encontradas anteriormente en presencia y ausencia de los componentes del reactivo de Fenton.

Los resultados indican que la ausencia de Fe^{2+} , H_2O_2 o de ambos reactivos en el proceso foto-Fenton, no favorece el proceso, por otro lado, si solo se lleva a cabo la reacción Fenton, la reacción comienza a disminuir aproximadamente a los 30 min, probablemente a la lenta regeneración del Fe^{2+} , sin embargo, cuando se aplica luz UVA, la reacción continúa, gracias a la foto-reducción de

iones de Fe (III) a Fe (II), lo cual favorece la disminución de COT, esto se observa a continuación en la figura 4.19 [18, 36].

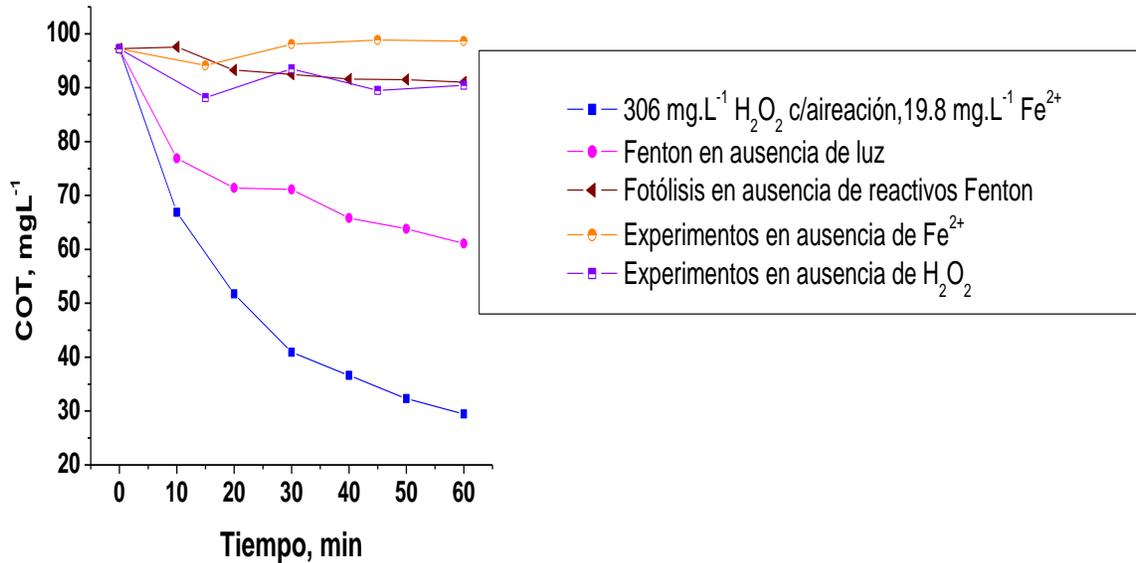


Figura 4. 19.- Tratamientos para evaluar el efecto de cada parámetro en el proceso foto-Fenton.

Se llevó a cabo el seguimiento de degradación de los compuestos fenólicos por HPLC de la muestra de agua electrocoagulada tratada por foto-Fenton, se observa que desde los primeros 5 min los picos del fenol y del m-cresol desaparecen. En la figura 4.20, se muestran estos resultados mientras que en la figura 4.21 se presentan los resultados de la degradación del triclorofenol.

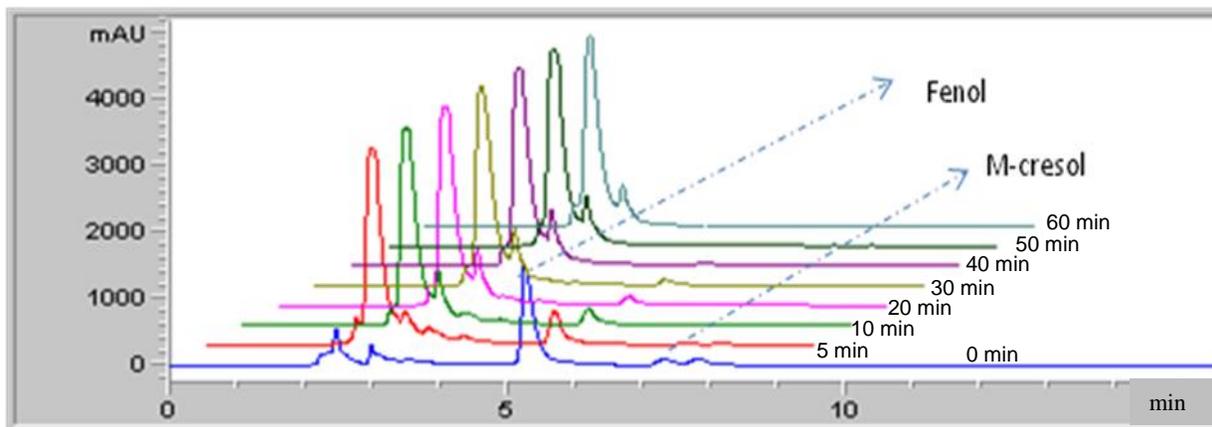


Figura 4. 20.- Seguimiento por HPLC de la degradación de fenol y m-cresol en la muestra electrocoagulada tratada por foto-Fenton.

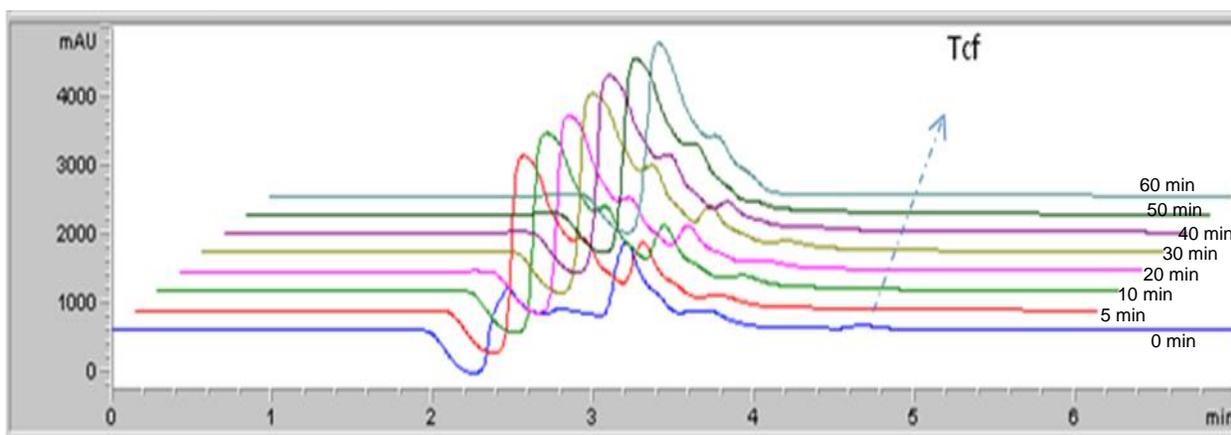


Figura 4. 21.- Seguimiento por HPLC de la degradación de 2-4-6 triclorofenol en la muestra electrocoagulada tratada por foto-Fenton.

Con la finalidad de conocer algunos subproductos que se formaron después de la degradación mediante el tratamiento foto-Fenton, se analizaron por cromatografía de exclusión iónica algunos ácidos carboxílicos, y con base en antecedentes de la degradación del fenol se propusieron analizar los siguientes ácidos: oxálico, maléico, malónico, succínico, fórmico, acético y fumárico [33, 36, 50], los parámetros obtenidos del análisis cromatográfico se muestran en la tabla 4.6 y los tiempos de retención de dichos ácidos se muestran en la figura 4.22.

Tabla 4. 6.- Parámetros obtenidos por cromatografía de exclusión iónica.

Analito	Tr, min	Condiciones	Rango de la curva (mgL ⁻¹)	Ecuación
Oxálico	6.2	Aminex HPX87H Flujo:0.6mL.min ⁻¹ 5 mM de H ₂ SO ₄ como eluyente	1-15	Y=67.00x+37.19 R ² =0.9947
Maléico	9.2		1-15	Y=871.89x+639.09 R ² =0.9976
Malónico	10.0		1-15	Y=15.45x+8.16 R ² =0.9997
Succínico	11.8		1-15	Y=7.64x+5.88 R ² =0.9971
Fórmico	13.6		1-15	Y=29.82x+20.04 R ² =0.9975
Acético	14.9		1-15	Y=35.70x+21.09 R ² =0.9980
Fumárico	16.0		1-15	Y=826.99x+372.03 R ² =0.9980

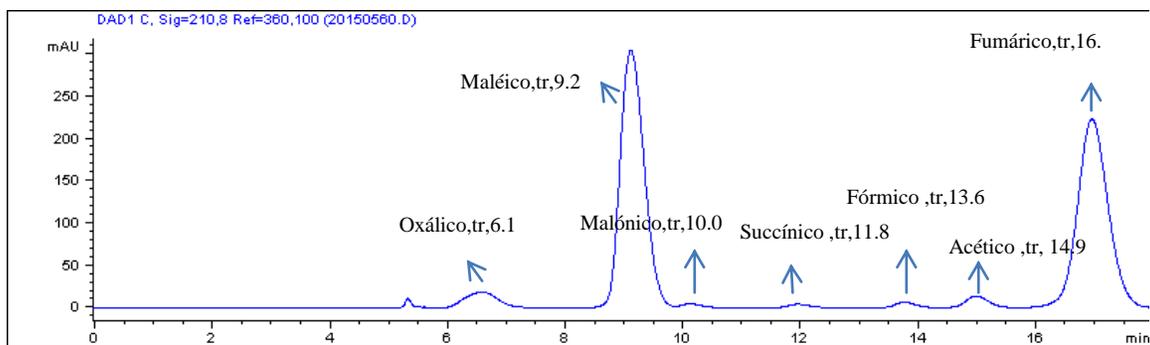


Figura 4. 22.- Cromatograma de la mezcla de ácidos: oxálico, maleico, malónico, succínico, fumárico, acético y fórmico.

Una vez establecidos los tiempos de retención de cada analito, se comparó el cromatograma de la mezcla de los ácidos, con la muestra electrocoagulada antes y después del tratamiento foto-Fenton, y se observó que la concentración de ácidos carboxílicos en la muestra electrocoagulada es muy baja y menor a 1 mgL^{-1} ; cuando se compara con la muestra electrocoagulada y tratada por foto-Fenton, se observa que la concentración de algunos ácidos se incrementa debido a la degradación de los compuestos fenólicos presentes, esto se observa en la figura 5.23.

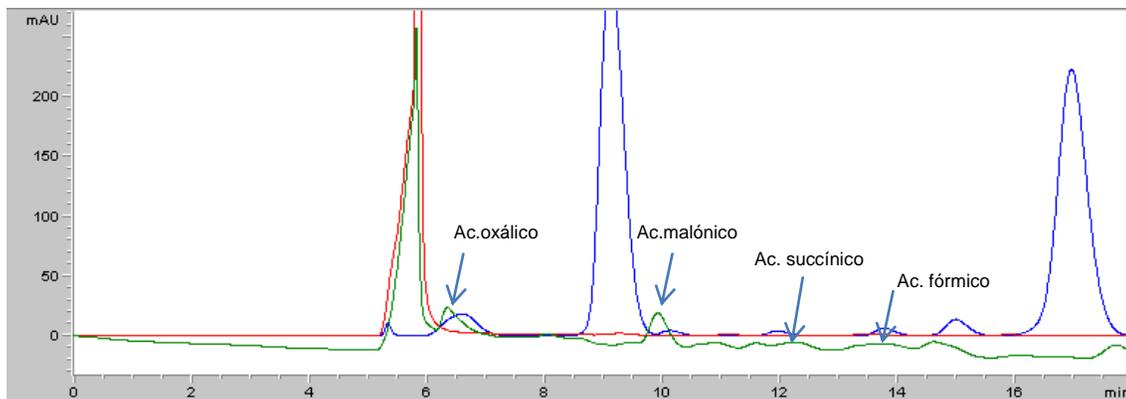


Figura 4. 23.- Cromatograma de la muestra electrocoagulada tratada con foto-Fenton con referencia a la mezcla de ácidos. Azul: mezcla de patrón de ácidos. Roja: muestra EC. Verde: tratamiento FF (60 min).

Se realizó el seguimiento de la formación de ácidos carboxílicos por HPLC, a los 5 min de reacción, y posteriormente cada 10 min, pudiendo observar la formación de dichos ácidos conforme el tiempo de reacción, como se muestra en la figura 4.24.

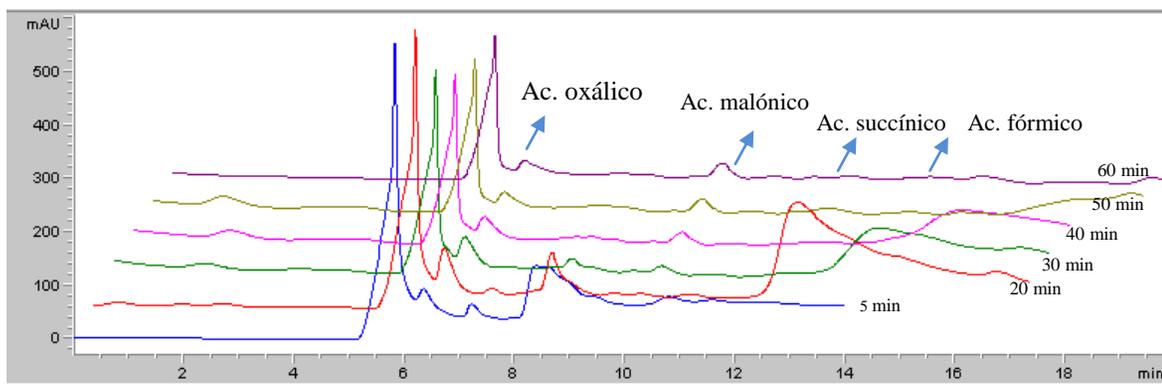


Figura 4. 24.- Cromatograma correspondiente a la formación de ácidos carboxílicos en la muestra de agua electrocoagulada tratada con foto-Fenton.

La degradación de la muestra se llevó a cabo durante 1 h bajo radiación UVA con 306 mgL^{-1} de H_2O_2 , 9.9 mgL^{-1} de Fe^{2+} , con aireación, quedando, después de este tiempo, un remanente de 41.4 ppm de COT. Calculando la concentración de carbono que aporta cada molécula, la suma da un total de 24 ppm de carbono; la diferencia entre el valor obtenido por este cálculo y los 41.4 mgL^{-1} de COT obtenidos experimentalmente al final del tratamiento, pudiera explicarse por la presencia de otros ácidos que no fueron identificados, y que aportan esa concentración de carbono. Los resultados de los cálculos efectuados se reportan en la tabla 4.7.

Tabla 4. 7.- Ácidos carboxílicos identificados en la muestra de agua electrocoagulada y después de aplicado el tratamiento foto-Fenton.

Analito	Tiempo de retención, min	Concentración, mgL^{-1}	Concentración de Carbono, mgL^{-1}
Ac. Oxálico	6.3	5.1	1.3
Ac. Malónico	9.9	20.4	12.9
Ac. Succínico	12.2	15.4	6.2
Ac. Fórmico	13.6	6.7	1.7
Ac. Acético	4.20	60.0	1.6
			Total= $24 \text{ mgL}^{-1}\text{C}$

5.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los procesos aplicados para tratar el agua residual de la refinería del petróleo son efectivos para remover y degradar los compuestos fenólicos presentes. Para el tratamiento de electrocoagulación, las mejores condiciones de operación fueron las siguientes: $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tiempo de tratamiento de 20 min, pH 7, agitación de 155 rpm, con electrodos orientados horizontalmente en configuración monopolar en paralelo, usando electrodos de hierro. Bajo estas condiciones se obtuvo una remoción de fenoles totales y de COT de 52.4% y 42.3%, respectivamente.

La aplicación al agua residual electrocoagulada del tratamiento Fenton, conduce a la degradación de los compuestos fenólicos remanentes del tratamiento de EC a concentraciones menores a 1 mgL^{-1} , siendo las condiciones siguientes las mejores obtenidas para el intervalo de estudio aplicado: concentración de 19.8 mgL^{-1} de Fe^{2+} y 612 mgL^{-1} de H_2O_2 en un tiempo de reacción de 15 min a pH 3. Estas condiciones conducen a un 57.6 % de remoción de COT.

Con el fin de mejorar los porcentajes de mineralización de los fenoles totales remanentes del tratamiento de electrocoagulación, se aplicó el tratamiento foto-Fenton con luz UVA. Los mejores resultados se obtienen con 306 mgL^{-1} de H_2O_2 y 19.8 mgL^{-1} de Fe^{2+} , con aireación, removiéndose un 88% de COT.

El tratamiento de electrocoagulación aplicado remueve los compuestos fenólicos y al aplicar el tratamiento Fenton al agua electrocoagulada se eliminan todos los fenoles completamente, sin embargo, el COT sólo disminuye un 57.6%. Aplicando el tratamiento foto-Fenton al agua electrocoagulada se incrementa el grado de mineralización de los contaminantes, con lo que se corrobora la hipótesis planteada para este proyecto.

Los tratamientos combinados aplicados resultan ser muy efectivos para la remoción de compuestos fenólicos en este tipo de agua residual, por lo que se sugiere realizar estudios para la aplicación de los mismos a gran escala. No hay reportes en la literatura de la aplicación del tratamiento combinado EC-foto-Fenton a este tipo de agua residual y tampoco se ha reportado la eliminación total de los compuestos fenólicos presentes en aguas de una refinería de petróleo en México.

6.- APÉNDICES

APÉNDICE 1

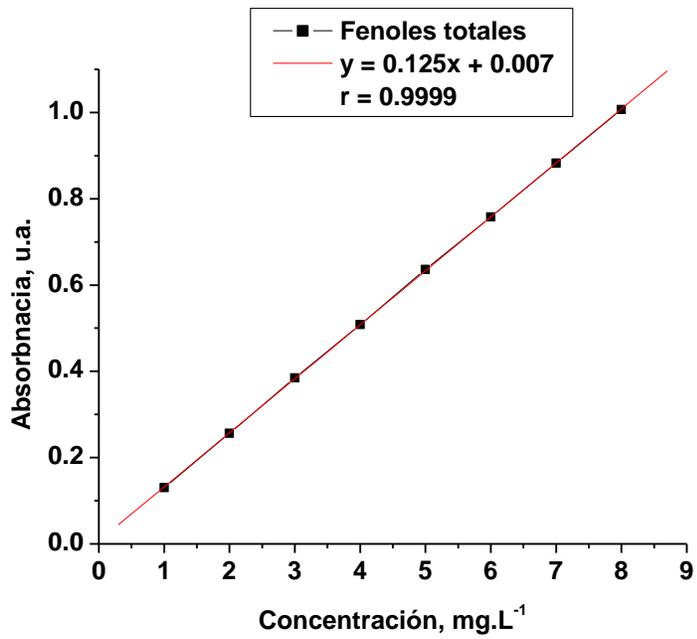


Figura A.- Curva de calibración de fenoles totales obtenida por UV-VIS.

APÉNDICE 2

Curvas de calibración obtenida por HPLC de fenol, 3-metil-fenol y 2-4-6 triclorofenol.

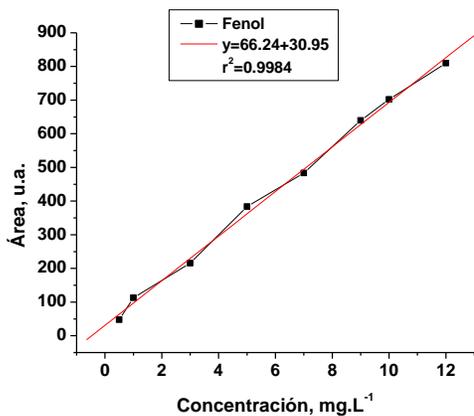


Figura A.- Curva de calibración de fenol.

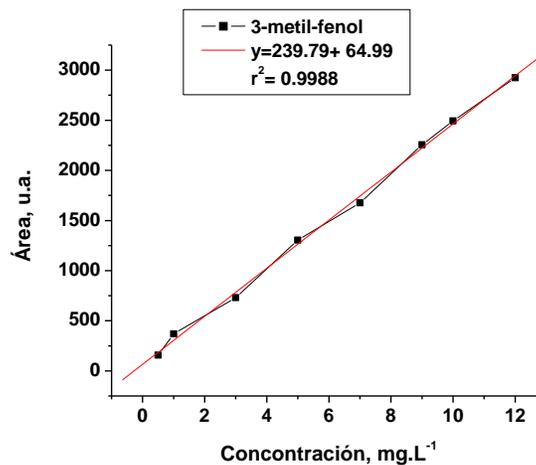


Figura B.- Curva de calibración de 3-metil-fenol.

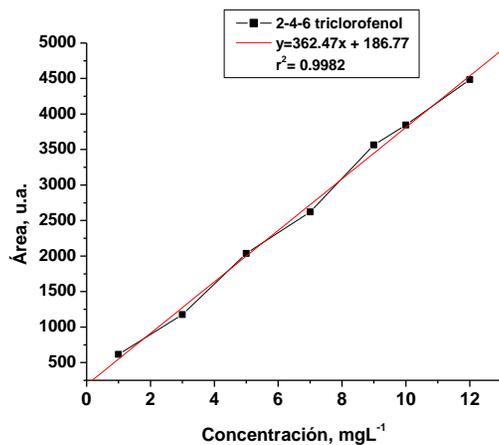


Figura C.- Curva de calibración de 2-4-6 triclorofenol.

APÉNDICE 3

Curvas de calibración de los ácidos carboxílicos obtenidas por HPLC,
(cromatografía de exclusión iónica)

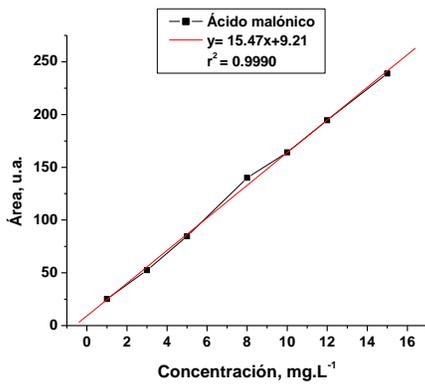


Figura A.- Curva de calibración de ácido malónico.

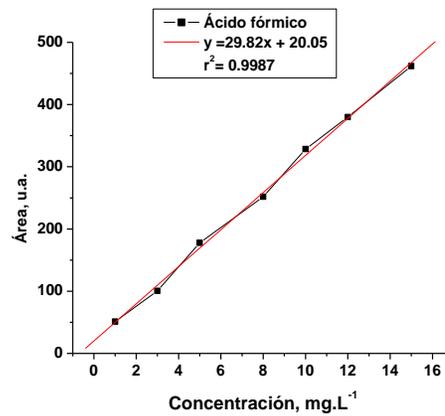


Figura B.- Curva de calibración de ácido fórmico.

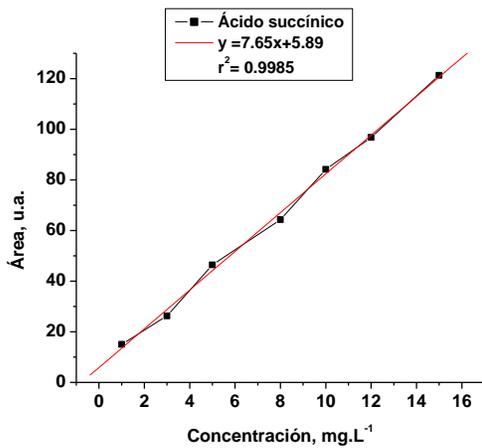


Figura C.- Curva de calibración de ácido succínico.

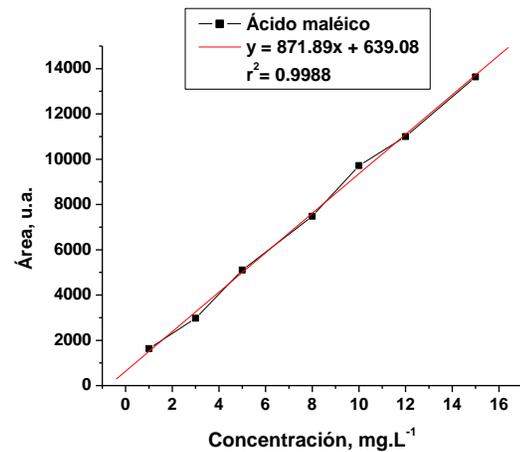


Figura D.- Curva de calibración de ácido maléico.

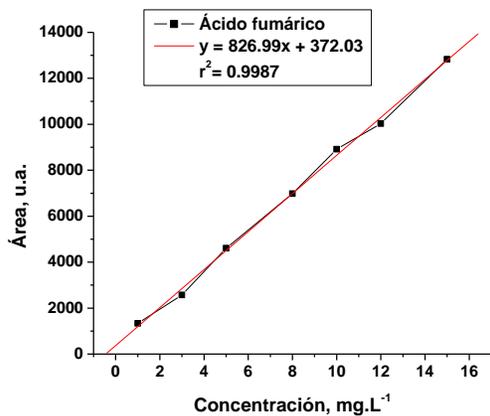


Figura E.- Curva de calibración de ácido fumárico.

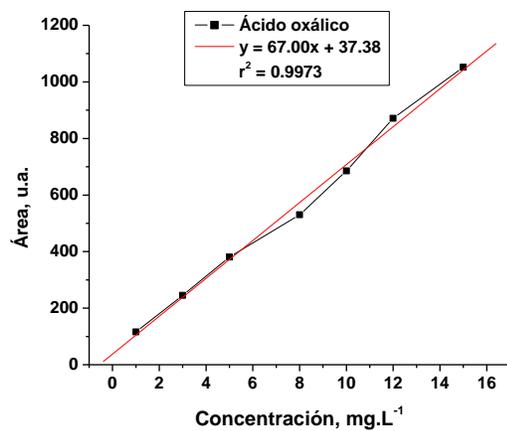


Figura F.- Curva de calibración de ácido oxálico.

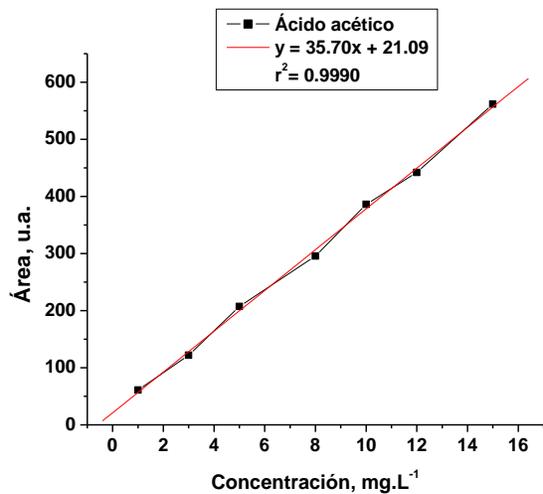


Figura G.- Curva de calibración de ácido acético.

7.-REFERENCIAS

1. SEMARNAT. *Agua. Informe de la situación del medio ambiente en México, Compendio de Estadísticas clave y de desempeño ambiental 2012* [citado 2013 23 de septiembre]; edición 2012:[Disponible de: http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/00_intros/introduccion.html].
2. Brillas, E.S.I.O.M.A., *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Chem. Rev., **2009**. 109: p. 6570-6631
3. Abdelwahab, O., N.K. Amin, and E.S.Z. El-Ashtouky, *Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater*. J. Hazard. Mater., **2009**. 163(2-3): p. 711-716.
4. Yavuz, Y., A.S. Kopalal, and Ü.B. Ögütveren, *Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods*. Desalination, **2010**. 258(1-3): p. 201-205.
5. Diya'uddeen, B.H., W.M.A.W. Daud, and A.R. Abdul Aziz, *Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review*. Process Saf. and Environ. Prot., **2011**. 89(2): p. 95-105.
6. Modirshahla, N., M.A. Behnajady, and S. Mohammadi-Aghdam, *Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., **2008**. 154(1-3): p. 778-786.
7. De Luis, A.M., et al., *Analysis of the Toxicity of Phenol Solutions Treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe Oxidative Systems*. Ind. Eng. Chem. Res., **2011**. 50(4): p. 1928-1937.
8. Yıldız, Y.Ş., A.S. Kopalal, and B. Keskinler, *Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation*. Chem. Eng. J., **2008**. 138(1-3): p. 63-72.
9. El-Naas, M.H., et al., *Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater*. J. Environ. Manage., **2009**. 91(1): p. 180-185.
10. Yang, C., *Electrochemical coagulation for oily water demulsification*. Sep. Purif. Technol., **2007**. 54(3): p. 388-395.
11. Mollah, M., et al., *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., **2004**. 114(1-3): p. 199-210.
12. Velazquez-Peña, S., et al., *An Effective Electrochemical Cr(VI) Removal Contained in Electroplating Industry Wastewater and the Chemical Characterization of the Sludge Produced*. Ind. Eng. Chem. Res., **2012**. 51(17): p. 5905-5910.
13. İlhan, F., et al., *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*. J. Hazard. Mater., **2008**. 154(1-3): p. 381-389.
14. Fouad, Y.O.A., et al., *Performance of an electrocoagulation cell with horizontally oriented electrodes in oil separation compared to a cell with vertical electrodes*. Chem. Eng. J., **2009**. 145(3): p. 436-440.
15. Fouad, Y.O., *Separation of cottonseed oil from oil-water emulsions using electrocoagulation technique*. Alexandria Engineering Journal, **2014**. 53(1): p. 199-204.
16. Katal, R. and H. Pahlavanzadeh, *Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater*. Desalination, **2011**. 265(1-3): p. 199-205.
17. Ben Hariz, I., et al., *Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation*. Sep. Purif. Technol., **2013**. 107: p. 150-157.
18. Maciel, R., G.L. Sant'Anna, and M. Dezotti, *Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions*. Chemosphere, **2004**. 57(7): p. 711-719.
19. Huang, Y.-H., et al., *Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process*. J. Taiwan Inst. Chem. E., **2010**. 41(6): p. 699-704.
20. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar, *Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes*. Chem. Eng. J., **2012**. 183: p. 1-9.

21. Perdigón-Melón, J.A., et al., *Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater*. J. Hazard. Mater., **2010**. 181(1-3): p. 127-132.
22. Senn, A.M., Y.M. Russo, and M.I. Litter, *Treatment of wastewater from an alkaline cleaning solution by combined coagulation and photo-Fenton processes*. Sep. Purif. Technol., **2014**. 132: p. 552-560.
23. Ghanbari, F. and M. Moradi, *A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement*. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2015**. 3(1): p. 499-506.
24. İrdemez, Ş., N. Demircioğlu, and Y.Ş. Yildiz, *The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes*. J. Hazard. Mater., **2006**. 137(2): p. 1231-1235.
25. Koparal, A., et al., *Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation*. Sep. Purif. Technol., **2008**. 59(2): p. 175-182.
26. Zhang, S., et al., *Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **2013**. 117: p. 73-80.
27. Moreno-Casillas, H.A., et al., *Electrocoagulation mechanism for COD removal*. Sep. Purif. Technol., **2007**. 56(2): p. 204-211.
28. Moreno-Casillas, H.A., et al., *Electrochemical Reactions for Electrocoagulation Using Iron Electrodes*. Ind. Eng. Chem. Res, **2009**. 48: p. 2275-2282.
29. Restrepo Mejía, A., Garcés Giraldo, L.F., *La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas*. Producción + Limpia **2006**. Vol. I No.2: p. 58-77.
30. Vepsäläinen, M., *Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters*. VTT Science, **2012**. 19: p. 96 p.
31. Arango, G.S., López, G. A., *Tratamiento de aguas residuales del proceso de desengrase de autopartes con fines de reuso*, in Departamento de Ingeniería de Procesos. 2008, Universidad EAFIT: Medellín.
32. Adhoum, N., et al., *Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., **2004**. 112(3): p. 207-213.
33. R., A., A., Akgerman, *Advanced oxidation of phenolic compounds*. Adv. Environ. Res., **2000**. 4: p. 233-244.
34. Kim, T.-H., et al., *Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation*. J. Hazard. Mater., **2004**. 112(1-2): p. 95-103.
35. Lin, K., Yuan D., Chen M., Deng Y., *Kinetics and Products of Photo-Fenton Degradation of Triazophos*. J. Agric. Food Chem., **2004**. 52: p. 7614-7620.
36. Kavitha, V. and K. Palanivelu, *The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol*. Chemosphere, **2004**. 55(9): p. 1235-1243.
37. Pliego, G., et al., *Treatment of Highly Polluted Hazardous Industrial Wastewaters by Combined Coagulation–Adsorption and High-Temperature Fenton Oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res., **2012**. 51(7): p. 2888-2896.
38. Karthikeyan, S., et al., *Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes*. Desalination, **2011**. 281: p. 438-445.
39. Chen, F., M, W., Zhao, J. , *Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives*. J. Phys. Chem., **2002**. 106: p. 9485-9490.
40. Carmona, P.B., *Tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética mediante el proceso Fenton y con el sistema Fe/γ-Al₂O₃/H₂O₂*, en Facultad de Ciencias, Sección de Ingeniería Química. **2008**, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 247.
41. Zazo, J.A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Rodríguez J.J., *Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent*. Environ. Sci. Technol., **2005**. 39: p. 9295-9302.
42. Will, I.B.S., et al., *Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors*. Sep. Purif. Technol., **2004**. 34(1-3): p. 51-57.
43. Ahmed, B., et al., *Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters*. Ind. Eng. Chem. Res., **2011**. 50(11): p. 6673-6680.

44. E., M.S.A., *Proceso Fenton y foto-Fenton para la remoción de fenoles de efluentes generados en una planta de celulosa Kraft*. **2011**, Universidad Federal de Vicosa: Brasil. p. 83.
45. Serra, A., Domenech, X., Arias, C., Brillas, E., Peral, J. , *Oxidation of a-methylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light*. Appl. Catal. B: Environmental, **2009**. 89: p. 12–21.
46. Bayar, S., et al., *The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method*. Desalination, **2011**. 280(1-3): p. 103-107.
47. Escobar, C., C. Soto-Salazar, and M. Inés Toral, *Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater*. J. Environ. Manage., **2006**. 81(4): p. 384-391.
48. Holt, P.K., G.W. Barton, and C.A. Mitchell, *The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology*. Chemosphere, **2005**. 59(3): p. 355-367.
49. Utset, B., Garcia, J. , Casado, J., Domenech, X. , Peral, J., *Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions*. Chemosphere, **2000**. 41: p. 1187-1192.
50. Mijangos, F., Varona, F., Villota, N., *Changes in Solution Color During Phenol Oxidation by Fenton Reagent*. Environ. Sci. Technol., **2006**. 40: p. 5538-5543.