



“EXPLORACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES
PARA LA DEGRADACIÓN DE 4-NONILFENOL Y 4-TERCOCTILFENOL
EN DISOLUCIÓN ACUOSA”.

T E S I S

QUE PARA OBTENER L GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y
TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES**

PRESENTA

Q.I. ZURISADAY VILLEGAS GONZÁLEZ

ASESOR: DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR



AGRADECIMIENTO A CONAHCYT

Este proyecto se realizó bajo la asesoría del Doctor Mario Alfonso Murillo Tovar en el laboratorio de Química Analítica y Ambiental del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Para la ejecución de este proyecto se contó con el apoyo financiero del Programa de Becas Nacionales de Posgrado, otorgado por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT).

COMITÉ REVISOR

Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar

Dra. Josefina Vergara Sanches

Dra. Mariana Romero Aguilar

Dra. América Ramírez Arteaga

Dr. Edgardo Madrid Paulino

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico a mi bebé Zelda, ya que ella fue mi fuerza para seguir adelante a pesar de las circunstancias que tuvimos que vivir. Gracias a ti seguí luchando día a día para poder llegar hasta este momento, te amo con todo mi corazón.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	2
1.1. ANTECEDENTES	2
1.2. MARCO TEÓRICO	5
1.2.1. Aguas residuales	5
1.2.2. Composición de las aguas residuales	5
1.2.3. Contaminantes emergentes	6
1.2.4. Clasificación de los contaminantes emergentes	7
1.2.5. Efectos de los contaminantes emergentes sobre la salud humana	8
1.2.6. Disruptores Endocrinos	9
1.2.7. Alquilfenoles	11
1.2.8. Nonilfenol y sus etoxilatos	11
1.2.9. 4-nonilfenol	11
1.2.10. Propiedades fisicoquímicas del 4-nonilfenol	12
1.2.11. Efecto del 4-nonilfenol sobre el ambiente	13
1.2.12. 4-terc-octilfenol	13
1.2.13. Propiedades fisicoquímicas del 4-terc-octilfenol	14
1.2.14. Vías de exposición al 4-terc-octilfenol	14
1.2.15. Efecto del 4-terc-octilfenol sobre el ambiente	15
1.2.16. Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales	15
1.2.16.1. Tratamiento primario	15
1.2.16.2. Tratamiento secundario	16
1.2.16.3. Tratamiento avanzado o terciario	17
1.2.17. Procesos avanzados de oxidación	17
1.2.17.1. Procesos de oxidación avanzada basados en ozono	19
1.2.17.1.1. Ozonación (O₃)	19
1.2.17.1.2. O₃/ H₂O₂	20
1.2.17.1.3. O₃/UV	21
1.2.17.1.4. UV/O₃/H₂O₂	21
1.2.17.1.5. O₃/Catalizador	21
1.2.17.2. Procesos de oxidación avanzada basados en radiación ultravioleta	22
1.2.17.2.1. UV/ H₂O₂	22
1.2.17.2.2. UV/PDS	22

1.2.17.2.3.	UV/Cl ₂	22
1.2.17.3.	Procesos electroquímicos de oxidación avanzada.....	22
1.2.17.4.	Procesos catalíticos de oxidación avanzada.	23
1.2.17.4.1.	Proceso Fenton.....	23
1.2.17.4.2.	Foto-Fenton.....	24
1.2.17.4.3.	UV/ catalizador	24
1.2.17.5.	Procesos físicos de oxidación avanzada.....	24
1.2.17.5.1.	Rayo de electrones.....	24
1.2.17.5.2.	Ultrasonido.....	25
1.2.17.5.3.	Descarga electrohidráulica (Plasma)	25
1.2.17.5.4.	Microondas	25
1.2.18.	Extracción en fase solida.....	26
1.2.19.	Espectrofotometría UV-VIS	26
CAPITULO 2		27
2.1.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN	27
2.2.	JUSTIFICACIÓN	28
2.3.	HIPÓTESIS	28
2.4.	OBJETIVOS.....	28
2.4.1.	GENERAL	28
2.4.2.	ESPECÍFICOS	28
CAPITULO 3		29
3.1.	ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	29
3.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
3.2.1.	Reactivos y materiales.....	29
3.2.2.	Lavado y preparación del material.....	29
3.2.3.	Preparación de muestra sintética.....	29
3.2.4.	Determinación de alquilfenoles	30
3.2.5.	Identificación de los alquilfenoles	30
3.2.6.	Calibración instrumental.....	32
3.2.7.	Extracción y elución	33
3.2.8.	Selección de la fase estacionaria.....	34
3.2.9.	Ensayos de degradación.....	36
3.2.10.	Ensayo de la degradación del 4-nonilfenol con ozono	37

3.2.11.	Ensayos de degradación del 4-terc-octilfenol.....	39
3.2.11.1.	Preparación de muestra sintética 4-terc-octilfenol.....	39
3.2.11.2.	Ensayos con Ozono.....	39
3.2.11.3.	Ensayos con radiación ultravioleta.....	40
CAPITULO 4	42
4.1.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1.1.	Desempeño de los métodos de medición de los dos alquilfenoles.....	42
4.1.2.	Degradación de 4-nonilfenol con ozono.....	43
4.1.3.	Degradación de 4-terc-octilfenol con ozono.....	44
4.1.4.	Degradación de 4-terc-octilfenol con UV.....	45
4.1.5.	Evaluación costo- beneficio.....	47
CAPÍTULO 5	49
5.1.	CONCLUSIONES	49
5.2.	PERSPECTIVAS	49
BIBLIOGRAFÍA	50
ANEXOS	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. POA'S utilizados para la degradación de alquilfenoles.	3
Tabla 2. clases de contaminantes emergentes (Miriam Janet Gil, 2012).	7
Tabla 3. Efectos de los contaminantes emergentes sobre la salud humana (Patel, 2020).	8
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del 4-nonilfenol (Jun-rui Cheng, 2018).	12
Tabla 5. Efectos del 4-nonilfenol sobre el ambiente.	13
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del 4-terc-octilfenol (Lamidi W. B. Olaniyan, 2018).	14
Tabla 7. Degradación de 4-nonilfenol con ozono.	43
Tabla 8. Degradación de 4-terc-octilfenol con ozono.	45
Tabla 9. Degradación de 4-terc-octilfenol con radiación ultravioleta.	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Disruptores endocrinos en el ambiente (Carlos Barrios Estrada, 2018).	10
Figura 2. estructura química del 4-nonilfenol.	12
Figura 3. Vías de exposición al 4-terc-octilfenol.	15
Figura 4. Reacción de oxidación (J. M. Poyatos, 2010).	18
Figura 5. Clasificación de diferentes PAO. Los procesos establecidos a gran escala se marcan de color rosa, los procesos investigados a escala laboratorio y piloto de color verde y probados a escala laboratorio en color azul (David B. Miklos, 2018).	19
Figura 6. Cuatro pasos básicos para la extracción en fase sólida. (Mitra, 2003).	26
Figura 7. Estrategia experimental.	29
Figura 8. Balanza microanalítica CX265.	30
Figura 9. Espectrofotómetro UV-VIS.	30
Figura 10. Barrido de una disolución estándar de 4-nonilfenol a 0.060 mg/mL en acetonitrilo (Elaborada con datos del Anexo 1).	31
Figura 11. Barrido de una disolución estándar de 4-terc-octilfenol a 0.074 mg/mL en acetonitrilo (Elaborada con datos del Anexo 2).	31
Figura 12. Barrido de una disolución estándar de 4-terc-octilfenol a 0.037 mg/mL en acetonitrilo (Elaborada con datos del Anexo 3).	32
Figura 13. Tubos empacados con C₁₈ (izquierda) y sistema de vacío (derecha).	33
Figura 14. Extracto de 4-nonilfenol obtenido con C₈ en acetonitrilo (Elaborado con datos del Anexo 6).	34
Figura 15. Extracto de 4-nonilfenol obtenido con C₁₈ en acetonitrilo (Elaborado con datos del Anexo 7).	35
Figura 16. Señal encontrada en el extracto de 4-terc-octilfenol obtenido con C₁₈ en acetonitrilo (Elaborado con datos del Anexo 8).	36
Figura 17. Generador de ozono GL-3189.	36
Figura 18. Esquema del reactor (Dominguez, 2018).	37
Figura 19. Barrido UV de las disoluciones de 4-nonilfenol a) 0.0324 mg/L y b) 0.0308 mg/L y c. Blanco del método (Elaboradas con datos de Anexo 9).	38

Figura 20. Barrido UV de las disoluciones expuestas a ozono conteniendo a) 0.0073 mg/L y b) 0.0071 mg/L y c) 0.0070 mg/L de 4-terc-octilfenol (Elaboradas con datos de Anexo 10).	39
IFigura 21. Barrido UV para duplicados del blanco de la degradación de 4-terc-octilfenol (Elaboradas con datos de Anexo 10).	40
Figura 22. Barrido UV de las disoluciones de 4-nonilfenol a) y b) 0.0070 mg/L y c. Blanco del procedimiento de degradación (Elaboradas con datos de Anexo 11).	41
Figura 23. Rectas de calibración obtenidas para 4-terc-octilfenol (a) y 4-nonilfenol (b).	42
Figura 24. Espectro de absorción UV de 4-nonilfenol en agua destilada tratada con ozono (Elaborado con datos del Anexo 9).	43
Figura 25. Espectro de absorción UV de 4-terc-octilfenol en agua destilada tratada con ozono (Datos en Anexo 10).	45
Figura 26. espectro de absorción uv de 4-terc-octifenol en agua destilada tratada con radiación ultravioleta (Datos en Anexo 11).	46

INTRODUCCIÓN

El agua es una de las sustancias más importantes de la tierra, la cual cubre aproximadamente el 71% de la superficie de la Tierra y solo el 2.5% de esta es agua dulce. Todos los seres vivos necesitan agua para sobrevivir, por lo tanto, si no hay agua, no habría vida en la tierra. Debido a la industrialización y urbanización, el agua se ha contaminado y el riesgo del consumo de esta y su problema de saneamiento aumenta día a día en la mayoría de los países en desarrollo ya que se estima que aproximadamente 1.100 millones de personas en todo el mundo beben agua no potable. Este creciente problema de escasez de agua tiene una influencia negativa significativa en el desarrollo económico, los medios de vida humanos y la calidad ambiental en todo el mundo. Uno de los principales contaminantes encontrados en el agua son los contaminantes emergentes, los cuales constituyen un grupo de sustancias cuya regulación está siendo abordada, debido al incremento de su presencia en cuerpos de agua asociado principalmente a las acciones antropogénicas. Algunos de estos compuestos son disruptores endocrinos a bajas concentraciones, los cuales causan daños irreversibles en los ecosistemas y están siendo objeto de estudio especialmente en las últimas dos décadas. Debido a que los tratamientos convencionales de aguas residuales no han mostrado efectividad para la degradación de estos compuestos, se han estudiado alternativas para lograr su degradación, basadas en procesos de oxidación avanzada (POA). Específicamente los disruptores endocrinos 4-terc-octilfenol y 4-nonilfenol, los cuales son compuestos pertenecientes a la familia de los alquilfenoles, el 4-nonilfenol es utilizado como principio activo de tensoactivos no iónicos para uso en detergentes, dispersantes, emulsionantes y solubilizantes, estando presente en formulaciones de productos de aseo, de plaguicidas y de pinturas, siendo su principal vía de acceso al ambiente a través de aguas residuales. El 4-terc-octilfenol es producto de la descomposición de los polietoxilatos de alquilfenol (APEO), los tensoactivos no iónicos. Es un compuesto base para resinas de fenol formaldehído (Novolac) que se utiliza para una amplia gama de productos, incluidos neumáticos para automóviles, papel autocopiativo, tintas de impresión, detergentes y productos para el cuidado personal. Dado que los tratamientos de aguas residuales convencionales no son eficientes para degradar dichos compuestos, es necesario evaluar tratamientos y buscar nuevas alternativas que en lo posible sean económicamente viables, fáciles de emplear, y principalmente eficientes en la remoción de este contaminante. El proceso de oxidación basado en ozono es una técnica que ha sido aplicada a gran escala y ha demostrado ser eficiente para degradación de compuestos recalcitrantes, además, se ha comprobado la mejora de su eficiencia de degradación combinándolo radiación ultravioleta (UV). Con base a lo anterior se propone implementar una técnica de degradación de 4-nonilfenol por medio de oxidación basada en ozono y radiación UV. Esto permitirá la selección de las condiciones óptimas de degradación.

CAPÍTULO 1

1.1.ANTECEDENTES

Los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales no fueron diseñados para degradar compuestos contaminantes emergentes, por lo que estos superan el tratamiento sin degradación y se esparcen en el ambiente (M. Rodríguez-Peña, 2019). Se han aplicado diversas tecnologías buscando la degradación de alquilfenoles en agua potable y agua residual, tal como adsorción, filtración por membrana, osmosis inversa, nanofiltración, procesos de oxidación avanzada entre otros. Específicamente para el 4-nonilfenol y el 4-terc-octilfenol se han empleado diferentes métodos para su degradación, sin embargo, estos han sido poco eficientes. Se ha demostrado que los tratamientos biológicos proporcionan bajos niveles de degradación de 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol, ya que los derivados de nonilfenol contienen una cadena de alquilo ramificada y el ataque microbiano en la molécula no es efectivo. Por ejemplo, un estudio sobre la biodegradación de 4-nonilfenol a través de bacilos en lodos de depuradora mostró una eliminación de 64.6% -68.3%, con un tiempo de tratamiento de 15 días y aireación de alto volumen (Guodi Zheng, 2018). También para la degradación de 4-nonilfenol, se ha utilizado la electroadsorción por nanotubos de carbono, sin embargo, los riesgos asociados a la adsorción tales como cambios en el pH, temperatura, concentración inicial se vuelven factores determinantes en la eficiencia de adsorción (Xiaona Li, 2014), por ello se ha optado por la aplicación de los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales emplean agentes oxidantes, que puede conducir a la mineralización de los contaminantes. Dentro de las investigaciones previas realizadas para la degradación del 4-nonilfenol utilizando los POA destacan radiación ultravioleta (UV), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y una combinación UV/ H_2O_2 , fotocátalisis heterogénea con TiO_2 y Ozonización/Electrodegradación (O_3 -DDB). Se realizó una investigación en el que se probó la degradación del 4-nonilfenol mediante UV, H_2O_2 y UV / H_2O_2 . El proceso combinado UV / H_2O_2 fue el que mejor resultados evidenció (67% de degradación) 4-nonilfenol, a pesar de ello, para obtener niveles más altos de degradación este tratamiento se puede combinar con otras técnicas de oxidación avanzada (Li, 2014). En otro estudio se logró la degradación de 4 -nonilfenol utilizando la fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , mediante una membrana de fibra hueca recubierta con doble capa con dióxido de titanio inmovilizada, sin embargo, esta técnica solo ha sido probada a escala laboratorio (Hazlini Dzinuna, 2016). Recientemente en el año 2019, se probó el tratamiento combinado de ozonización-electrodegradación (O_3 -DDB) el cual logró un 91% de degradación del 4-nonilfenol en 2 horas, a pesar de ello, el tiempo de degradación es alto, por lo que podría implicar grandes costos de operación, además su escalamiento no ha sido probado (M. Rodríguez-Peña, 2019). En la tabla 1 se muestran algunas de las investigaciones realizadas para la degradación de alquilfenoles mediante POA. En México y América Latina en general, no se cuentan con regulaciones que restrinjan los niveles de nonilfenol en el agua. Un estudio en Texcoco, que es un receptor de aguas residuales de la ciudad de México, presentó niveles de 4-nonilfenol de 0.93 a 7.3 $\mu g L^{-1}$. El agua utilizada para el riego agrícola en el Valle de Tula en Hidalgo presentó concentraciones desde 1.98 hasta 7.3 $\mu g L^{-1}$. Estudios en agua potable del sistema Cutzamala, que suministra el 60% del consumo de agua en la Ciudad de México, han registrado

concentraciones de 0.089-0.655 $\mu\text{g L}^{-1}$ (karla Vargas Berrones, 2020). Con base a lo anterior, es de suma importancia buscar nuevas alternativas para el tratamiento de aguas residuales industriales y domésticas, buscando la degradación de contaminantes emergentes en agua, como lo es el 4-nonilfenol.

Tabla 1. POA'S utilizados para la degradación de alquilfenoles.

Técnica de degradación	Aspectos relevantes	Referencia
H_2O_2 / UV y Foto-Fenton	El tratamiento con H_2O_2 /UV resulto ser más eficiente para la degradación de polietoxilato de nonilfenol que la técnica fotofenton. Sin embargo, se obtuvieron productos de la degradación con un efecto más toxico que el contaminante inicial.	(Akin Karci, 2014)
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Foto-Fenton), O_3/UV y $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	En este estudio se demostró que los procesos basados en ozono ($\text{O}_3/ \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y O_3/UV) fueron más efectivos para la degradación de alquilfenoles en muestras sintéticas de agua, además, se obtuvo un porcentaje de degradación del 84% de los contaminantes en las muestras reales.	(Zaribafan A, 2017)
O_3 y UV / TiO_2	Se obtuvo un porcentaje de degradación del nonilfenol aproximado del 90% después de 30 minutos de irradiación por el proceso combinado UV/ TiO_2 , también se comprobó la eficiencia de la degradación por ozonización, alcanzado entre el 75-80% de degradación del nonilfenol en un tiempo de 6 minutos.	(M. Ike, 2002)
UV y UV/ H_2O_2	En una planta de tratamiento de aguas residuales, la fotólisis (UV) sola permitió la reducción de presencia de nonilfenol, al mismo ritmo en aguas limpias y residuales, sin embargo, la dosificación de peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2) condujo a una mayor tasa de degradación.	(G. Bertanza, 2010)
O_3	La ozonización para la degradación de nonilfenol demostró tener una eficiencia limitada, alcanzando una eficiencia máxima del 63% y una tasa de reducción máxima en los primeros 5 minutos de tratamiento. Sin embargo, para obtener niveles más altos de degradación, el tratamiento de ozonización se puede combinar con otras técnicas, como la exposición a la radiación ultravioleta en presencia de fotocatalizadores.	(Duarte, 2019)
UV, H_2O_2 y UV/ H_2O_2	El proceso combinado UV/ H_2O_2 fue el que mejor resultados evidenció (67% de degradación) en la degradación de bisfenol A y 4-nonilfenol.	(Li, 2014)
O_3 / UV / H_2O_2	La degradación de los alquilfenoles en el proceso $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ en un tiempo de 15 minutos fue solo del 60%, para mejorar la	(Hong, 2012)

	mineralización de alquilfenoles, se debe aumentar el tiempo de oxidación.	
Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	Utilizando la fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ , mediante una membrana de fibra hueca recubierta con doble capa con dióxido de titanio inmovilizada lograron la degradación del 4-nonilfenol.	(Hazlini Dzinuna, 2016)
Ozonización/Electrodegradación (O ₃ -DDB)	El tratamiento combinado de ozonización-electrodegradación (O ₃ -DDB) logró un 91% de degradación del 4-nonilfenol en 2 horas.	(M. Rodríguez-Peña, 2019)

1.2.MARCO TEÓRICO

1.2.1. Aguas residuales

El agua es esencial para la subsistencia de todos los seres vivos, pese a que aproximadamente el 70% del área terrestre está cubierta con agua, sólo una pequeña fracción (2.5%) es agua dulce (INES NITOI, 2019). El incremento de la población humana ha traído consigo varios impactos ambientales, siendo el agua uno de los recursos más afectados en términos de pérdida de disponibilidad y calidad, debido a una mayor producción de aguas residuales en las cuales con frecuencia se encuentran nuevos contaminantes (Patricia Pinos Vélez, 2019).

Las aguas residuales son cualquier agua que se ha visto afectada negativamente en su calidad por influencias antropogénicas. Comprende desechos líquidos descargados por residencias domésticas, propiedades comerciales, industrias y / o agricultura y puede abarcar una amplia gama de posibles contaminantes y concentraciones (Roslin, 2015).

1.2.2. Composición de las aguas residuales

La composición de las aguas residuales es muy variable debido a los diversos factores que lo afectan. Entre estos se tiene el consumo promedio de agua por habitante y por día que afecta su concentración (cantidad) y los hábitos alimenticios de la población que caracteriza su composición química (calidad). En general, las aguas residuales contienen aproximadamente un 99.9% de agua y el resto está constituido por materia sólida. Los residuos sólidos están conformados por materia mineral y materia orgánica. La materia mineral proviene de los subproductos desechados durante la vida cotidiana y de la calidad de las aguas de abastecimiento. La materia orgánica proviene exclusivamente de la actividad humana y está compuesta por materia carbonácea, proteínas y grasas. Las proteínas constituyen del 40 al 50% de la materia orgánica y están representadas por los complejos de aminoácidos y proporcionan la mayor parte de los nutrientes bacterianos. Aproximadamente un 50-60% de las proteínas se encuentran disueltas en las aguas residuales y un 20-30% en la fracción sedimentable. La materia carbonácea está representada por los hidratos de carbono y que a su vez están constituidos por los almidones, los azúcares y la celulosa, de esta materia carbonácea, los dos primeros son fácilmente degradables. Los porcentajes de hidratos de carbono que se encuentran en forma disuelta y sedimentable son semejantes a las proteínas. Las grasas incluidas en los ácidos grasos no suelen ser solubles y se degradan más lentamente (Rojas, 2002).

En líneas generales, se considera que la composición de los residuos secos de las aguas residuales en sus diversos constituyentes tiene los siguientes porcentajes:

- ✚ Materia orgánica 50%, mineral 50%.
- ✚ Materia sedimentable 20%, no sedimentable 80%.
- ✚ Materia sedimentable orgánica 67%, mineral 33%.
- ✚ Materia no sedimentable orgánica 50%, mineral 50%.

De otra parte, las aguas residuales, estén o no diluidas con aguas de lluvia, contienen elementos contaminantes que al ser descargados al curso receptor pueden causar impacto

ambiental y ser un riesgo para la salud. Los principales contaminantes que contiene el agua residual y que pueden estar disueltos o suspendidos, se agrupan en:

- ✚ Materia orgánica con grado variable de biodegradabilidad.
- ✚ Compuestos nitrogenados de origen orgánico y/o mineral.
- ✚ Compuestos fosforados de origen mineral.
- ✚ Microorganismos compuestos por organismos saprofitos y patógenos tales como helmintos, protozoos, bacterias y virus.

Este conjunto de características confiere al agua las siguientes propiedades:

- ✚ Pestilente: Causados por la descomposición anaeróbica de la materia putrescible.
- ✚ Tóxico: Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos tienen efectos negativos sobre la flora y fauna.
- ✚ Infeccioso: La presencia de microorganismos patógenos confiere al agua la propiedad de transmitir enfermedades de origen hídrico.
- ✚ Estético: Modificación de la apariencia física. Adicionalmente, las descargas domésticas e industriales pueden causar la polución térmica y la eutroficación de las masas de agua receptoras.
- ✚ pH: El pH de las aguas residuales comúnmente varía entre 3.5 y 7, sin embargo, esto depende de la fuente de las aguas residuales.

La rápida urbanización e industrialización libera enormes volúmenes de aguas residuales, que se utilizan cada vez más para el riego en la agricultura urbana y periurbana. Debido a la industrialización y urbanización, se está contaminando más y el riesgo de este consumo de agua contaminada y su problema de saneamiento aumenta día a día en la mayoría de los países en desarrollo ya que se estima que aproximadamente 1.100 millones de personas en todo el mundo beben agua no potable. Este creciente problema de escasez de agua tiene una influencia negativa significativa en el desarrollo económico, los medios de vida humanos y la calidad ambiental en todo el mundo. Por lo tanto, se ha convertido en una necesidad esencial proteger el agua de la contaminación y desarrollar métodos de recuperación rentable para su protección. Los métodos de tratamiento de aguas residuales se desarrollaron por primera vez en respuesta a las condiciones adversas causadas por la descarga de aguas residuales al medio ambiente y la preocupación por la salud pública. Sin embargo, los diversos métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales son costosos y poco eficientes para la degradación de contaminantes emergentes (Preethy, 2016).

1.2.3. Contaminantes emergentes

En las últimas dos décadas se han identificado grupos de contaminantes que se caracterizan por presentar una alta persistencia y baja degradación en el ambiente denominados contaminantes emergentes (CE) (Víctor Hugo Robledo Zacarías, 2017). La presencia de este tipo de contaminantes en el medio ambiente es de gran preocupación, debido al factor de riesgo que representan para los seres vivos, además de que algunos de estos contaminantes aún no están incluidos en la legislación de ningún país a nivel mundial, o no existe una

regulación legal que determine las concentraciones máximas permisibles de los mismos en el ambiente (Ainhoa Rubio Clemente, 2013).

Los CE presentes en aguas residuales tratadas y no tratadas de origen doméstico, industrial y/o comercial se liberan al medio ambiente, debido a su presencia en un sin fin de productos de uso cotidiano en la sociedad, como por ejemplo: productos de cuidado personal (PCP), plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), plásticos (bisfenoles y ftalatos), tensoactivos, aditivos industriales, compuestos estrogénicos, entre otros (Manuel Hernández Quiroz, 2019). Se estima que a nivel mundial se vierten anualmente a las aguas superficiales cerca de 300 millones de toneladas de estos compuestos sintéticos y dado que los tratamientos de aguas convencionales no son eficientes para la degradación de los CE su presencia en aguas subterráneas y superficiales cada vez es más evidente. La persistencia de estos compuestos en el medio acuático depende de sus propiedades químicas como: solubilidad, volatilidad, absorción, biodegradación, polaridad y estabilidad; estos factores afectan la eficiencia de los procesos de tratamiento de las aguas residuales donde son transportados y, por ende, el grado de remoción de estos contaminantes (Víctor Hugo Robledo Zacarías, 2017). En México no hay legislación para los contaminantes emergentes, a diferencia de lugares como Estados Unidos y la Unión Europea. Sin embargo, en México se han llevado a cabo estudios de estos compuestos con el fin de evaluar su alcance (Manuel Hernández Quiroz, 2019).

1.2.4. Clasificación de los contaminantes emergentes

La lista de contaminantes emergentes comprende una amplia variedad de productos, síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los existentes. Algunos de ellos, a raíz de las intensas investigaciones llevadas a cabo en los últimos años, han sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias presentes en el agua. Este es el caso de los retardantes de llama difenil éteres polibromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y derivados, las parafinas cloradas y los pesticidas. Los contaminantes emergentes constituyen un grupo muy diverso y sin una clasificación clara, ya que muchos de ellos pueden incluirse en varios tipos. Las principales clases de estos contaminantes encontradas hasta la actualidad se incluyen en la Tabla 2 (Miriam Janet Gil, 2012).

Tabla 2. clases de contaminantes emergentes (Miriam Janet Gil, 2012).

Clase de Compuesto	Ejemplos
<ul style="list-style-type: none"> • Productos Farmacéuticos 	Trimetropin, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol.
Antibióticos usados en veterinaria y medicina.	
Analgésicos y Anti-inflamatorios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofén, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno.
Medicamentos psiquiátricos	Diazepam
Reguladores de lípidos	Benzabifrato, ácido clobífrico, ácido fenoffbrico.
β -bloqueantes	Metropolol, propanolol, timolol, atenolol, sotalol, salbutamol.
Medios de contraste de Rayos X	Iopromida, iopamidol, diatrizoato.
Esteroides y hormonas (anticonceptivos)	Estradiol, estrona, estriol, etinil estradiol.
Antisépticos	Triclosan, clorofeno.

<ul style="list-style-type: none"> • Drogas de abuso 	Opiáceos, cannabinoides, cocaínicos, anfetamínicos y drogas de diseño.
<ul style="list-style-type: none"> • Productos de Cuidado Personal Perfumes Agentes de protección solar Repelentes de insectos	Policíclicos y macrocíclicos. Benzofenona N,N-dietiltoluidamida
<ul style="list-style-type: none"> • Detergentes tensoactivos y sus metabolitos 	Alquilfenoles, alquilfenoles etoxilados y alquilfenoles carboxilados.
<ul style="list-style-type: none"> • Retardantes de llama bromados (BFRs) 	Difeniléteres polibrominados (PBEDs), tetrabromo bisfenol A, Tris(2-cloroetil)fosfato, hexabromociclododecano, tris (2,3-dibromopropil)fosfato (TDBPP) y 2,2-Bis(bromoetil)-1,3-propanodiol (DBNPG): son genotóxicos y carcinogénicos.
<ul style="list-style-type: none"> • Aditivos y agentes industriales 	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos, surfactantes, fenoles, ftalatos.
<ul style="list-style-type: none"> • Aditivos de la gasolina 	Dialquil éteres, metilt-butiléter (MTBE).
<ul style="list-style-type: none"> • Subproductos de desinfección 	Yodo-THMs, bromoácidos, bromoacetnitrilos, bromoaldehídos, cianoformaldehídos.
<ul style="list-style-type: none"> • Pesticidas 	Triazinas (atrazina, simazina, terbutrin), Ureas (diuron, isoproturon, linuron), Organofosforosos (diazinon, dimetoato, fenitrotion) Dinitroanilinas (trifluralin) Anilidas (alacloro, metolacloro).
<ul style="list-style-type: none"> • Mezclas de Parafinas cloradas 	Cloroalcanos, parafinas cloradas de cadena corta (PCCC), parafinas cloradas de cadena media (PCCM).
<ul style="list-style-type: none"> • Compuestos Perfluorados 	Perfluorooctano sulfonato (PFOS) (carcinogénico), perfluorooctanóico (PFOA) (fuerte tendencia a la bioacumulación).
<ul style="list-style-type: none"> • Compuestos de estilo de vida 	Nicotina, cafeína
<ul style="list-style-type: none"> • Metabolito 	Metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores.

1.2.5. Efectos de los contaminantes emergentes sobre la salud humana

Mediante diversas investigaciones se ha probado que los CE tienen potencial para causar efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana, incluso en un rango de concentración (ng/L a µg/L) (Patel, 2020). El efecto de los contaminantes emergentes en la salud humana se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Efectos de los contaminantes emergentes sobre la salud humana (Patel, 2020).

Efectos de los contaminantes emergentes sobre la salud humana	
Contaminantes emergentes	Efectos en la salud
Bisfenol A (BPA): utilizado en resina epóxica y plásticos de policarbonato.	<ul style="list-style-type: none"> • Se ha demostrado que tiene efectos estrogénicos en ratas y efectos hormonales que aumentan el riesgo de cáncer de mama en humanos. • Se informó que actúa como antiandrógeno que causa efectos secundarios feminizantes en los hombres.

Alquilfenoles (es decir, nonilfenol): utilizados en detergentes.	<ul style="list-style-type: none"> • Imita el estrógeno y perturba la reproducción al aumentar el número de huevos producidos por peces y los niveles de vitelogenina.
Butilhidroxianisol (BHA): utilizado como antioxidante alimentario.	<ul style="list-style-type: none"> • Estrógeno para las células de cáncer de mama, receptor de estrógeno en trucha arco iris y estimula el receptor de estrógeno humano.
Fragancias (almizcle)	<ul style="list-style-type: none"> • Almizcle xilol: resultó cancerígeno en un bioensayo de roedores y se absorbió significativamente a través de la piel humana. • El ambretto de almizcle puede dañar el sistema nervioso.
Bifenilos policlorados (PCB): utilizados en equipo eléctrico.	<ul style="list-style-type: none"> • Capaces de imitar el estradiol (hormona femenina). • Carcinógenos • Se informó que la exposición a estos contaminantes causa retraso en el desarrollo del cerebro y disminución del coeficiente intelectual en los niños
Parabenos (hidroxibenzoato de alquilo): utilizados como conservantes antimicrobianos en cosméticos, artículos de tocador e incluso alimentos. Triclosán: utilizado en pasta de dientes, jabones de manos, crema para el acné.	<ul style="list-style-type: none"> • Demostraron actividad estrogénica débil. • Causan biocidas tóxicos (matan microorganismos) y también provocan el desarrollo de resistencia bacteriana hacia el triclosán.
Antibióticos (como penicilina, sulfonamidas, tetraciclina).	<ul style="list-style-type: none"> • Causan resistencia bacteriana.
Estrona y 17-β estradiol (estrógenos esteroideos) y 17-α etinilestradiol. (anticonceptivo sintético): contenido en píldoras anticonceptivas.	<ul style="list-style-type: none"> • Se ha observado que causan feminización en peces.

1.2.6. Disruptores Endocrinos

Los CE que han tomado mayor relevancia en los últimos años son aquellos que tienen el potencial de alterar el sistema endocrino (Disruptores endocrinos) de los humanos y los animales (Oehlmann, 2011). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), un disruptor endocrino es una sustancia o mezcla exógena que altera las funciones del sistema endocrino y, en consecuencia, causa efectos adversos para la salud en un organismo intacto, o su progenie. Los compuestos disruptores endocrinos son agentes que interfieren con la "síntesis, secreción, transporte, unión, acción o eliminación de hormonas naturales en el cuerpo que son responsables para el mantenimiento de la homeostasis, reproducción, desarrollo y/o comportamiento".

Los disruptores endocrinos se pueden dividir en hormonas naturales que se encuentran normalmente en humanos o animales y metabolitos derivados de plantas. Por el contrario, el segundo grupo incluye varias sustancias artificiales exógenas, como hormonas sintéticas y drogas, productos químicos industriales (pesticidas organoclorados, dioxinas,

policlorobifenilos (PCB), polibromofenoles (PBB) y alquilfenoles, parabenos que se encuentran en cosméticos y otros productos para el cuidado personal), productos industriales fabricados como aditivos plásticos (bisfenol A, ftalatos), pinturas antiincrustantes y productos químicos utilizados en la producción de animales de granja (Jana Lukáčová, 2013)

Sorprendentemente, los compuestos químicos disruptores endocrinos son estructuralmente muy diversos. Abarcan una variedad de clases químicas, lo que dificulta la búsqueda sistemática y el estudio. En general, muchos DE contienen uno o más anillos aromáticos y algunos están clorados. Sin embargo, todos estos compuestos comparten mecanismos comunes y efectos biológicos, tales como: imitando o antagonizando los efectos de las hormonas; alterando el patrón de síntesis y el metabolismo de las hormonas; y modificando los niveles de receptores hormonales (Burkhardt-Holm, 2010).

La mayoría de los disruptores endocrinos presentes en el medio ambiente provienen de fuentes antropogénicas, incluidos productos para el cuidado personal, productos farmacéuticos, pesticidas y productos químicos industriales (por ejemplo, plastificantes, retardantes de llama). Otras fuentes incluyen la escorrentía de desechos de ganado, efluentes de aguas residuales humanas, fábricas de pulpa y papel, y la producción de cultivos en áreas agrícola. En la figura 1 se muestra una lista de fuentes comunes de DE. La exposición humana a estos compuestos en el medio ambiente puede ocurrir por consumo de pescado y/o agua potable contaminada (Rena R. Jones, 2020).

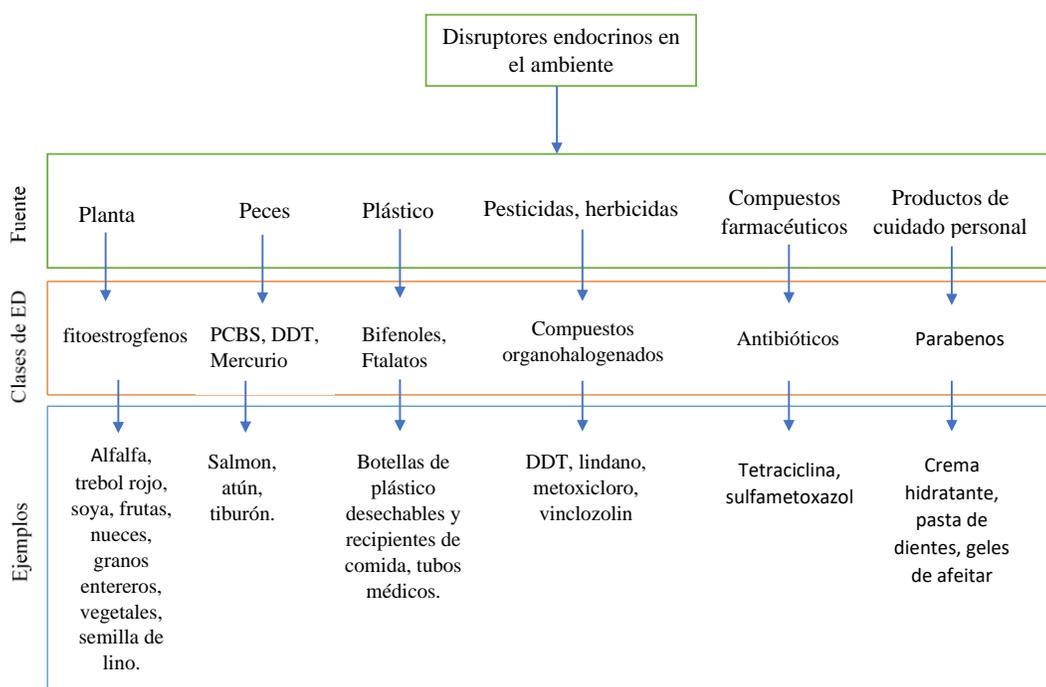


Figura 1. Disruptores endocrinos en el ambiente (Carlos Barrios Estrada, 2018).

1.2.7. Alquilfenoles

Los alquilfenoles son compuestos producto de la biodegradación de etoxilatos de alquilfenol, uno de los principales tensoactivos no iónicos utilizados comúnmente como emulsionantes, detergentes, pesticidas, agentes humectantes y espumantes en diversos sectores industriales, en la agricultura y aplicaciones domésticas. Debido a su amplia aplicación, estos productos químicos eventualmente ingresan a los ambientes acuáticos como efluentes de descargas urbanas o industriales (Jun-rui Cheng, 2018). Aproximadamente el 60% de los etoxilatos de alquilfenol utilizados son descargados en diferentes cuerpos hídricos, Luego en el medio ambiente, se biodegradan a alquilfenoles de cadena más corta, los cuales son compuestos mucho más persistentes (Guan-Wen Chen, 2010). Los alquilfenoles y sus etoxilatos se liberan principalmente al medio ambiente a través de la descarga de agua residual municipal e industrial después de una degradación incompleta en plantas de tratamiento biológico convencionales. La estructura química de los alquilfenoles está constituida por un anillo aromático unido a un grupo hidroxilo, que está mono o polisustituido por cadenas de alquilo de longitud variable, estos compuestos se consideran productos químicos disruptores endocrinos sintéticos porque pueden alterar las funciones inmunes, producir disfunción sexual o causar cáncer a bajas concentraciones (N. Salgueiro-González, 2012). La exposición a concentraciones ambientalmente relevantes de estos compuestos puede elevar anormalmente las concentraciones plasmáticas de vitelogenina, reducir la fecundidad, afectar la regulación de los procesos de desarrollo y causar gónadas intersexuales en especies de vida silvestre acuática (Jun-rui Cheng, 2018).

1.2.8. Nonilfenol y sus etoxilatos

Dentro del grupo de los alquilfenoles se encuentran los nonilfenoles (NP), los cuales constituyen aproximadamente el 80% de los alquilfenoles en uso. Los nonilfenoles se presentan en forma de un líquido viscoso de color amarillo pálido y desprenden un ligero olor fenólico. La mayor parte del nonilfenol se utiliza para producir etoxilatos de nonilfenol que no son estables en el medio ambiente y se encuentran disponibles una amplia gama de oligómeros, que varían en la longitud de la cadena de etoxilatos hidrófilos (típicamente entre 4 y 50 unidades). La producción de etoxilatos de nonilfenol es una fuente de emisiones tanto de etoxilatos de nonilfenol como de nonilfenol; principalmente a través de descargas acuosas. Los formuladores y distribuidores de tensoactivos son los liberadores industriales más importantes. La concentración media de nonilfenol en aguas residuales es de 4.1 mg/L. Las pruebas de laboratorio mostraron la toxicidad aguda del nonilfenol para invertebrados, peces, mamíferos y algas (Kouakou Yao Salomon, 2019).

1.2.9. 4-nonilfenol

El 4-nonilfenol es un compuesto clasificado como disruptor endocrino que pertenece a la familia de los alquilfenoles, este compuesto es un derivado de la biodegradación de etoxilatos de nonilfenol, los cuales son utilizados como tensoactivos industriales. Los derivados de etoxilatos de nonilfenol son una mezcla de isómeros, teóricamente existen 211 isómeros constitucionales y si se consideran los estereoisómeros, este número incrementa a 550, donde

el componente predominante es el 4-nonilfenol (aproximadamente 90%). Estos isómeros presentan diferente estrogenicidad y biodegradabilidad (M. Rodríguez-Peña, 2019).

La estructura química del 4- nonilfenol está constituida por un anillo aromático disustituido en posición para por un grupo hidroxilo y un alquilo de 9 carbonos (Figura 2).

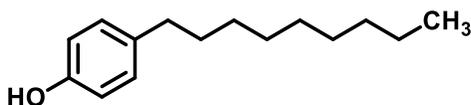


Figura 2. estructura química del 4-nonilfenol.

El 4-nonilfenol es uno de los contaminantes orgánicos más encontrados en efluentes de aguas residuales, ríos, agua potable, sedimentos y suelos, se ha detectado su presencia en aguas superficiales en concentraciones entre 3×10^{-4} y $37,3 \text{ mg/m}^3$ (Alessando Careghini, 2014). Este compuesto ha llamado la atención debido a la alta persistencia que ha presentado en el medio ambiente, sobre todo en cuerpos hídricos. En su estructura cuenta con una parte polar (fenol) y una parte apolar (sustituyente alquilo), por lo que la capacidad de solubilizarse en agua se ve afectada en función del tamaño de la cadena carbonada que corresponde al segmento apolar, al aumentar la longitud de la cadena alquílica en la molécula, disminuye su solubilidad en agua e incrementa su solubilidad en presencia de otros solventes de carácter orgánico y con ello su peligrosidad. Por el contrario, si se hace más corta la cadena lateral, mejorara la solubilidad en medios acuosos, aumentando su persistencia (Gloria Maria Doria Herrera, 2019).

1.2.10. Propiedades fisicoquímicas del 4-nonilfenol

Como se mencionó anteriormente, el 4- Nonilfenol es un compuesto el cual está constituido por un anillo aromático disustituido en posición para por un grupo hidroxilo y un alquilo de 9 carbonos, con peso molecular de 220.2 g mol^{-1} . Debido al alto coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$ promedio 4,48), el 4-NP podría adsorberse fácilmente en las partículas de agua superficial, además tiende a bioacumularse (Danlian Huang, 2016). Las propiedades fisicoquímicas del 4-nonilfenol son de suma importancia para optimizar la metodología a realizar para la degradación del 4-nonilfenol (tabla 4).

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del 4-nonilfenol (Jun-rui Cheng, 2018).

Parámetro	Valor
Peso molecular (g mol^{-1})	220.2
Solubilidad (mg L^{-1})	6
Presión de vapor (Pa, 25°C)	0.3
Constante de la ley de Henry ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	11
Constante de disociación ácida (pKa)	10.28
Coefficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{ow}$)	4.48
Vida media en agua de río (días)	30

1.2.11. Efecto del 4-nonilfenol sobre el ambiente.

Varios autores han informado que el 4-nonilfenol posee actividad de alteración endocrina y es altamente tóxico para los organismos acuáticos y terrestres debido a su capacidad para mimetizar la hormona femenina 17 β -estradiol (karla Vargas Berrones, 2020). Por lo que actualmente, los nonilfenoles están considerados como uno de los 27 contaminantes tóxicos persistentes prioritarios (sustancia tóxica persistente, STP) controlado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) (Lei BingLi, 2012).

Tabla 5. Efectos del 4-nonilfenol sobre el ambiente.

Efectos	Referencia
El 4-nonilfenol puede disminuir la fertilidad masculina después de una interrupción del desarrollo testicular, un daño de las células de Sertoli y Leydig y una reducción del recuento y la motilidad de los espermatozoides.	(Jana Lukáčová, 2013)
Se demostró la acumulación de 4-nonilfenol en peces de Tilapia y sus larvas tanto en hígado como en los músculos. Además, los exámenes de las secciones de tejido mostraron alteración de la arquitectura hepática, con lisis, pérdida de núcleos, necrosis e infiltración grasa.	(Bin-Dohaish, 2012)
Los resultados mostraron que el 4-nonilfenol puede alterar la morfogénesis de la notocorda, la función muscular y el sistema neuroendocrino en el pez cebrá.	(Gayathri Chandrasekar, 2011)
Se demostró genotoxicidad en hígado y branquias en peces <i>Channa punctatus</i> , lo que demuestra susceptibilidad específica de órganos a 4-nonilfenol.	(Chadha, 2017)

Los tratamientos de aguas residuales convencionales no son eficientes para degradar el 4-nonilfenol, debido a que estos tratamientos solo remueven sólidos de gran tamaño, además de que el 4-nonilfenol es soluble en medios acuosos, por lo que su presencia en cuerpos hídricos ha sido reportada en diferentes investigaciones.

1.2.12. 4-terc-octilfenol.

El 4-terc-octilfenol o 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol (4-tOP) es un compuesto químico que se produce en grandes cantidades, producto de la descomposición de los polietoxilatos de alquilfenol (APEO), los tensioactivos no iónicos. Es un compuesto base para resinas de fenol formaldehído (Novolac) que se utiliza para una amplia gama de productos, incluidos neumáticos para automóviles, papel autocopiativo, tintas de impresión, detergentes y productos para el cuidado personal.

1.2.13. Propiedades fisicoquímicas del 4-terc-octilfenol

Estructuralmente, la cabeza fenólica del 4-terc-octilfenol y su cola de alquilo ramificada terciaria son importantes para la activación del receptor de estrógeno (ER), también confiere hidrofobicidad o lipofilia ($K_{ow} > 4$) (tabla 6). La hidrofobicidad juega un papel importante en su partición entre el agua y los sedimentos y, por lo tanto, se espera que se absorba significativamente en los sedimentos antes que solubilizarse en agua. La hidrofobicidad puede explicar su capacidad informada para interactuar con las membranas biológicas. También se ha informado ampliamente sobre su potencial para bioacumularse en tejidos de animales acuáticos como los peces, alimentando la concepción de que puede ser tóxico tanto para los humanos como para la vida silvestre como veneno secundario. La presencia de grupos metilo donadores de electrones contribuye a su menor acidez (pK_a elevado) en comparación con el fenol (pK_a 10) o con el p-clorofenol (pK_a 8,6) que, por lo demás, contiene especies de cloroceptoras de electrones. Esta naturaleza anfipática probablemente explica su ubicuidad en matrices ambientales (aire, suelo, agua) (Lamidi W. B. Olaniyan, 2018).

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del 4-terc-octilfenol (Lamidi W. B. Olaniyan, 2018).

Parámetro	Valor
Formula molecular	$C_{14}H_{22}O$
Peso molecular ($g\ mol^{-1}$)	206.3
Solubilidad ($mg\ L^{-1}$)	19 mg/L at 22°C; 62 mg/L at 25°C
Densidad de vapor	3.6×10^{-4} mmHg
Punto de ebullición	280–283°C
Constante de la ley de Henry ($Pa\ m^3\ mol^{-1}$)	195 +- 68; (145 M atm^{-1}) at 25°C
Constante de disociación ácida (pK_a)	10.33; 10.39 (25°C)
Coefficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{ow}$)	4.12 (20°C)

1.2.14. Vías de exposición al 4-terc-octilfenol.

La figura 3 muestra el modo de exposición al 4-terc-octilfenol por parte de la fauna humana y acuática. Teniendo en cuenta su presión de vapor relativamente alta, el 4-terc-octilfenol puede volatilizarse y transportarse por el aire en forma de aerosol o de partículas que podrían llegar a los humanos por inhalación. Se han informado concentraciones en el aire interior de 45,7 ng/m³ y 3,2 ng/m³. Dado que el 4-terc-octilfenol es un compuesto químico sintético, su presencia en los ecosistemas acuáticos marca un aporte antropogénico. Debido a la ubicuidad de 4-terc-octilfenol, las aguas ambientales están abiertas a la contaminación por este compuesto.

La lixiviación de materiales industriales y domésticos que contienen 4-terc-octilfenol puede ser una fuente importante de contaminación. La presencia de 4-terc-octilfenol en el agua potable puede deberse a una eliminación incompleta por parte de las plantas de tratamiento de aguas residuales. El estándar de calidad ambiental establecido por la Comisión Europea

para 4-terct-octilfenol es de 0,01 $\mu\text{g/L}$, pero se han informado niveles más altos en algunos recursos hídricos.

Algunos productos para el cuidado personal, como los lápices labiales marcados con detergentes, pueden contener una concentración de 4-terc-octilfenol de hasta 10 $\mu\text{g/g}$ que se absorbe por vía dérmica (Lamidi W. B. Olaniyan, 2018).

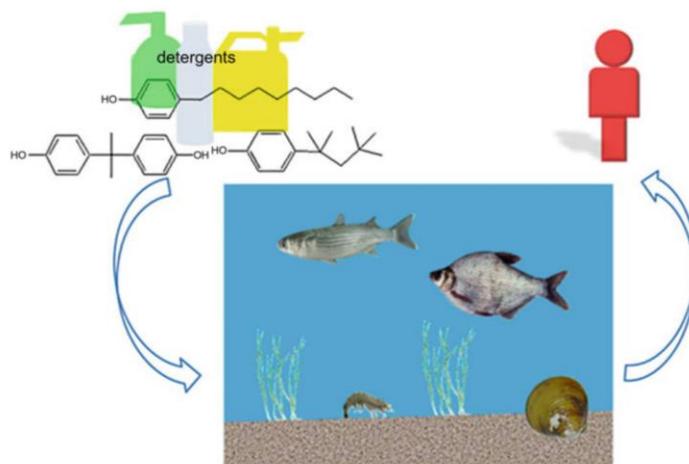


Figura 3. Vías de exposición al 4-terc-octilfenol.

1.2.15. Efecto del 4-terc-octilfenol sobre el ambiente.

El 4-terc-octilfenol pertenece a la clase de sustancias químicas de gran preocupación para la salud debido a sus efectos demostrados de alteración endocrina mediada por receptores de estrógeno tanto in vitro como in vivo con evidencia de actividad tiroidea en anfibios. Tiene una alta frecuencia de detección probablemente en todo el mundo en sistemas acuáticos que incluyen aguas superficiales y sedimentos de ríos, efluentes de aguas residuales y lodos de depuradora, agua marina, agua potable y aguas residuales de centros de salud, aunque a niveles de ultratrazas (ng/L). Aunque se han propuesto y demostrado buenos mecanismos de eliminación de 4-terc-octilfenol de las aguas residuales, aún requieren desarrollo y adaptabilidad para aplicaciones a gran escala (Lamidi W. B. Olaniyan, 2018).

1.2.16. Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales

1.2.16.1. Tratamiento primario

Tiene como objetivo la remoción por medios físicos o mecánicos de una parte sustancial del material sedimentable o flotante. Es decir, el tratamiento primario es capaz de remover no solamente la materia que incomoda, sino también una fracción importante de la carga orgánica y que puede representar entre el 25% y el 40% de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y entre el 50% y el 65% de los sólidos suspendidos. Entre los tipos de tratamiento primario se citan (Rojas, 2002):

-  Sedimentación primaria.
-  Flotación.

- ✚ Precipitación química.
- ✚ Filtros gruesos.
- ✚ Coagulación, floculación, sedimentación y filtración.

1.2.16.2. Tratamiento secundario.

La reducción de los compuestos orgánicos presente en el agua residual, acondicionada previamente mediante tratamiento primario, se realiza exclusivamente por procesos biológicos. Este proceso reduce o convierte la materia orgánica finamente dividida y/o disuelta, en sólidos sedimentables floculantes que puedan ser separados por sedimentación en tanques de decantación. Los procesos biológicos más utilizados son los lodos activados y filtros percoladores. Son muchas las modificaciones de estos procesos que se utilizan para hacer frente a los requerimientos específicos de cada tratamiento. Asimismo, dentro de este grupo se incluyen a las lagunas de estabilización y aeradas, así como el tratamiento biológico empleando oxígeno puro y el tratamiento anaeróbico. Los tratamientos biológicos de esta categoría tienen una eficiencia remoción de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) entre el 85% al 95%, y están compuestos por (Rojas, 2002):

- ✚ Filtración biológica:
 - Baja capacidad (filtros clásicos).
 - Alta capacidad: Filtros comunes.
 - Biofiltros, Aerofiltros, Accelo-filtros.

- ✚ Lodos activados:
 - Convencional.
 - Alta capacidad.
 - Contacto estabilización.
 - Aeración prolongada.

- ✚ Lagunas:
 - Estabilización:
 - Aerobia.
 - Facultativa.
 - Maduración.
 - Aerada:
 - Mezcla completa.
 - Aerada facultativa.
 - Facultativa con aeración mecánica.
 - Difusión de aire.

- ✚ Otros:
 - Anaeróbicos:
 - Contacto.

- Filtro anaerobio.
- Reactor anaeróbico de flujo ascendente.
- Oxígeno puro:
- Unox / linde.
- Discos rotatorios.

1.2.16.3. Tratamiento avanzado o terciario.

Tiene como objetivo complementar los procesos anteriormente indicados para lograr efluentes más puros, con menor carga contaminante y que pueda ser utilizado para diferentes usos como recarga de acuíferos, recreación, agua industrial, etc. Los procesos de tratamiento de esta categoría están conformados por procesos físicos, químicos y biológicos las sustancias o compuestos comúnmente removidos son (Rojas, 2002):

- Fosfatos y nitratos.
- Huevos y quistes de parásitos.
- Sustancias tensoactivas.
- Algas.
- Bacterias y virus (desinfección).
- Radionuclidos.
- Sólidos totales y disueltos.
- Temperatura.

1.2.17. Procesos avanzados de oxidación.

Los sistemas de tratamiento que se utilizan actualmente en las plantas de tratamiento de aguas residuales incluyen microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción de carbón activado y filtros de arena. Sin embargo, ninguno de estos métodos de tratamiento es lo suficientemente efectivo para la degradación de contaminantes persistentes, debido a que estos tratamientos convencionales solo eliminan del agua sólidos suspendidos, sólidos disueltos, bacterias y moléculas de gran tamaño (J. M. Poyatos, 2010).

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) han recibido una atención creciente en la investigación y el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas residuales en las últimas décadas. Estos procesos se han aplicado con éxito para la degradación de contaminantes recalcitrantes, o se han utilizado como pretratamiento para convertir contaminantes en compuestos de cadena más corta que luego pueden ser tratados por métodos convencionales o biológicos (Xu, 2012).

Un PAO se define como el acoplamiento de dos o más especies oxidantes fuertes para generar principalmente radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), que provocan una oxidación rápida y completa de compuestos recalcitrantes (Ramiro Vallejo Rodríguez, 2014).



Figura 4. Reacción de oxidación (J. M. Poyatos, 2010).

Todos los PAO comprenden dos pasos, la formación de especies oxidativas reactivas y la reacción de oxidantes con contaminantes objetivo. Los mecanismos de formación de radicales dependen de parámetros específicos del proceso y pueden verse afectados por el diseño del sistema y la calidad del agua (Ainhoa Rubio Clemente, 2013). Los POAs son capaces de atacar la materia orgánica a través de cuatro rutas: abstracción de hidrógeno, integración o adición de radicales y transferencia de electrones. Su reacción con contaminantes orgánicos produce radicales de carbono ($\bullet\text{R}$ o $\bullet\text{R-HO}$), que pueden convertirse en radicales peroxilo orgánicos (ROO) con O_2 . Además, todos los radicales reaccionan unidos por la producción de especies reactivas adicionales como superóxido ($\text{O}_2\bullet$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que conducen a la demolición química y, en algunas situaciones, a la mineralización de contaminantes objetivo del agua (Elboughdiri, 2020).

En rasgos generales, los PAO consisten en la aplicación de un agente oxidante (O_3 , H_2O_2 , etc.) combinado con un agente catalítico (TiO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.) y la posibilidad de utilizar una fuente de energía (radiación UV, energía eléctrica y/o ultrasonidos), siendo los procesos más comunes: la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , el proceso Fenton y fotoFenton, el sistema UV/ H_2O_2 , la ozonización, y la electro-oxidación.

En la ilustración 4 se ofrece una descripción general de los diferentes PAO establecidos y emergentes, categorizados en PAO basados en ozono, basados en UV, electroquímicos, catalíticos y físicos. Sin embargo, es digno de mención que este esquema de clasificación no debe verse como estricto ya que varios procesos involucran tecnologías diferentes y, por lo tanto, podrían asignarse a varias categorías. Los diferentes procesos resumidos en la figura 5 representan procesos de muy diferentes grados de implementación, desde PAO bien establecidos hasta procesos que sólo se han probado a escala de laboratorio (Ainhoa Rubio Clemente, 2013).

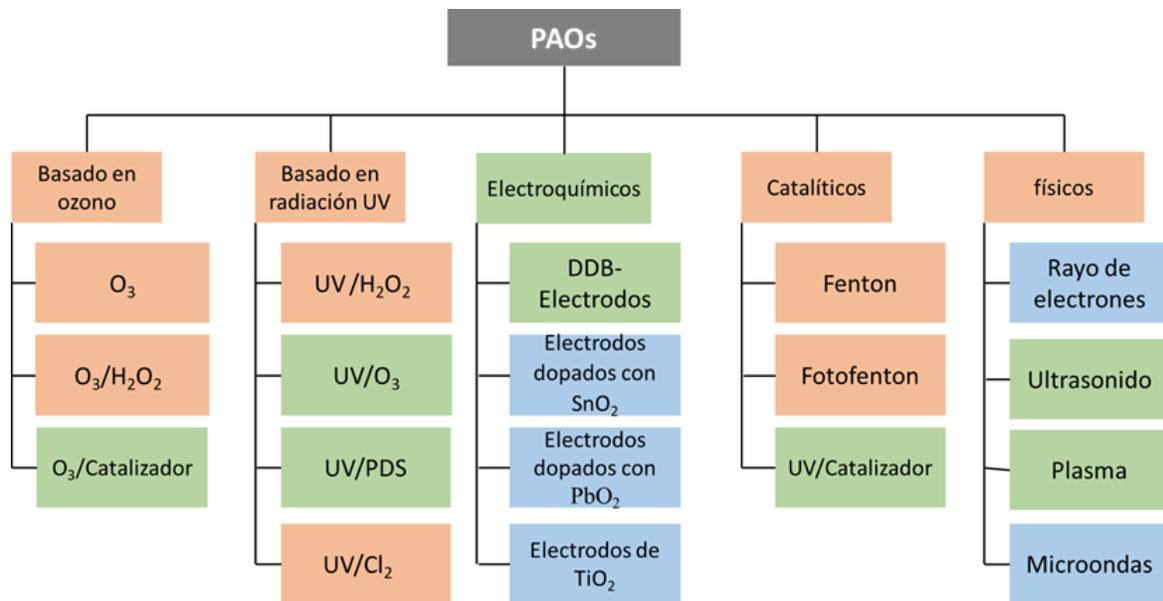


Figura 5. Clasificación de diferentes PAO. Los procesos establecidos a gran escala se marcan de color rosa, los procesos investigados a escala laboratorio y piloto de color verde y probados a escala laboratorio en color azul (David B. Miklos, 2018).

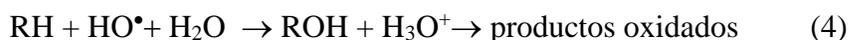
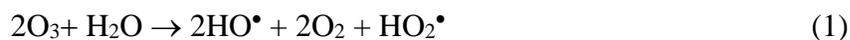
1.2.17.1. Procesos de oxidación avanzada basados en ozono

1.2.17.1.1. Ozonación (O₃)

El ozono se incorporó por primera vez al proceso de tratamiento del agua a fines del siglo XIX. El ozono es un gas inestable e incoloro con un olor similar al del aire después de una tormenta eléctrica importante. Se compone de tres átomos de oxígeno y se convierte fácilmente de nuevo en oxígeno. Durante la conversión, se forma un átomo de oxígeno libre o un radical libre. El radical de oxígeno libre tiene una alta reactividad, es de corta duración y sobrevive solo una fracción de segundo en condiciones normales. La tasa de degradación del ozono es función del pH, la química del agua y la temperatura, con un tiempo de degradación que varía desde unos pocos segundos hasta 30 minutos. En comparación con la cloración, el ozono es más eficaz en la desinfección para la inactivación de bacterias y virus en el agua. Además, el proceso de oxidación puede conducir a reducciones en la concentración de hierro, manganeso y azufre y también reduce o elimina los problemas existentes relacionados con el sabor y el olor. El ozono oxida el hierro, el manganeso y el azufre en el agua para formar óxidos metálicos insolubles o azufre elemental; cuyos óxidos se eliminan por filtración (Mawaheb M. Zarok Dardar, 2020). Además, el ozono tiene un alto potencial de reducción (2.07 V). Es un oxidante fuerte, segundo después de los radicales hidroxilos libres, capaz de participar en numerosas reacciones químicas con sustancias inorgánicas y orgánicas.

El uso de ozono en el tratamiento de aguas ha crecido considerablemente en los últimos años debido a las ventajas que tiene en comparación con la cloración. La ozonación se incluye dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs) la cual involucra dos tipos de reacciones de oxidación, ya sea reacciones de ozono molecular (ozonación no catalítica) o

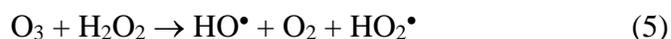
reacciones de radicales hidroxilos (ozonación catalítica), dependiendo de las condiciones de reacción como el pH. A pH ácido, las reacciones moleculares de ozono son predominantes donde los compuestos orgánicos están sujetos al ataque electrofílico de las moléculas de ozono y se descomponen en ácidos carboxílicos como productos finales. Las reacciones moleculares del ozono son selectivas para las moléculas orgánicas que tienen restos nucleofílicos tales como dobles enlaces carbono-carbono, OH, CH₃, OCH₃ y otros grupos funcionales que contienen nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. También se sabe que los compuestos aromáticos se descomponen selectivamente a través de la ozonación no catalítica (El-Din, 2013). Por otro lado, en el segundo caso, la actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilos (Nathalia Hernández Medina, 2019). En presencia de anión hidroxilo (HO⁻) a pH alto (> 7), las moléculas de ozono se descomponen en radicales libres, y posteriormente produce radicales hidroxilos ([•]OH), que atacarán los compuestos orgánicos. Las reacciones radicales son reacciones en cadena no selectivas y muy potentes, que pueden conducir a los compuestos orgánicos a la mineralización final (El-Din, 2013). Dado que el potencial de oxidación del radical hidroxilo es mucho más alto que el de la molécula de ozono, la oxidación no catalítica es más lenta que la oxidación catalítica y además causa la oxidación incompleta de los compuestos orgánicos. Las reacciones directas del ozono (ecuaciones 1 y 2), son el paso inicial hacia las reacciones indirectas (ecuaciones 3 y 4), las cuales se muestran a continuación (Kelly V. Patiño, 2012).



1.2.17.1.2. O₃/ H₂O₂

Los procesos de oxidación avanzada (POA) basados en el ozono, como la adición de H₂O₂, también se consideran para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en efluentes residuales. La eficacia de la aplicación de ozono en combinación con H₂O₂ para la degradación de contaminantes emergentes se ha demostrado anteriormente (Cakır, 2010).

La adición de peróxido de hidrógeno al sistema de ozonización proporciona mejores resultados porque el H₂O₂ acelera la descomposición del ozono por transferencia de electrones a través de un mecanismo que se muestra en forma simplificada en las siguientes ecuaciones (5-7). Este proceso combina la oxidación directa e indirecta del ozono de los contaminantes orgánicos, la reacción puede considerarse la activación de H₂O₂ por el ozono. Se ha sugerido que la aceleración de la ozonización se debe al hecho de que el H₂O₂ mejora la transferencia de ozono dentro del agua (A. Shokri, 2015).

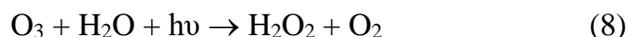




1.2.17.1.3. O₃/UV

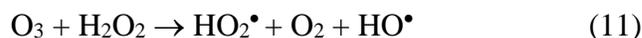
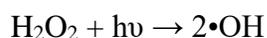
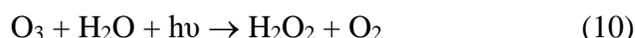
Se ha demostrado que la ozonización combinada con radiación ultravioleta (O₃/UV) es más efectiva en la degradación de compuestos orgánicos en comparación con la ozonización sola. Esto se debe a que la radiación UV potencia su capacidad oxidativa gracias al incremento en la generación de radicales hidroxilos, por lo que la degradación de los compuestos menos reactivos se aceleraría en el proceso UV/O₃.

En el proceso O₃/UV, la fotólisis UV de O₃ en agua produce H₂O₂ (8), que a su vez reacciona con radiación UV u O₃ para formar radicales hidroxilo (•OH) (9 y 10) (Pingfeng Fu, 2015).



1.2.17.1.4. UV/O₃/H₂O₂

Este proceso se considera un tratamiento efectivo para aguas residuales altamente contaminadas, que permite la mineralización completa de los contaminantes. La adición de H₂O₂ al proceso O₃/UV acelera la descomposición del ozono y aumenta la tasa de generación de radicales hidroxilos (•OH). El mecanismo de oxidación se asocia principalmente con la acción del radical hidroxilo, seguido de la acción directa del ozono, la fotólisis a través de la radiación UV y la oxidación indirecta de H₂O₂. Los procesos de formación de radicales hidroxilos son: fotólisis del peróxido de hidrógeno (9), fotólisis del peróxido de hidrógeno de la fotólisis del ozono (10), la reacción de H₂O₂ con ozono (11) y la oxidación indirecta por ozono (Xiaojian Tang, 2011) (Marco S. Lucas, 2010).



1.2.17.1.5. O₃/Catalizador

La ozonización catalítica (O₃/Catalizador) ha estado atrayendo una creciente atención debido a su posible mejora en la eficiencia en la degradación de CE. Los metales y óxidos metálicos soportados y no soportados son los catalizadores más comúnmente utilizados para la ozonización de contaminantes orgánicos en el agua. Entre varios semiconductores, el dióxido de titanio (TiO₂) se ha informado de manera recurrente como un semiconductor activo, económico y no tóxico. El TiO₂ puede acelerar el proceso de ozonización para la degradación de una amplia gama de contaminantes emergentes. Aunque el titanio se usa principalmente en sistemas de fotocatalisis, también se ha propuesto como un catalizador activo en la

ozonización de moléculas orgánicas. En el sistema TiO_2/O_3 , el pH tiene dos impactos directos en el proceso, uno es la desintegración del ozono y el otro es la carga superficial y característica del nanocatalizador TiO_2 que tiene una influencia directa en su capacidad de adsorción hacia las moléculas del contaminante (Shokri, 2016).

1.2.17.2. Procesos de oxidación avanzada basados en radiación ultravioleta.

Entre los procesos de oxidación avanza, la oxidación basada en UV ha demostrado un alto potencial para la degradación de contaminantes emergentes, debido a su alta eficiencia de tratamiento y bajo costo.

1.2.17.2.1. UV/ H_2O_2

La irradiación UV en presencia de ciertos oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un método eficiente para la degradación de ciertos contaminantes debido a que se producen radicales hidroxilos libres (OH^\bullet), como se muestra en la ecuación (12) (Chaoqun Tan, 2013).



1.2.17.2.2. UV/PDS

Recientemente, la activación de peroxidisulfato (PDS) mediante fotólisis UV también ha sido ampliamente estudiada y aplicada en el tratamiento de aguas residuales. Se ha demostrado que el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) generado en el proceso UV / PDS es un fuerte radical oxidativo con un potencial redox de 2.60 V. En comparación con los AOP basados en $^\bullet\text{OH}$, el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ puede reaccionar más rápidamente con contaminantes orgánicos a través de reacciones electrofílicas (Junxin Liu, 2020).

1.2.17.2.3. UV/ Cl_2

Se ha explorado el potencial del sistema combinado UV/ Cl_2 en la degradación de contaminantes emergentes y se encontró que el POA UV/ Cl_2 es más eficaz en la producción de especies reactivas (principalmente HO^\bullet y Cl^\bullet y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ en menor medida) a pH ácido y neutro. Incluso la combinación de UV/ Cl_2 puede ser más eficaz que el POA UV/ H_2O_2 en la degradación de algunos contaminantes emergentes. Por lo tanto, el proceso UV/ Cl_2 puede considerarse una alternativa para la eliminación de microcontaminantes en agua potable y aguas residuales (F. Javier Benitez, 2017).

1.2.17.3. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada

La oxidación electroquímica u oxidación anódica (AO) es el POA electroquímico más popular para la remediación del agua. Esta tecnología consiste en la aplicación de energía eléctrica entre dos electrodos, los cuales pueden estar hechos de una variedad de materiales, entre los cuales los más comunes son metales (Ti, Pt) y recubrimientos de óxidos de metales (RuO_2 , IrO_2 , etc.) o diamante dopado con boro. La principal característica de este tratamiento es que utiliza la energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental. La principal ventaja de esta tecnología es su eficiencia para eliminar los contaminantes de las aguas residuales sin agregar ningún químico y a un costo menor que cualquier tecnología utilizada,

lo cual es un tema importante en el tratamiento del agua (Fouad Guenfoud, 2014) (Sandra Maldonado, 2020).

La oxidación anódica se puede definir como una tecnología electroquímica que es capaz de lograr la oxidación de contaminantes del agua o aguas residuales, ya sea por procesos oxidativos directos o mediados que se originan en la superficie del ánodo de una celda electroquímica. Esto significa que estos procesos oxidativos no deben llevarse a cabo necesariamente en el ánodo, sino simplemente iniciarse en su superficie. Como consecuencia, este tratamiento combina dos tipos principales de procesos (Ling Feng, 2013):

- Oxidación heterogénea de los contaminantes en la superficie del ánodo. Este es un proceso complejo que consiste en una serie de procesos más simples: transporte de los contaminantes desde el volumen a la superficie del electrodo, adsorción del contaminante en la superficie, reacción electroquímica directa por transferencia de electrones al contaminante, desorción de productos y transporte de productos de oxidación a granel.
- Oxidación homogénea de contaminantes a granel por oxidantes producidos en la superficie del ánodo a partir de componentes del electrolito. Estos oxidantes pueden producirse por oxidación anódica heterogénea de agua o iones contenidos en el agua (o dosificarse para promover su producción) y su acción se realiza en la mayor parte de la celda electroquímica. Uno de estos oxidantes es el radical hidroxilo. Su aparición puede explicarse como una primera etapa en la oxidación del agua o de los iones hidroxilo (ecuaciones 13 y 14), en la que no se requieren sustancias químicas adicionales.



1.2.17.4. Procesos catalíticos de oxidación avanzada.

1.2.17.4.1. Proceso Fenton

El reactivo de Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo ($\bullet\text{-OH}$) que resultan de la reacción en cadena entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno en condiciones de pH ácido (Hui Zhang, 2005).

La reacción de Fenton se ha utilizado de manera eficiente para el tratamiento de aguas residuales. El mecanismo de Fenton tradicionalmente aceptado está representado por las ecuaciones 15 y 16. La ecuación 15 implica la oxidación de iones ferrosos a férricos para descomponer el H_2O_2 en radicales hidroxilos.

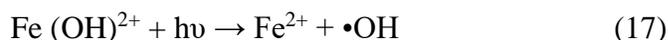


Los iones férricos generados pueden reducirse por reacción con exceso de peróxido de hidrógeno para formar nuevamente iones ferrosos y más radicales como se muestra en la ecuación 16 (Muthukumar, 2014).



1.2.17.4.2. Foto-Fenton

Una combinación de peróxido de hidrógeno y radiación UV con ion oxalato Fe^{2+} o Fe^{3+} (proceso foto-Fenton) produce más radicales hidroxilos en comparación con el método Fenton convencional o fotólisis y, a su vez, aumenta la tasa de degradación de los contaminantes orgánicos. La reacción de Fenton acumula iones Fe^{3+} en el sistema y la reacción no continúa una vez que se consumen todos los iones Fe^{2+} . La regeneración fotoquímica de iones ferrosos (Fe^{2+}) por foto-reducción (ecuación 17) de iones férricos (Fe^{3+}) ocurre en la reacción de foto-Fenton. Los iones ferrosos recién generados reaccionan con H_2O_2 y generan radicales hidroxilo e iones férricos, y el ciclo continúa (Muthukumar, 2014):



1.2.17.4.3. UV/ catalizador

El uso de catalizadores fotoactivos para procesos de oxidación en el tratamiento de agua se ha investigado intensamente durante las últimas décadas. Aunque existen numerosos catalizadores con propiedades fotocatalíticas (es decir, TiO_2 , WO_3 o ZnO), la investigación se ha concentrado principalmente en dos tipos de reacciones basadas en la solubilidad del catalizador, procesos homogéneos de foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea basada en semiconductores (TiO_2).



En la fotocátalisis basada en TiO_2 , un material semiconductor se irradia con luz ultravioleta. Si los fotones con suficiente energía golpean la superficie del fotocatalizador, un electrón se excita a la banda de conducción, dejando un agujero cargado positivamente en la banda de valencia (ecuación 18). Estas especies pueden provocar transformaciones oxidativas o reductoras de los constituyentes del agua, ya sea directamente en la superficie del semiconductor o mediante reacciones radicales (ecuación 19) (David B. Miklos, 2018).

1.2.17.5. Procesos físicos de oxidación avanzada.

1.2.17.5.1. Rayo de electrones

La utilización de radiación ionizante de una fuente de haz de electrones (0.01-10 MeV) para el tratamiento del agua se ha probado desde la década de 1980. Los electrones acelerados penetran en la superficie del agua y dan como resultado la formación de especies excitadas electrónicamente en el agua, incluidas varias especies iónicas y radicales libres. La profundidad máxima de penetración de los electrones acelerados es directamente proporcional a la energía de los electrones incidentes. Por lo tanto, el agua se irradia en una película delgada o como un aerosol rociado. Este proceso exhibe un alto poder oxidante y poca interferencia por la matriz de agua y la eficiencia eléctrica está dentro del rango de factibilidad ($E_{EO} < 3 \text{ kWh} / \text{m}^3$ orden para la mayoría de los contaminantes). Debido a los altos costos de capital para un acelerador de electrones (generalmente > 1 millón de US \$),

el potencial de riesgo relacionado con los rayos X y, por lo tanto, las medidas de seguridad necesarias, un mayor desarrollo del proceso de haz de electrones no parece rentable (David B. Miklos, 2018).

1.2.17.5.2. Ultrasonido

La sonicación del agua por ultrasonido (20-500 kHz) conduce a la formación y colapso de microburbujas por compresión y rarefacción inducidas por ondas acústicas. Estas burbujas implosionan violentamente después de alcanzar un tamaño de resonancia crítico y generan altas temperaturas transitorias (> 5000 K), altas presiones (> 1000 bar) y radicales altamente reactivos. La destrucción de los contaminantes del agua se produce por descomposición térmica y diversas reacciones radicales. La cavitación a través de ultrasonidos presenta una baja interferencia de la matriz de agua y una menor transferencia de calor en comparación con la irradiación UV. Los procesos sonoquímicos han demostrado oxidar varios contaminantes acuáticos en experimentos a escala de laboratorio. Sin embargo, la aplicación de ultrasonido consume mucha energía y da como resultado una eficiencia eléctrica muy baja de este POA en comparación con otras tecnologías. Por lo tanto, el acoplamiento de ultrasonido con irradiación UV (sonofotólisis), oxidantes (O_3 , H_2O_2) o catalizadores (TiO_2) (sonocatálisis) o ambos (sonofotocatálisis) recibe una mayor atención. Estos procesos híbridos pueden generar ventajas adicionales. Sin embargo, a menudo se logra una mejora importante de la eficiencia energética debido a la mayor eficiencia de los procesos adicionales acoplados (David B. Miklos, 2018).

1.2.17.5.3. Descarga electrohidráulica (Plasma)

Los reactores de descarga eléctrica en fase líquida se han investigado como POA en el tratamiento de agua. Los fuertes campos eléctricos aplicados dentro del agua (descarga electrohidráulica) o entre el agua y la fase gaseosa (plasma no térmico) inician procesos tanto químicos como físicos. Además de la oxidación directa de los contaminantes en el agua, durante la descarga se forman varios radicales oxidantes o especies activas, radiación UV y ondas de choque que pueden promover la oxidación (David B. Miklos, 2018).

1.2.17.5.4. Microondas

Se ha investigado la aplicación de radiación de alta energía en el rango de microondas (300 MHz-300 GHz) para la oxidación de contaminantes del agua. Se han utilizado microondas en combinación con oxidantes (H_2O_2) o catalizadores (TiO_2 , GAC) para ayudar en la destrucción de contaminantes orgánicos. Las microondas pueden mejorar las velocidades de reacción e inducir el calentamiento selectivo de los contaminantes a través de la vibración de la molécula interna. Además, las microondas pueden generar radiación UV a través de una lámpara de descarga sin electrodos para reactores combinados MW/UV. Desafortunadamente, la mayor parte de la energía de microondas aplicada se convierte en calor. Además de la baja eficiencia eléctrica (E_{EO} no disponible en la literatura), se deben emplear dispositivos de enfriamiento para evitar que el agua tratada se sobrecaliente (David B. Miklos, 2018).

1.2.18. Extracción en fase sólida

La extracción en fase sólida se refiere al desequilibrio, la eliminación exhaustiva de los constituyentes químicos de una muestra líquida que fluye mediante la retención en un sorbente sólido contenido y la posterior recuperación de los constituyentes seleccionados por elución del sorbente. Es una técnica que se emplea para extraer contaminantes orgánicos semivolátiles o no volátiles de matrices acuosas. El término extracción en fase sólida fue acuñado en 1982 por empleados de J.T. Baker Chemical Company. La SPE es una técnica de separación de múltiples etapas que ofrece una mayor oportunidad de aislamiento selectivo en comparación con otras técnicas, como el fraccionamiento de la muestra en diferentes compuestos o grupos de compuestos.

Generalmente, SPE consta de cuatro pasos (Figura 5): preparación de la columna o prelavado, carga de la muestra (retención o sorción), poslavado de la columna y desorción de la muestra (elución o desorción). El paso de prelavado se usa para acondicionar la fase estacionaria si es necesario, y la columna opcional de poslavado se usa para eliminar contaminantes indeseables. Por lo general, los compuestos de interés se retienen en el sorbente mientras se eliminan las interferencias. Los analitos se recuperan mediante un disolvente de elución (Mitra, 2003).

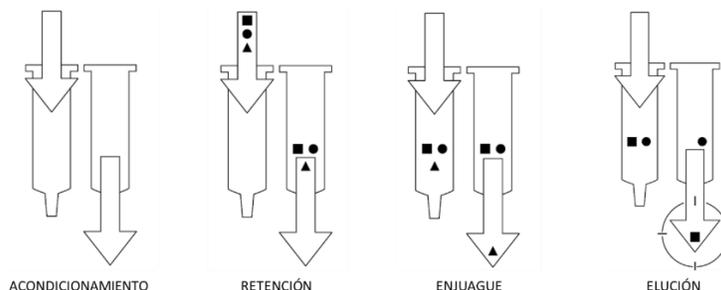


Figura 6. Cuatro pasos básicos para la extracción en fase sólida. (Mitra, 2003).

1.2.19. Espectrofotometría UV-VIS

La espectrofotometría de absorción ultravioleta y visible es la técnica basada en la atenuación de la medición de la radiación electromagnética por una sustancia absorbente. Esta radiación tiene un rango espectral de aproximadamente 190-800 nm, que también difiere en términos de rangos de energía y tipo de excitación de otras regiones relacionadas. Esta atenuación es el resultado de la reflexión, la dispersión, la absorción o las interferencias. Sin embargo, se pueden realizar mediciones precisas de la atenuación registrando solo la absorbancia. Dentro de algunos límites, la absorbancia es proporcional a la concentración del analito a determinar y a la distancia de la luz cuando atraviesa la muestra durante la irradiación (Marieta L.C. Passos, 2019).

CAPITULO 2

2.1.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

Entre los alquilfenoles más frecuentemente detectados en aguas superficiales se encuentran 4-nonilfenol y el 4-terc-octilfenol, estos compuestos forman parte de los compuestos emergentes que alteran el sistema endocrino o llamado también disruptores endocrinos, por lo que representan un riesgo para la salud humana. Las posibles consecuencias adversas de la exposición al 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol incluyen infertilidad y disfunción reproductiva masculina y femenina. El 4-nonilfenol y el 4-terc-octilfenol son compuestos emergentes persistentes y cuya eliminación del agua mediante tratamientos convencionales es baja, ya que estos no fueron diseñados para degradar este tipo de compuestos, además el 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol poseen un alto carácter lipofílico que les confiere características de una fuerte estabilidad y toxicidad. En su estructura, se reconoce al anillo fenólico como segmento polar del compuesto, lo cual los hace solubles en medios acuosos, aumentando su persistencia en cuerpos hídricos. Además, también cuentan con un segmento apolar (sustituyente alquilo) el cual incrementa su solubilidad en presencia de otros solventes de carácter orgánico y con ello su peligrosidad. Por lo anterior se han propuesto técnicas de degradación para el 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol, sin embargo, estas técnicas han demostrado baja eficiencia en la degradación de estos compuestos. Una técnica prometedora en la degradación de estos compuestos, son los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales generan agentes oxidantes, que puede conducir a la mineralización de los contaminantes. La degradación de 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol mediante POA no ha sido ampliamente estudiada, dentro de los procesos de oxidación avanzada investigados para la degradación de estos compuestos destaca la radiación ultravioleta (UV), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), UV/ H_2O_2 , fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y un proceso combinado de ozono con electrodegradación (O_3 -DDB), en los cuales se han alcanzado porcentajes de degradación hasta del 90%. Sin embargo, dado a que no han resultado del todo eficientes, debido a que el costo operativo final de algunas de estas técnicas es alto en comparación con otros POA, además de que su implementación a gran escala no ha sido comprobada, es importante implementar nuevos métodos para la degradación del 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol basados en POA. Un POA que ha demostrado eficiencia en la degradación de diferentes CE es la ozonización (O_3), además esta técnica ya ha sido implementada a gran escala donde han demostrado una reducción significativa de muchos CE. Para obtener niveles más altos de degradación, el tratamiento de ozonización se puede combinar con otras técnicas, como la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y la exposición a la radiación ultravioleta. En una investigación se demostró que los procesos basados en ozono (O_3 / H_2O_2 /UV y O_3 /UV) resultaron efectivos para la degradación de alquilfenoles en muestras sintéticas de agua y muestras de agua subterránea, obteniendo un porcentaje de degradación del 84% de los contaminantes en las muestras reales. Por lo anterior el proceso combinado de ozono (O_3) con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radiación ultravioleta (UV) puede ser una alternativa prometedora para la degradación de 4-nonilfenol (David B. Miklos, 2018).

2.2.JUSTIFICACIÓN

El 4-nonilfenol y el 4-terc-octilfenol son dos de los contaminantes orgánicos más encontrados en efluentes de aguas superficiales, debido a la descarga de aguas residuales industriales y municipales con o sin tratamiento previo. Estos compuestos presentan una fuerte estabilidad química, por lo tanto, dificulta su eliminación mediante los sistemas de tratamiento de agua convencionales y presentan efectos nocivos al ambiente en concentraciones traza. Diversas investigaciones han evidenciado que el 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol poseen actividad de alteración endocrina y son altamente tóxicos para los organismos acuáticos y terrestres debido a su capacidad para mimetizar la hormona femenina 17 β -estradiol. Además, en México y América Latina en general, no se cuentan con regulaciones que restrinjan sus niveles en el agua. Dado que los tratamientos de aguas residuales convencionales muestran bajas eficiencias de remoción para el 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol, es necesario evaluar tratamientos y buscar nuevas alternativas que en lo posible sean económicamente viables, fáciles de emplear, y principalmente eficientes en la remoción de estos contaminantes. El proceso de oxidación basado en ozono es una técnica que ha sido aplicada a gran escala y ha demostrado ser eficiente para degradación de compuestos recalcitrantes, además, se ha comprobado la mejora de su eficiencia de degradación combinándolo con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radiación ultravioleta (UV).

2.3.HIPÓTESIS

El 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol pueden ser degradados a través de la exposición a ozono y UV en disolución acuosa.

2.4.OBJETIVOS

2.4.1. GENERAL

Realizar una exploración de condiciones de partida para la degradación de 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol en medio acuoso a escala laboratorio utilizando un proceso de oxidación avanzado con ozono y radiación ultravioleta (UV).

2.4.2. ESPECÍFICOS

- ✚ Instrumentar la técnica de medición para la determinación del 4-nonilfenol y el 4-terc-octilfenol.
- ✚ Obtener la eficiencia del procedimiento de degradación.
- ✚ Elaborar un análisis de costos de degradación de los dos alquilfenoles a nivel de laboratorio.

CAPITULO 3

3.1. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

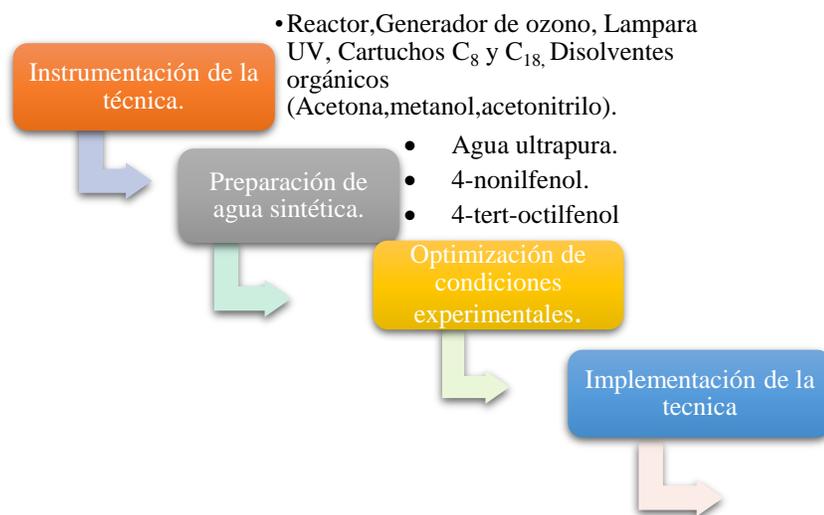


Figura 7. Estrategia experimental.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1. Reactivos y materiales

El 4-Nonilfenol (pureza $\geq 99,8\%$) con peso molecular de 220.2 (g mol^{-1}) y una solubilidad en agua de 6 mg/L se obtuvo de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE. UU.). El 4-terc-octilfenol (pureza) con peso molecular 206.32 (g mol^{-1}) y una solubilidad en agua de 7 mg/L se obtuvo de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE. UU.). Los cartuchos de extracción en fase sólida C₈ y C₁₈ (500 mg / 6 ml), columnas empacadas con octadecilo unido a sílica con un tamaño de partícula de aproximadamente 60 μm se compraron en Chromabond (Düren, Alemania). Los disolventes utilizados fueron grado HPLC: acetona (99,9%) de Meyer (Ciudad de México, México), metanol (99,7%) de Fermont (Monterrey, N.L., México) y acetonitrilo. El agua ultrapura se obtuvo directamente a partir de un sistema ultrapurificación (Nanopure, Barnstead).

3.2.2. Lavado y preparación del material

El material de vidrio utilizado fue sometido a un proceso de limpieza con jabón neutro Hyclean-plus al 7% (Hycel) y agua destilada. Una vez seco, se horneó a 170°C por 1 hora para posteriormente ser almacenado.

3.2.3. Preparación de muestra sintética

En cada experimento se utilizó una disolución acuosa de 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol, respectivamente. Se pesaron aproximadamente 3 mg de 4-nonilfenol y 0.7 mg de 4-terc-

octilfenol en una balanza microanalítica CX265 Citizon (**Figura 8**) y se diluyeron en 100 ml de agua destilada y desionizada generada a partir de un sistema de agua nanopura.



Figura 8. Balanza microanalítica CX265.

3.2.4. Determinación de alquilfenoles

La medición del 4-nonilfenol y el 4-tert-octilfenol se realizó mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) (**Figura 9**).



Figura 9. Espectrofotómetro UV-VIS.

3.2.5. Identificación de los alquilfenoles

Este procedimiento tuvo el propósito de hallar la longitud de onda de máxima absorción del 4-nonilfenol y el 4-tert-octilfenol en el rango UV. La muestra de ensayo se preparó mediante la disolución de 0.60 mg y 0.74 mg en 10 mL de acetonitrilo, respectivamente. En una celda de cuarzo, se vertieron 2 mL de la disolución estándar de cada compuesto y se midió la absorbancia desde 194 a 400 nm (Anexo 1 y 2). El máximo de absorción para 4-nonilfenol

se observó a 280 nm (**Figura 10**) que es consistente con su estructura y hallazgos de otros trabajos (Morales González María del Carmen, 2017)

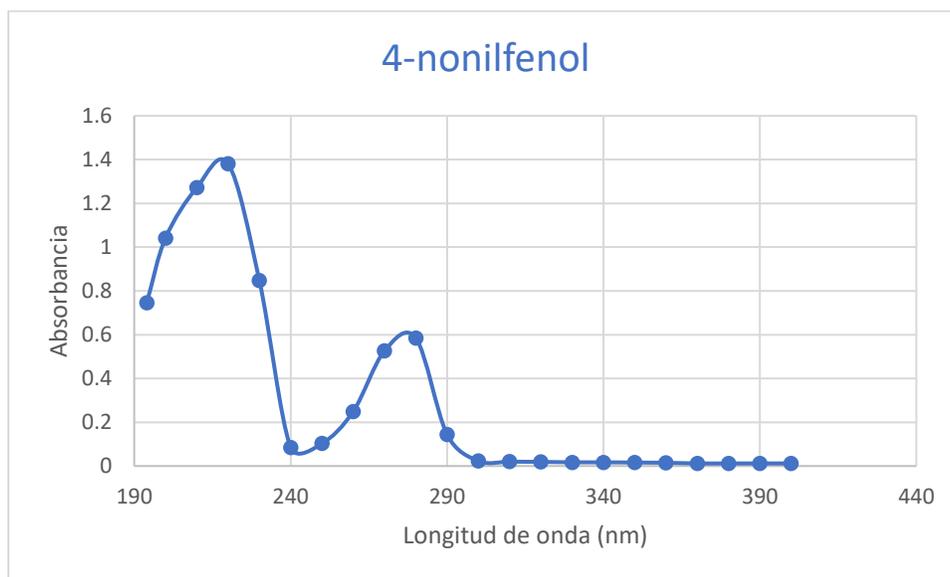


Figura 10. Barrido de una disolución estándar de 4-nonilfenol a 0.060 mg/mL en acetonitrilo (Elaborada con datos del Anexo 1).

En las pruebas con 4-terc-octilfenol, se encontró una saturación con el estándar a 0.074 mg/mL (**Figura 11**). Entonces, la muestra de ensayo se diluyó a la mitad y se midió de nuevo la absorbancia en el mismo rango de longitud de onda (194 a 400 nm). El máximo de absorción se observó con mayor claridad a 290 nm (**Figura 12**) que es consistente también con su estructura y hallazgos de otros trabajos.

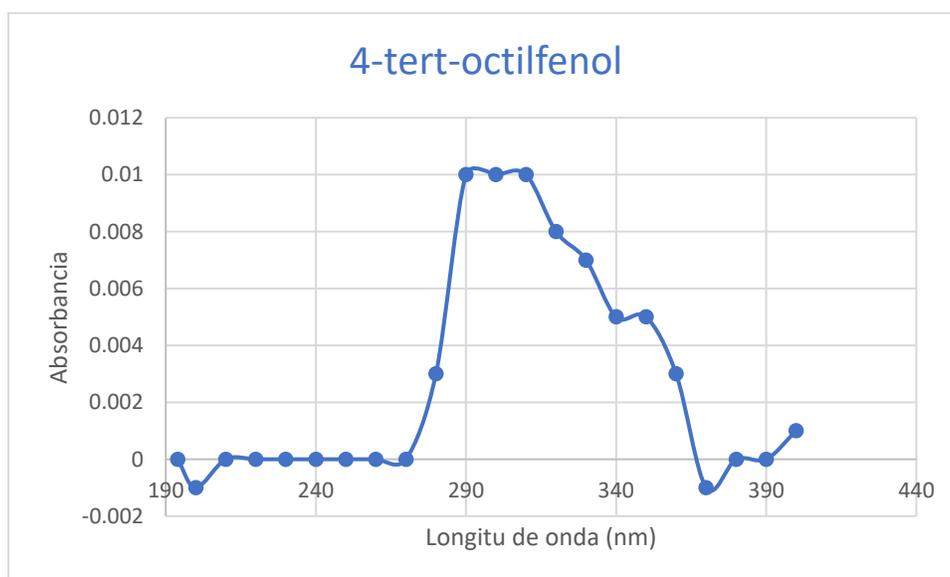


Figura 11. Barrido de una disolución estándar de 4-terc-octilfenol a 0.074 mg/mL en acetonitrilo (Elaborada con datos del Anexo 2).

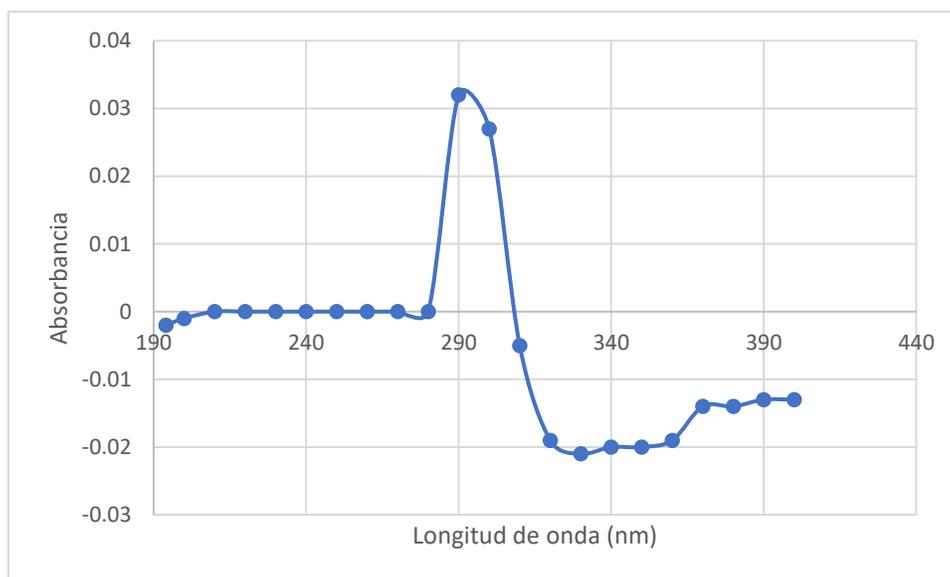


Figura 12. Barrido de una disolución estándar de 4-terc-octilfenol a 0.037 mg/mL en acetonitrilo (Elaborada con datos del Anexo 3).

3.2.6. Calibración instrumental

La absorbancia de los compuestos se midió a cuatro distintas concentraciones para determinar el comportamiento de la señal del instrumento (**Anexo 4 y 5**). Los patrones de calibración de 4-nonilfenol, 0.012 mg/ml, 0.024 mg/ml, 0.036 mg/ml y 0.048 mg/ml, se prepararon por dilución de un estándar a 0.060 mg/mL, se tomaron alícuotas de 0.4 mL, 0.8 mL, 1.2 mL y 1.6 mL y se aforaron a 2 mL. En forma similar para 4-terc-octilfenol, se analizaron cuatro distintas disoluciones, 0.0074 mg/mL, 0.0148 mg/mL, 0.0222 mg/mL, 0.0296 mg/mL, 0.037 mg/mL y para este compuesto se partió de una disolución patrón a 0.037 mg/mL. Se calculó el coeficiente de correlación *r* de *Pearson* con la siguiente formula:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2]} \sqrt{[\sum_i (y_i - \bar{y})^2]}}$$

Donde:

y_i : respuesta del instrumento

\bar{y} : promedio de señal instrumental

x_i : concentración ensayada

\bar{x} : promedio de concentraciones ensayadas

Una vez se demostró que los puntos se ajustan a una línea, se obtuvo la ecuación de la recta a través de una regresión por mínimos cuadrados utilizando las siguientes ecuaciones:

Pendiente

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Ordenada en el origen

$$a = \bar{y} - b \bar{x}$$

3.2.7. Extracción y elución

Los alquiflenoles, 4-nonilfenol y 4-tert-octilfenol, se transfirieron de sus disoluciones individuales acuosas a un disolvente orgánico con la finalidad de concentrar, disminuir la probabilidad de interferencias y seguir su degradación. La muestra se pasa a gravedad, a través de octadecilo-silica (C18) que los retiene, la fase estacionaria se seca con vacío por 40 min y posteriormente se eluyen con 3 mL de acetonitrilo igualmente a gravedad. Los tubos empacados con 500 mg de C18 se lavaron previamente con 6 ml de metanol / acetona en una proporción (3: 2), seguido de un tratamiento con 6 ml de metanol y 6 ml de agua desionizada, este procedimiento limpia y prepara la fase sólida C18 para la retención de los compuestos y su extracción del medio acuoso (**Figura 13**).

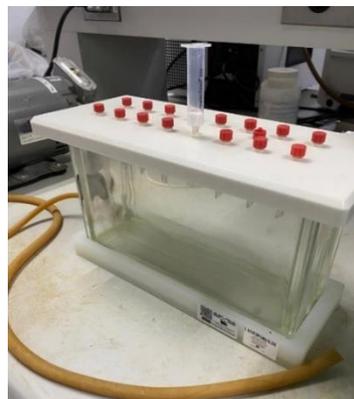


Figura 13. Tubos empacados con C₁₈ (izquierda) y sistema de vacío (derecha).

3.2.8. Selección de la fase estacionaria

Se realizaron ensayos de extracción para verificar el funcionamiento de dos tipos de fase estacionaria C_8 y C_{18} . Las pruebas de comparación se realizaron únicamente con 4-nonilfenol, se utilizó una disolución acuosa a 0.06 mg/ml, la cual se preparó con 6 mg de 4-nonilfenol que se disolvieron en 100 ml de agua desionizada. Una filtración de esta muestra fue necesaria porque el compuesto no se disolvió totalmente en el agua desionizada. La resta de la masa del compuesto menos el sólido sin disolver indicó que la concentración fue 0.029 mg/ml. En las pruebas con C_8 se pasaron 55 mL y se midió la longitud de onda entre 194 y 330 nm (**Figura 14**) para el caso de C_{18} se utilizaron 40 mL de la disolución y el extracto concentrado se barrió de 194 a 310 (**Figura 15**). En ambos se comprobó que el compuesto es extraído y posteriormente eluido con 3 mL de acetonitrilo. Se optó por el uso de C_{18} debido a su mayor interacción con el 4-nonilfenol, la disponibilidad en el laboratorio y con base en resultados previos (Terán-Sánchez 2019).

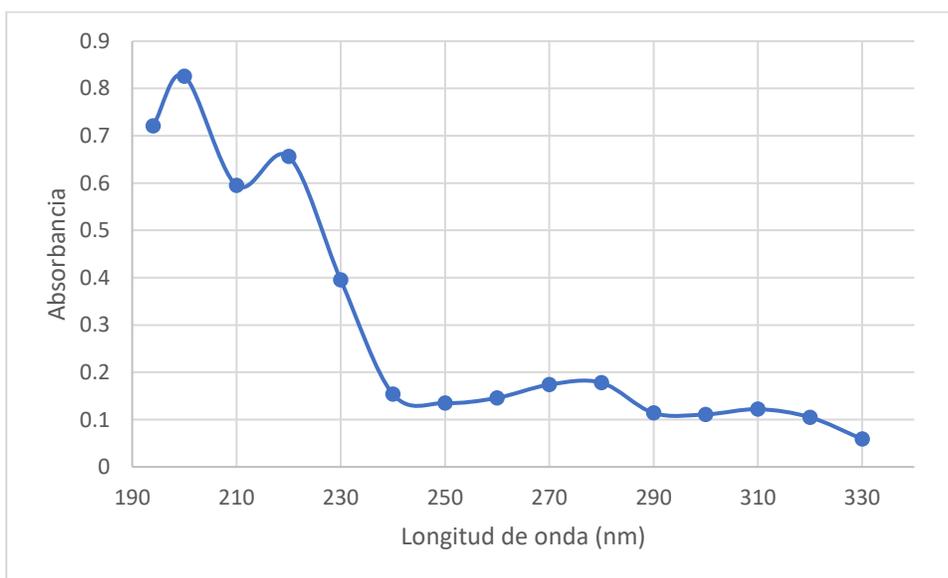


Figura 14. Extracto de 4-nonilfenol obtenido con C_8 en acetonitrilo (Elaborado con datos del Anexo 6).

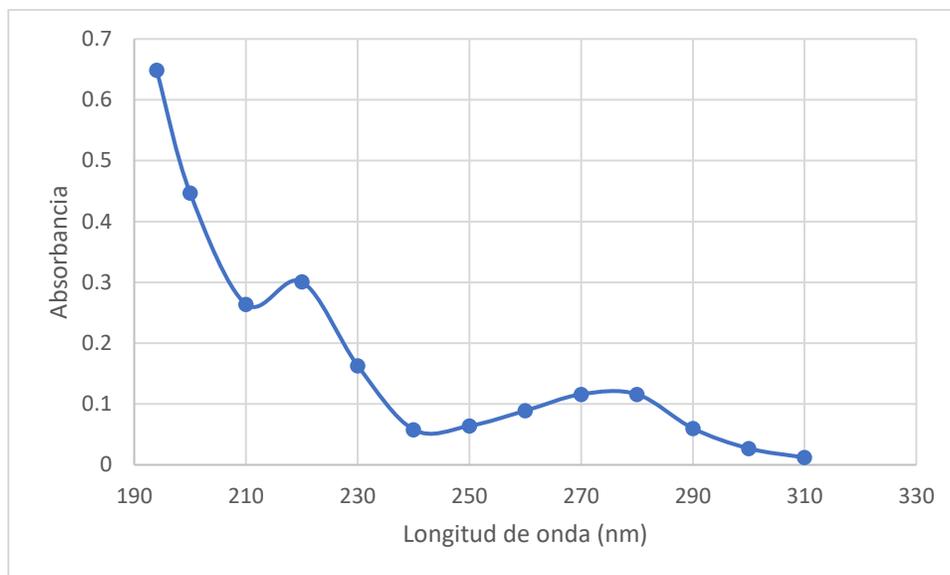


Figura 15. Extracto de 4-nonilfenol obtenido con C18 en acetonitrilo (Elaborado con datos del Anexo 7).

La extracción de 4-terc-octilfenol se ensayó con una disolución saturada de 4-tert-octilfenol a una concentración de 0.0288 mg/ml, para la cual se adicionaron 2.88 mg de 4-tert-octilfenol en 100 ml de agua desionizada. La disolución se tuvo que filtrar porque el compuesto se disolvió parcialmente, la cantidad sin disolver (2.21 mg) se restó a la cantidad adicionada inicialmente, por lo tanto, se obtuvo una concentración de 0.0067 mg/ml.

Se realizó una extracción en fase solida con cartuchos C₁₈, en el cual se pasaron 50 ml de la muestra a gravedad, para después secar el cartucho aplicando vacío durante 40 min. El compuesto se eluyó con 3 ml de acetonitrilo. Posteriormente se procedió a realizar un barrido en el espectrofotómetro uv-vis a una longitud de onda de 194-390 nm (**Figura 16**).

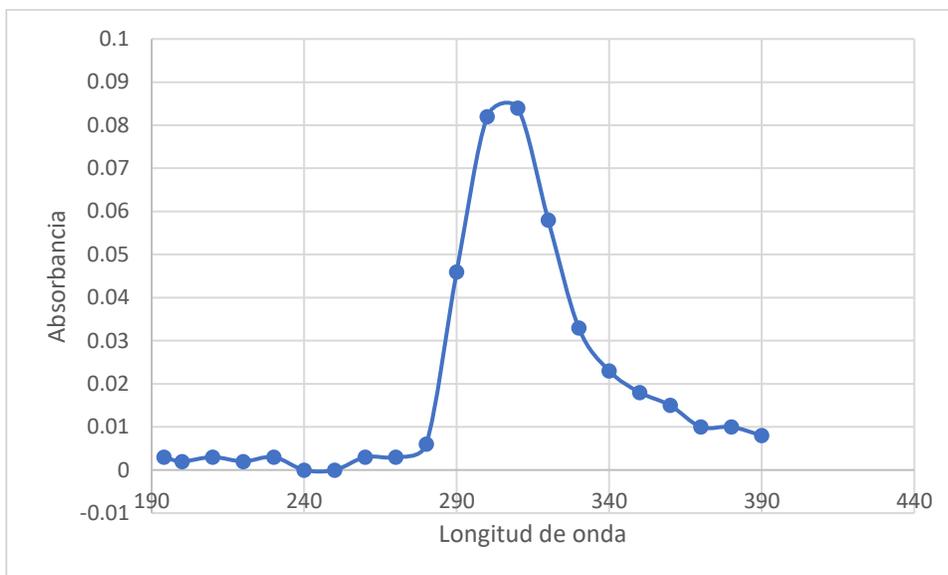


Figura 16. Señal encontrada en el extracto de 4-terc-octilfenol obtenido con C18 en acetonitrilo (Elaborado con datos del Anexo 8).

3.2.9. Ensayos de degradación

El ozono se obtuvo a partir de oxígeno del aire mediante el uso de un generador GL-3189A, el cual produce 600 mg/ h y consume 8 watts (**Figura 17**).



Figura 17. Generador de ozono GL-3189.

Un matraz erlenmeyer de 250 ml se adaptó como reactor, en el centro se sumergió el difusor poroso del generador de ozono y los experimentos se realizaron en una campana de extracción (Figura 18). Los ensayos con radiación ultravioleta utilizaron un vaso de precipitado de 200 mL.



Figura 18. Esquema del reactor (Dominguez, 2018).

3.2.10. Ensayo de la degradación del 4-nonilfenol con ozono

La disolución del compuesto en una concentración conocida se expone a ozono por 15 min y posteriormente se extrae y cuantifica la cantidad restante como se describió previamente. La señal en la muestra tratada es comparada con la de la disolución sin exponer a ozono para determinar el porcentaje de la degradación. Las pruebas se realizaron por duplicado, una con una disolución a 0.0324 mg/L y otra a 0.0308 mg/L (**Figura 19a y 19b**). Un blanco conteniendo únicamente 100 mL de agua desionizada fue tratado para obtener la línea base del procedimiento (**Figura 19c**).

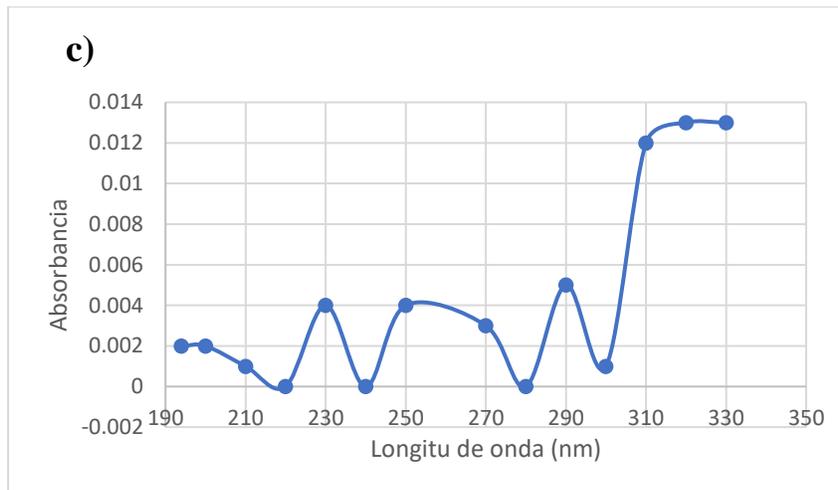
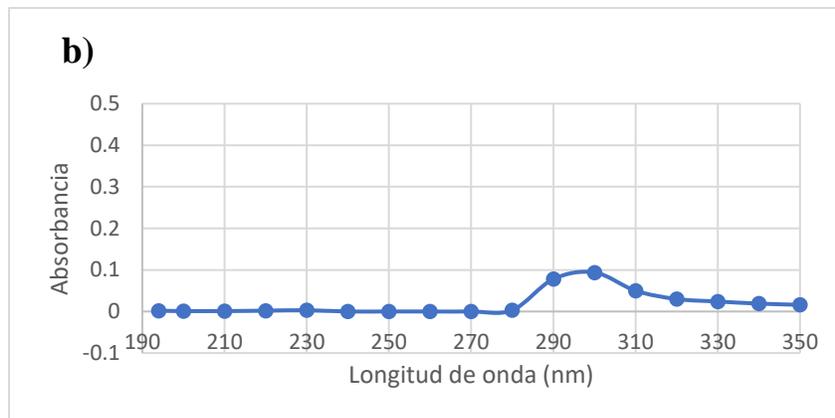
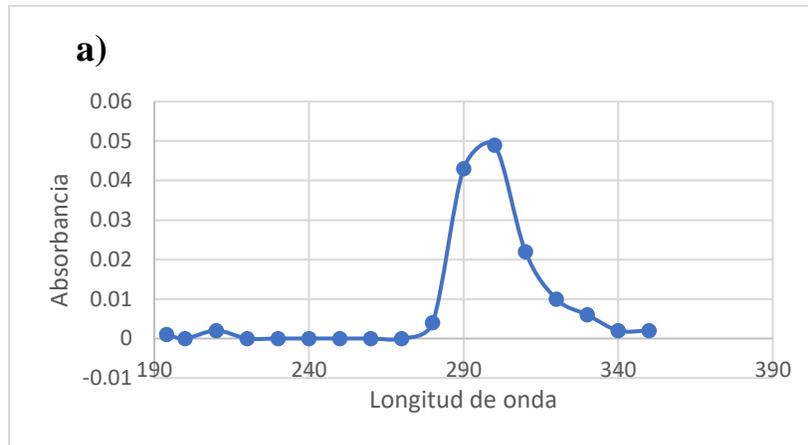


Figura 19. Barrido UV de las disoluciones de 4-nonilfenol a) 0.0324 mg/L y b) 0.0308 mg/L y c. Blanco del método (Elaboradas con datos de Anexo 9).

3.2.11. Ensayos de degradación del 4-terc-octilfenol

3.2.11.1. Preparación de muestra sintética 4-terc-octilfenol

Para cada experimento se preparó una solución acuosa con 4-terc-octilfenol, con la ayuda de una balanza microanalítica CX265 Citizense, se pesaron aproximadamente 0.70 mg de 4-terc-octilfenol, para después adicionarlos en 100 ml de agua. Todas las soluciones madre se prepararon con agua destilada desionizada que se generó a partir de un sistema de tratamiento de agua nanopura y agua para uso cromatográfico (HPLC).

3.2.11.2. Ensayos con Ozono

En forma similar al 4-NF, la disolución del 4-tOF en una concentración conocida se expone a ozono por 15 min y posteriormente se extrae y cuantifica la cantidad restante como se describió previamente. La señal en la muestra tratada es comparada con la de la disolución sin exponer a ozono para determinar el porcentaje de la degradación. La prueba se realizó por triplicado con disoluciones a 0.0073 mg/L, 0.0071 mg/L y 0.0070 mg/L (**Figura 20 a, b y c**). Dos blancos conteniendo únicamente 100 mL de agua desionizada fue tratado para obtener la línea base del procedimiento (**Figura 21**).

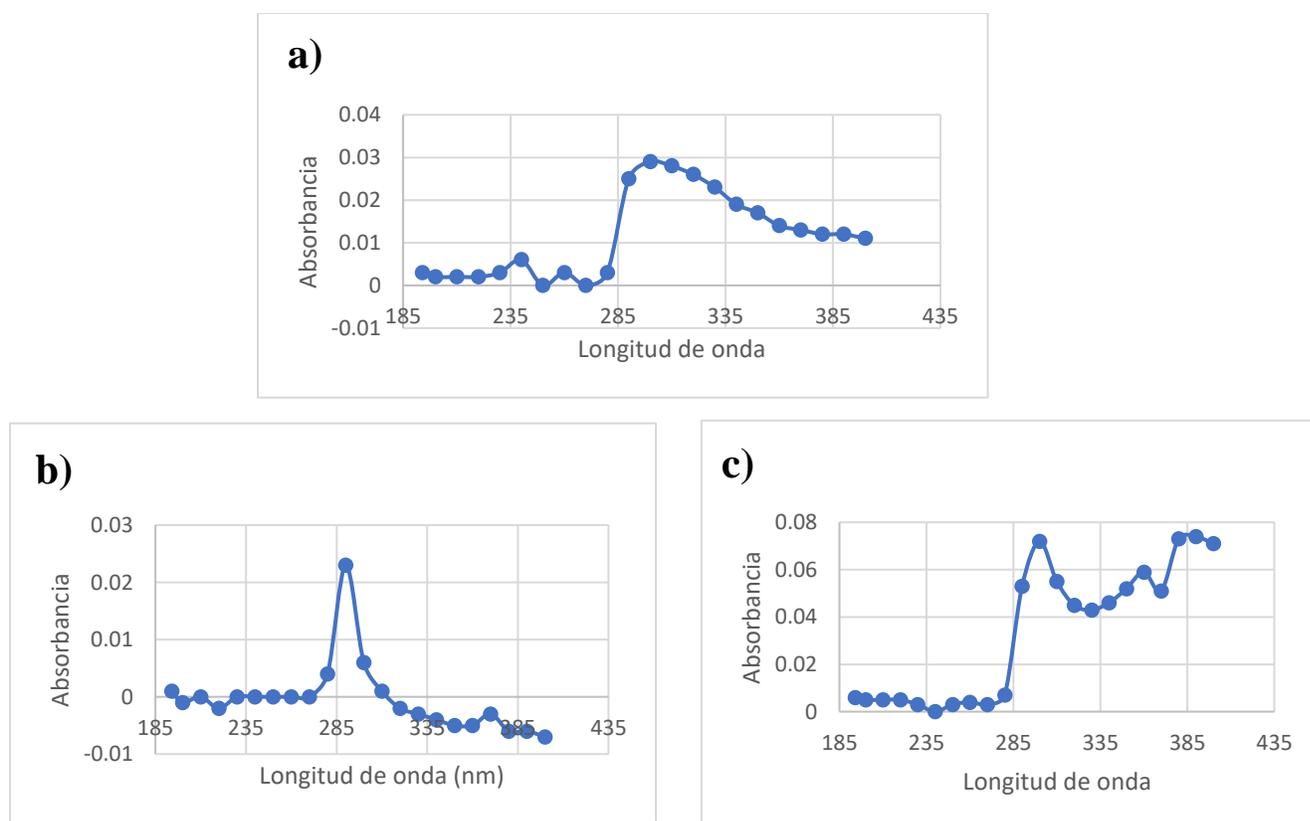
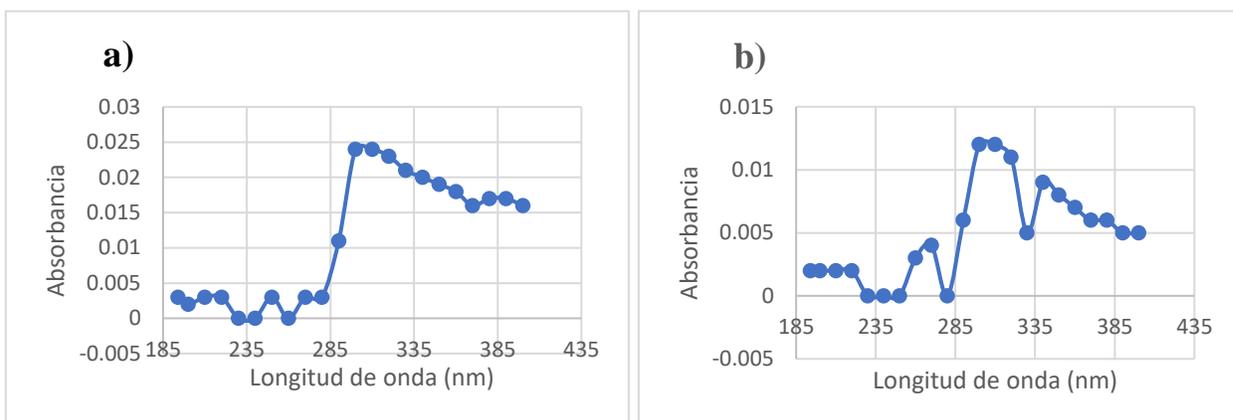


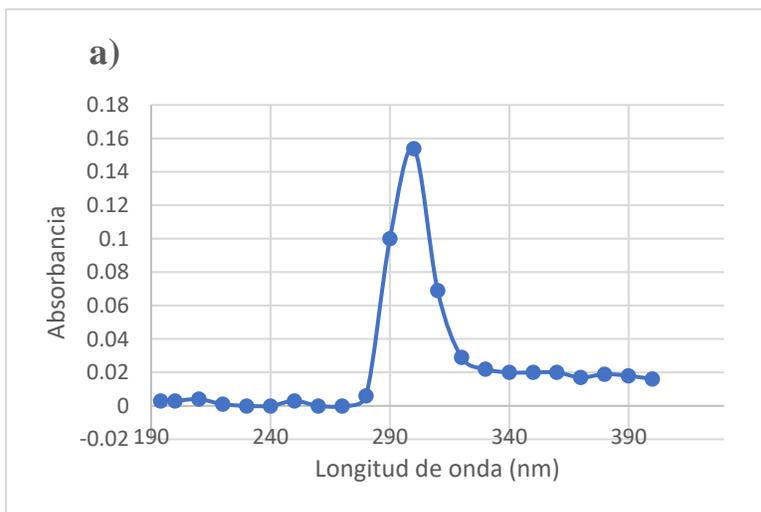
Figura 20. Barrido UV de las disoluciones expuestas a ozono conteniendo a) 0.0073 mg/L y b) 0.0071 mg/L y c) 0.0070 mg/L de 4-terc-octilfenol (Elaboradas con datos de Anexo 10).



IFigura 21. Barrido UV para duplicados del blanco de la degradación de 4-terc-octilfenol (Elaboradas con datos de Anexo 10).

3.2.11.3. Ensayos con radiación ultravioleta

La disolución del compuesto en una concentración conocida se expone a radiación UV por 15 min y posteriormente se extrae y cuantifica la cantidad restante como se describió previamente. La señal en la muestra tratada es comparada con la de la disolución sin exponer a UV para determinar el porcentaje de la degradación. Las pruebas se realizaron con dos disoluciones a 0.0070 mg/L (**Figura 22a y 22b**). Un blanco conteniendo únicamente 100 mL de agua desionizada fue tratado para obtener la línea base del procedimiento (**Figura 22c**).



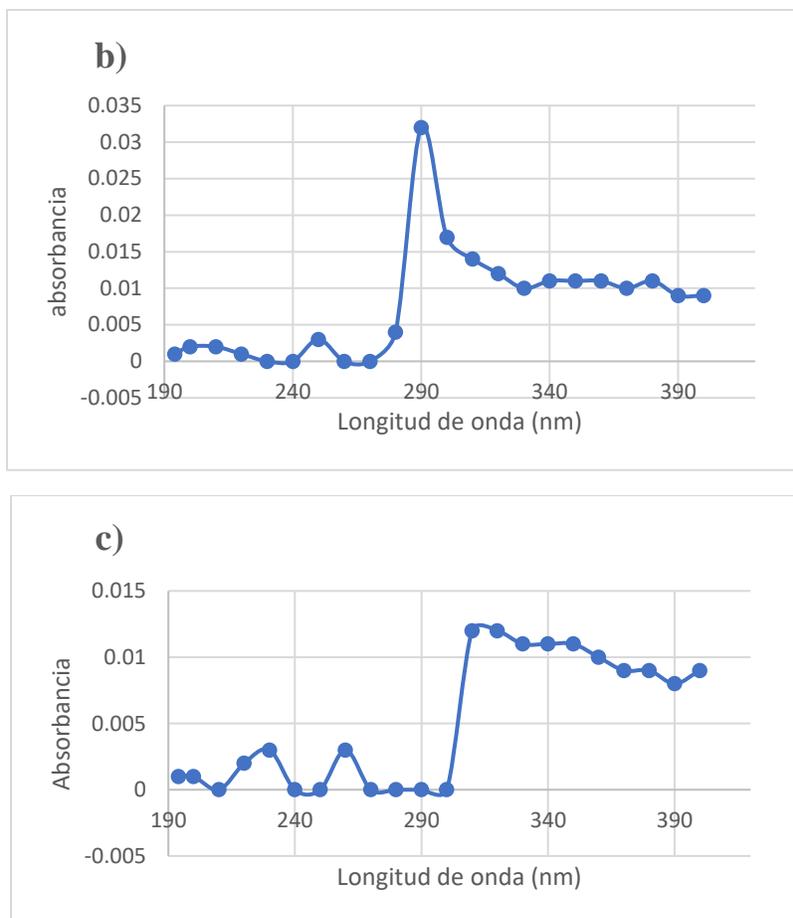


Figura 22. Barrido UV de las disoluciones de 4-nonilfenol a) y b) 0.0070 mg/L y c. Blanco del procedimiento de degradación (Elaboradas con datos de Anexo 11).

CAPITULO 4

4.1.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1. Desempeño de los métodos de medición de los dos alquilfenoles

En ambos casos se encontraron coeficientes de correlación que no difieren de 1 y los puntos experimentales (**Anexo 4 y 5**) se ajustan significativamente ($p < 0.05$) a una línea recta (**Figura 23**). Por lo tanto, la absorbancia medida ($\lambda_{\text{máx.}}$) en el espectrofotómetro es directamente proporcional a la concentración en el intervalo de ensayo para 4-terc-octil-fenol (0.0074 a 0.0370 mg/mL) y 4-Nonilfenol (0.06 a 0.012 mg/mL).

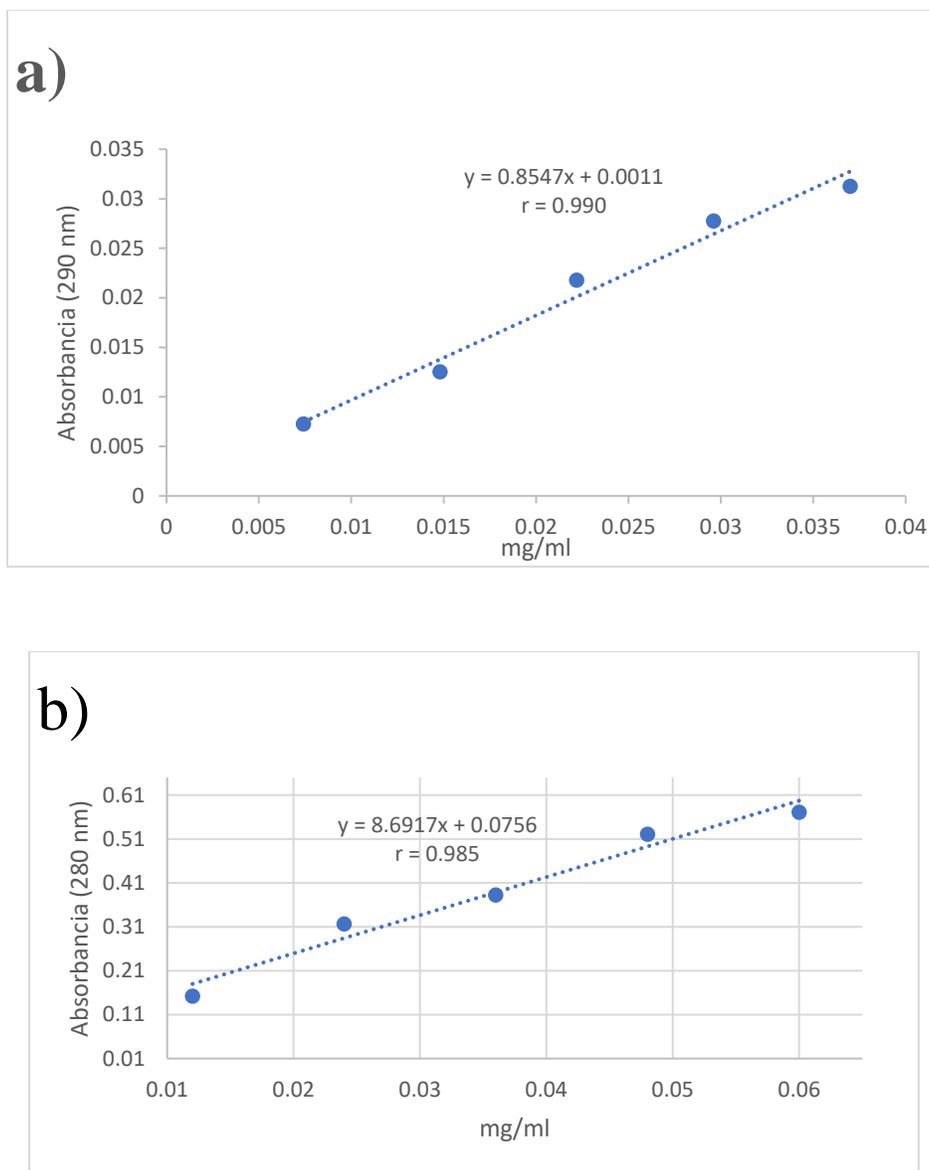


Figura 23. Rectas de calibración obtenidas para 4-terc-octilfenol (a) y 4-nonilfenol (b).

4.1.2. Degradación de 4-nonilfenol con ozono

El análisis de los espectros de las disoluciones tratadas con ozono muestra que la señal a 280 nm, correspondiente a 4-nonilfenol, se abate casi a cero (**Figura 24**). Se alcanza una degradación del 96.55% y 97.41% para la réplica.

Tabla 7. Degradación de 4-nonilfenol con ozono.

	Concentración (mg/mL)	Longitud de onda	absorbancia	%
Sin exposición a ozono	0.0290 mg/ml	280	0.116	
Experimento 1	0.0324 mg/ml	280	0.004	96.55
Experimento 2	0.0308 mg/ml	280	0.003	97.41

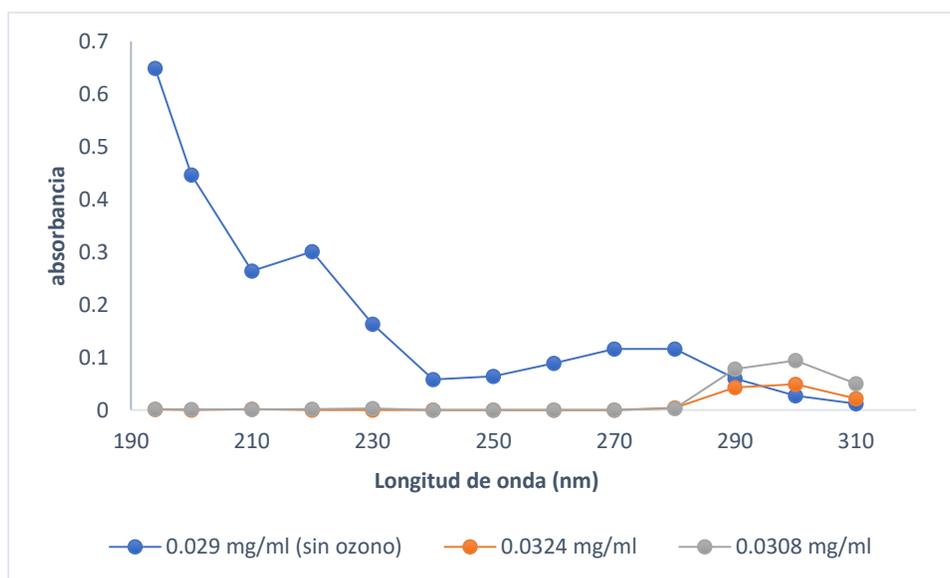


Figura 24. Espectro de absorción UV de 4-nonilfenol en agua destilada tratada con ozono (Elaborado con datos del Anexo 9).

Este porcentaje se determinó con la ecuación que sigue, la cual relaciona las absorbancias obtenidas en la muestra sin exposición a ozono (inicial) y la muestra expuesta a ozono o radiación ultravioleta (final).

$$\%Deg = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) * 100$$

Donde:

%Deg: Porcentaje de degradación

A₀: absorbancia inicial

A_f: absorbancia final

$$\% \text{Deg (Experimento 1)} = \left(\frac{0.116 - 0.004}{0.116} \right) * 100 = 96.55\%$$

$$\% \text{Deg (Experimento 2)} = \left(\frac{0.116 - 0.003}{0.116} \right) * 100 = 97.41\%$$

Por lo que el 4-nonilfenol se degrada casi por completo. Los cálculos del porcentaje de degradación de las muestras expuestas a ozono indican que se degradó en un 96.55 % en la muestra que tenía una concentración inicial de 0.0324 mg/ml y un porcentaje de degradación de 97.41% en la muestra a una concentración de 0.0308mg/ml.

4.1.3. Degradación de 4-terc-octilfenol con ozono

En las muestras acuosas de 4-terc-octilfenol tratadas con ozono en un tiempo de 15 min, se observa que el pico correspondiente al 4-terc-octilfenol en una longitud de onda de 290 nm decrece en las 2 muestras tratadas (**Figura 25**). Es decir que hubo degradación del compuesto después de la exposición. Los porcentajes de degradación en las muestras de 4-terc-octilfenol expuestas a ozono, fueron 45.65% para la muestra que tenía una concentración inicial de 0.0073 mg/ml y una degradación del 50% para la muestra con una concentración de 0.0071mg/ml.

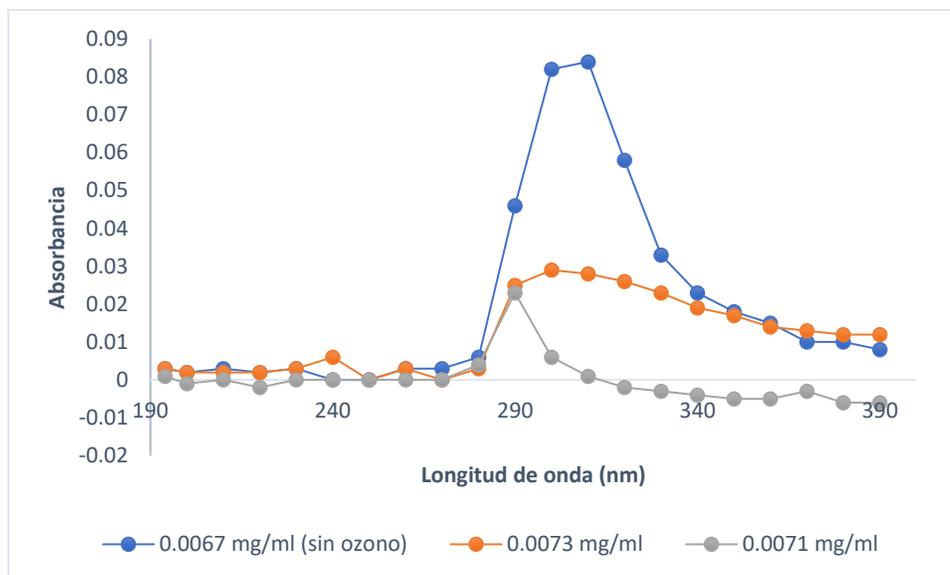


Figura 25. Espectro de absorción UV de 4-terc-octilfenol en agua destilada tratada con ozono (Datos en Anexo 10).

Este porcentaje se determinó con la misma ecuación que la usada para 4-nonilfenol, la cual relaciona las absorbancias obtenidas en la muestra sin exposición a ozono (inicial) y la muestra expuesta a ozono o radiación ultravioleta (final).

Tabla 8. Degradación de 4-terc-octilfenol con ozono.

	Concentración mg/mL	Longitud de onda	absorbancia	%
Sin exposición a ozono	0.0067	290	0.046	
Experimento 1	0.0073	290	0.025	45.65
Experimento 2	0.0071	290	0.023	50.00

$$\% \text{Deg (Experimento 1)} = \left(\frac{0.046 - 0.025}{0.046} \right) * 100 = 45.65\%$$

$$\% \text{Deg (Experimento 2)} = \left(\frac{0.046 - 0.023}{0.046} \right) * 100 = 50\%$$

4.1.4. Degradación de 4-terc-octilfenol con UV

En la figura se muestran los espectros de absorción de la solución de 4-terc-octilfenol tratada con radiación ultravioleta y de la solución sin tratamiento (**Figura 26**). Se puede observar

que la señal en 290 nm correspondiente al 4-terc-octifenol es menor en la muestra tratada en comparación con la muestra sin tratar. Al realizar los cálculos de degradación de la muestra de 4-terc-octifenol a una concentración inicial de 0.007 mg/ml, obtuvimos un porcentaje de degradación del 30.43%.

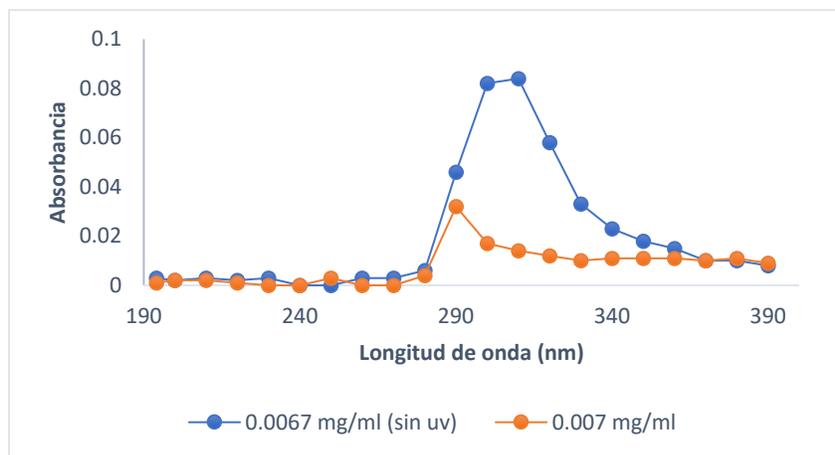


Figura 26. espectro de absorción uv de 4-terc-octifenol en agua destilada tratada con radiación ultravioleta (Datos en Anexo 11).

Tabla 9. Degradación de 4-terc-octifenol con radiación ultravioleta.

	Concentración	Longitud de onda	blanco	Muestra	absorbancia	%
Sin exposición a UV	0.0067 mg/ml	290	1.378	1.424	0.046	
Experimento 1	0.007 mg/ml	290	1.462	1.562	0.100	-
Experimento 2	0.007 mg/ml	290	1.447	1.479	0.032	30.43

$$\% \text{Deg (Experimento 2)} = \left(\frac{0.046 - 0.032}{0.046} \right) * 100 = 30.43 \%$$

En los ensayos para la degradación del 4-terc-octifenol, el tratamiento con ozono mostró mayor eficiencia con respecto al tratamiento con radiación ultravioleta, ambos experimentos se realizaron en un tiempo de exposición de 15 min. Esto se debe muy probablemente a la reacción directa de ozono con 4-terc-octifenol o la participación del radical hidroxilo, los cuales tienen un alto potencial de oxidación y son muy reactivos en presencia de moléculas orgánicas. Mientras que la irradiación con UV involucra la foto-descomposición del 4-terc-octifenol, que en general es un proceso más lento y es usado como activador (Wang et al. 2014, Ning et al. 2007, Wu et al. 2008).

4.1.5. Evaluación costo- beneficio

En este trabajo se estudió la viabilidad económica de la ozonización a escala laboratorio comparándolo con el beneficio que aporta esta técnica (evaluación costo-beneficio). Para estimar el costo de un proceso de tratamiento de aguas residuales se deben considerar varios elementos, los más importantes son el costo del equipo, el costo de las materias primas, costo de energía y costo de mano de obra.

- Costo de reactivos y materiales

El 4-nonilfenol de grado analítico se adquirió en Sigma Aldrich con un precio de 1,285 MXN por 100 mg. En este estudio se utilizaron 3.24 mg de 4-nonilfenol, por lo que el costo del 4-nonilfenol utilizado es de 41.634 MXN por experimento. Los cartuchos de extracción en fase sólida C18 (500 mg / 6 ml) se obtuvieron a un precio de 2,689 MXN por un paquete de 30 cartuchos en Fisher Scientific de los cuales se utilizó 1 cartucho por experimento, lo que da un total de 89.63 MXN. Para realizar este estudio se utilizó un generador de ozono GL-3189A, el cual tiene una producción de ozono de 600 mg/ h, con un consumo de energía de 8 watts, el costo del generador de ozono es de 1,112 MXN.

El precio de la acetona (99,9%) de Meyer es de 2,861 MXN por 4 litros de reactivo, en cada experimento se utilizaron 2.4 ml, por lo tanto, da un costo de 1.7166 MXN por experimento. El costo de 4l de metanol es de 852 MXN, del cual se utilizaron 9.6 ml por experimento (2.0448 MXN). En cada experimento se utilizaron 3 ml de acetonitrilo, el costo del acetonitrilo utilizado fue de 3.2925 MXN ya que el precio del reactivo por 4 litros es de 4,390 MXN.

Para poder considerar el costo de la energía consumida por los equipos a utilizados se debe conocer el precio de la electricidad en México. Los precios de la electricidad dependen en gran medida del país en particular, El coste unitario actual de la electricidad en México para uso industrial ronda los 1.9592 pesos por kilowatt hora (kwh).

De acuerdo con una investigación previa (Zaribafan A, 2017) donde se obtuvo una degradación del 84.16% de Alquilfenoles en agua mediante un proceso combinado $O_3/H_2O_2/UV$ en un tiempo de entre 15 a 30 min, por lo tanto, los cálculos del costo del tratamiento se realizarán para un tiempo de tratamiento de 15 min.

- Consumo eléctrico del generador de ozono

$$8 \text{ watts}/1000 = 0.008 \text{ kw}$$

Potencia x hora = consumo (energía consumida)

$$(0.008\text{kw}) (0.25 \text{ h}) = 0.002 \text{ kwh}$$

Si el coste unitario actual de la electricidad en México para uso industrial ronda los 1.9592 pesos por kilowatt hora (kwh), entonces:

$$(0.002 \text{ kwh}) (1.9592 \text{ MXN}) = 0.0039184 \text{ MXN}$$

- Como fuente de radiación, se utilizó una lámpara de mercurio de baja presión que emite luz ultravioleta principalmente a 254 nm, con una potencia de 4 watts.

$$4 \text{ watts}/1000 = 0.004 \text{ kw}$$

$$(0.004 \text{ kw}) (0.25 \text{ h}) = 0.001 \text{ kwh}$$

$$(0.001 \text{ kwh}) (1.9592 \text{ MXN}) = 0.0019592 \text{ MXN}$$

Al realizar la suma de los costos de energía, material y reactivos utilizados nos da un total de 1,250.32378 MNX por cada experimento de degradación, donde solo 100 ml de agua fueron tratados con ozono.

La ozonización, aunque es un método efectivo para la degradación de contaminantes emergentes, sigue siendo un método con costos operativos elevados, sin embargo, al comparar con las técnicas fenton y foto-fenton, la ozonización resulta económicamente viable, ya que el costo de estas técnicas es mucho más elevado, incluso cuando solo los costos de los oxidantes básicos están bajo el alcance. Además, cuando se considera el reactivo de fenton, el pH del agua tratada en condiciones ácidas debe ajustarse a neutral, lo que requiere costos químicos adicionales. También debe eliminarse una cantidad sustancial de lodos de hidróxido férrico con bajo contenido de sólidos (Marina Krichevskaya, Deniss Klauson, 2015).

CAPÍTULO 5

5.1.CONCLUSIONES

- Los resultados de la calibración indican que la absorción UV es directamente proporcional a la concentración dentro del intervalo ensayado y por tanto es posible monitorear la degradación de 4-nonilfenol y 4-terc-otilfenol en concentraciones por debajo del nivel de saturación en el agua que es como generalmente se encuentra estos compuestos en agua superficial y potabilizada.
- Las condiciones ensayadas muestran que el tratamiento con ozono es más eficiente para degradar disoluciones acuosas conteniendo 4-nonilfenol que 4-terc-otilfenol
- Las disoluciones de 4-terc-otilfenol tratadas con ozono tienen eficiencias de degradación mayores que aquellas tratadas con UV.
- La evaluación costo-beneficio del experimento indica que la implementación del proyecto a gran escala podría tener consumos de energía significativos.

5.2. PERSPECTIVAS

El proceso de oxidación basado en ozono es una técnica que ha demostrado ser eficiente para degradación de 4-nonilfenol y 4-terc-octilfenol, sin embargo, se ha comprobado la mejora de su eficiencia de degradación combinándolo con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y radiación ultravioleta (UV) en compuestos recalcitrantes, por lo que sería conveniente realizar más experimentos combinando dichas técnicas.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Shokri, K. M. a. D. S., 2015. Degradation of Ortho-Toluidine in petrochemical wastewater by ozonation, UV/O₃, O₃/H₂O₂ and UV/O₃/H₂O₂ processes. *Desalination and Water Treatment*, 57(35), pp. 16473-16482.
- Ainhoa Rubio Clemente, E. L. C. A. y. G. A. P. M., 2013. Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Ambiente & Agua*, 8(3), pp. 93-102.
- Akin Karci, I. A. A. M. B. G. O. a. B. A., 2014. H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 241, pp. 43-51.
- Alessando Careghini, A. F. M. ., S. y. E. S., 2014. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research* , Volumen 22, p. 5711–5741.
- Bai Cuiping, X. X. G. W. F. D. X. M. G. Z. y. X. N., 2011. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination*, Volumen 270, pp. 84-90.
- Bin-Dohaish, E.-j. A., 2012. The effects of 4-nonylphenol contamination on livers of Tilapia fish (*Oreochromis spilurs*) in Jeddah. *Biological Research*, Volumen 45, pp. 15-20.
- Burkhardt-Holm, P., 2010. Endocrine Disruptors and Water Quality: A State-of-the-Art Review. *International Journal of Water Resources Development*, 26(3), pp. 447-493.
- Cakir, Z. S. C. a. E., 2010. Treatability of Organic Constituents in the Pasakoy Wastewater Treatment Plant Effluent by O₃ and O₃/H₂O₂. *The Journal of the International Ozone Association*, Volumen 32, p. 209–214.
- Carlos Barrios Estrada, M. d. J. R. A. B. D. M. G. H. M. I. S. K. R. P. S., 2018. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. *Science of the Total Environment*, Volumen 612, pp. 1516-1531.
- Chadha, M. S. a. P., 2017. Widely used non-ionic surfactant 4-nonylphenol: showing genotoxic effects in various tissues of *Channa punctatus*. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(12), pp. 11331-11339.
- Chaoqun Tan, N. G. Y. D. Y. Z. M. S. J. D. a. S. Z., 2013. Degradation of antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 260, p. 1008–1016.
- Danlian Huang, X. Q. P. X. G. Z. Z. P. R. W. J. W. G. a. W. X., 2016. Composting of 4-nonylphenol-contaminated river sediment with inocula of *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology*, Volumen 221, pp. 47-54.
- David B. Miklos, C. R. M. J. K. G. L. J. E. D. a. U. H., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Research*, Volumen 139, pp. 118-131.

- Dominguez, J. R. B., 2018. Degradación de 17 β -Estradiol en agua mediante el uso de ozono/uv y elucidación de los subproductos.
- Duarte, C. B., 2019. *Análise de remoção do nonilfenol etoxilado no tratamento de água*. Porto Alegre : s.n.
- Elboughdiri, D. G. a. N., 2020. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Facts and Future Trends. *Open Access Library Journal*, Volumen 7, pp. 1-15.
- El-Din, K. I. a. M. G., 2013. Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, Volumen 26, p. 327–343.
- F. Javier Benitez, F. J. R. J. L. A. a. F. C., 2017. Assessment of the UV/Cl₂ advanced oxidation process for the degradation of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in water systems. *Environmental Technology*, 38(20), pp. 2508-2516.
- Fouad Guenfoud, M. M. a. H. A., 2014. Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. *Diamond & Related Materials*, Volumen 46, pp. 8-14 .
- G. Bertanza, R. P. V. Z. M. D. G. F. I. a. L. B., 2010. Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater treatment plant effluents by means of advanced oxidation. *Water Science & Technology*, 61(7), p. 1663–1671.
- Gayathri Chandrasekar, A. A. S. S. K. K. D.-W. a. M. A. L., 2011. Developmental toxicity of the environmental pollutant 4-nonylphenol in zebra fish. *Neurotoxicology and Teratology*, Volumen 33, p. 752–764.
- Gloria Maria Doria Herrera, G. P. M. G. C. V., 2019. 4-nonylphenol: effects, quantification and methods of removal in superficial and drinking water. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 11(1), pp. 117-132.
- Guan-Wen Chen, W.-H. D. H.-Y. K. H.-R. C. H.-Y. C. M.-C. H. a. S.-L. W., 2010. Alkylphenols in human milk and their relations to dietary habits in central Taiwan. *Food and Chemical Toxicology*, Volumen 48, p. 1939–1944.
- Guodi Zheng, T. W. M. N. X. C. ,. L. Y. W. a. T. C., 2018. Biodegradation of nonylphenol during aerobic composting of sewage sludge under two intermittent aeration treatments in a full-scale plant. *Environmental Pollution*, Volumen 238, pp. 783-791.
- Hazlini Dzinuna, M. H. D. O. A. F. I. M. A. R. a. J. J., 2016. Photocatalytic degradation of nonylphenol using co-extruded dual-layer hollow fibre membranes incorporated with different ratio of TiO₂/PVDF. *Reactive and Functional Polymers*, Volumen 99, pp. 80-87.
- Hong, L. a. M. L., 2012. Degradation of Environmental Hormones Alkylphenol in Water by Ozone combined with UV/Hydrogen Peroxide Processes.

- Hui Zhang, H. J. C. a. C.-P. H., 2005. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 125, p. 166–174.
- INES NITOI, L. A. C. I. C. M. A. C., 2019. Advanced Oxidation Processes (AOPs) alternative methods for degradation of toxic pollutants from wastewater. *Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry*, Issue 1, pp. 39-54.
- J. M. Poyatos, M. M. M. M. C. A. J. C. T. E. H. a. F. O., 2010. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollut*, Volumen 205, p. 187–204.
- Jana Lukáčová, Z. K. E. T. P. M. a. N. L., 2013. The toxic effect of 4-nonylphenol on male reproductive system. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2(1), pp. 1455-1468.
- JIANYING HU, F. J. Y. W. M. Y. L. A. W. A. A. S. T., 2005. Trophodynamic Behavior of 4-Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylate in a Marine Aquatic Food Web from Bohai Bay, North China: Comparison to DDTs. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 39(13), pp. 4801-4807.
- José Gustavo Ronderos-Lara, H. S.-N. M. A. M.-T. a. J. V.-S., 2018. Optimization and Application of a GC-MS Method for the Determination of Endocrine Disruptor Compounds in Natural Water. *Separations*, 5(33), pp. 2-8.
- Jun-rui Cheng, K. W. J. Y. Z.-x. Y. X.-b. Y. a. Z.-z. Z., 2018. Distribution and fate modeling of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, and bisphenol A in the Yong River of China. *Chemosphere*, Volumen 195, pp. 594-605.
- Junxin Liu, Y. L. Y. T. L. F. a. L. Z., 2020. Comparison of the oxidation of halogenated phenols in UV/PDS and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. *The Royal Society of Chemistry*, Volumen 10, p. 6464–6472.
- karla Vargas Berrones, L. D. d. L. M. L. B. J. M. R. A. A. Á. G. a. R. F. R., 2020. Rapid analysis of 4-nonylphenol by solid phase microextraction in water samples. *Talanta*, Volumen 209, pp. 1-8.
- Kelly V. Patiño, S. M. A. y. J. M. M., 2012. Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica*, 23(2), pp. 41-52.
- Kouakou Yao Salomon, N. G. H. C. a. A. K. S., 2019. Nonylphenol and Its Ethoxylates in Water Environment. *Journal of Geography, Environment and Earth Science*, 23(4), pp. 1-14.
- Lamidi W. B. Olaniyan, O. O. O. N. T. M. a. A. I. O., 2018. Environmental Water Pollution, Endocrine Interference and Ecotoxicity of 4-Tert-Octylphenol: A Review. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Volumen 248.
- Lei BingLi, L. Q. S. Y. W. Y. Y. Z. Z. X. Y. F. J. a. S. G. Y., 2012. Water quality criteria for 4-nonylphenol in protection of aquatic life. *Science China Earth Sciences*, 55(6), p. 892–899.
- Li, A. Z. a. Y., 2014. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*, Volumen 493, pp. 307-323.

- Ling Feng, E. D. v. H. M. A. R. G. E. a. M. A. O., 2013. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 228, p. 944–964.
- M. Ike, M. A. F. B. S. T. M. T. a. M. F., 2002. Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO₂ treatment. *Water Science and Technology*, 46(11-12), p. 127–132.
- M. Rodríguez-Peña, C. E. B.-D. B. A. F.-U. a. G. R.-M., 2019. Nonylphenol Degradation by Simultaneous Electrooxidation on BDD Anode and Oxidation by H₂O₂ in a Continuous Flow Electrochemical Reactor. *International Journal of electrochemical science*, Volumen 14, p. 4409 – 4419.
- Manuel Hernández Quiroz, D. R. M. F. R. C. y. C. P. d. L. H., 2019. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA INTERSTICIAL EN SEDIMENTOS DE HUMEDAL MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(2), pp. 407-419.
- Marco S. Lucas, J. A. P. y. G. L. P., 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, Volumen 72, p. 235–241.
- Marieta L.C. Passos, M. L. M. S., 2019. Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. *Measurement*, Volumen 135, pp. 896-904.
- Marina Krichevskaya, Deniss Klauson, E. P. a. S. P., 2015. The Cost Evaluation of Advanced Oxidation Processes in Laboratory and Pilot-Scale Experiments. *Ozone: Science & Engineering*, mayo, 33(3), pp. 211-223.
- Mawaheb M. Zarok Derdar, K. M. M. A. A. M. a. S. A. E., 2020. DEGRADATION OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS BY OZONE IN SYNTHETIC WATER. *Journal of Applied Science*, 3(2), pp. 1-12.
- Miriam Janet Gil, A. M. S. J. I. U. y. O. D. G., 2012. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), pp. 52-73.
- Mitra, S., 2003. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Morales González María del Carmen, M. O. D. y. A. L. F., 2017. Estudio espectrofotométrico de nonilfenol en productos de limpieza. *Jóvenes en la ciencia*, 3(2), pp. 17-21.
- Muthukumar, A. B. a. K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volumen 2, p. 557–572.
- Muthukumar, A. B. a. K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), pp. 557-572.

- N. Salgueiro-González, E. C.-G. , I. T.-C. S. M.-L. P. L.-M. a. D. P.-R., 2012. Determination of alkylphenols and bisphenol A in seawater samples by dispersive liquid–liquid microextraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry for compliance with environmental quality standards (Directive 2008/105/EC). *Journal of Chromatography A*, Volumen 1223, pp. 1-8.
- Nathalia Hernández Medina, S. A. B. A. N. M. G. y. F. M.-M., 2019. Tratamiento de aguas residuales provenientes de estaciones de Gasolina mediante ozonización catalítica. *Ingeniería y Competitividad*, 21(1), pp. 23 - 34.
- Oehlmann, M. W. a. J., 2011. Endocrine disruptors in bottled mineral water: Estrogenic activity in the E-Screen. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology*, Volumen 127, pp. 128-135.
- Patel, N. , K. M. Z. A. , S. S. , R. D. , C. D. , C. a. C. V. K., 2020. Emerging Pollutants in Aquatic Environment: Source, Effect, and Challenges in Biomonitoring and Bioremediation- A Review. *Pollution* , 6(1), pp. 99-113.
- Patricia Pinos Vélez, G. E. H. I. C. A. E. M. A. F. C. A. y. V. A. U., 2019. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. *Ambiente y Agua*, 14(6), pp. 1-26.
- Pingfeng Fu, J. F. T. Y. y. H. Y., 2015. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O₃ and UV/O₃ processes: Efficiency, mineralization and ozone utilization. *Minerals Engineering*, Volumen 81, p. 128–134.
- Preethy, P. R. a. V., 2016. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), pp. 175-184.
- Ramiro Vallejo Rodríguez, M. M. T. J. N. L. E. L. B. a. A. L. L., 2014. Assessment of the kinetics of oxidation of some steroids and pharmaceutical compounds in water using ozone. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), pp. 316-323.
- Ramiro Vallejo-Rodríguez, A. L.-L. H. S.-N. M.-T. a. L. H.-M., 2011. Optimization of Analytical Conditions to Determine Steroids and Pharmaceuticals Drugs in Water Samples Using Solid Phase-Extraction and HPLC. *American Journal of Analytical Chemistry*, Volumen 2, pp. 863-870.
- Rena R. Jones, D. A. S. P. J. W. L. V. M. I.-C. D. N. M. N. C. B. I. G. T. C. M. W. L. E. B. F. G. L. H. a. M. H. W., 2020. Pilot study of global endocrine disrupting activity in Iowa public drinking water utilities using cell-based assays. *Science of the Total Environment*, Volumen 714, pp. 1-8.
- Rojas, R., 2002. *Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales*. s.l., s.n.
- Roslin, N. B. a. A. S., 2015. Physicochemical properties of wastewater collected from different sewage sources. *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 2(11), p. 2348 – 2968.
- Sandra Maldonado, M. R. P. C. R. C. B. J. R. a. C. S., 2020. On the Degradation of 17-β Estradiol Using Boron Doped Diamond Electrodes. *Processes*, 8(6), pp. 2-13.
- Shokri, A., 2016. Degradation of 4-Nitrophenol from industrial wastewater by nano catalytic Ozonation. *International Journal of Nano Dimension*, 7(2), pp. 160-167.

Víctor Hugo Robledo Zacarías, M. A. V. M. J. L. M. S. L. P. E. A. A. V. C. M. D. L. C. y. J. V. G., 2017. HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 33(2), pp. 221-235.

Xiaojian Tang, Z. G. H. X. X. G. a. C. K., 2011. Degradation of Furfural by UV/O₃/H₂O₂ Technology. *International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*.

Xiaona Li, S. C. L. L. X. Q. a. H. Z., 2014. Electrochemically enhanced adsorption of nonylphenol on carbon nanotubes: Kinetics and isotherms study. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volumen 415, pp. 159-164.

Xu, J. L. W. a. L. J., 2012. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Volumen 42, p. 251–325.

Zaribafan A, B. Y. M. F. T. A. R. a. H. K., 2017. Advanced oxidation processes against alkyl phenols in groundwater samples. *Caspian Journal Environmental Sciences*, 15(4), pp. 345-357.

ANEXOS

Anexo 1. Absorbancia para 4-nonilfenol

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.176	0.922	0.746
200	0.089	1.131	1.042
210	0.066	1.338	1.272
220	0.055	1.436	1.381
230	0.057	0.905	0.848
240	0.043	0.128	0.085
250	0.035	0.138	0.103
260	0.04	0.289	0.249
270	0.041	0.567	0.526
280	0.035	0.62	0.585
290	0.029	0.173	0.144
300	0.029	0.052	0.023
310	0.032	0.052	0.02
320	0.033	0.052	0.019
330	0.033	0.05	0.017
340	0.03	0.047	0.017
350	0.027	0.043	0.016
360	0.025	0.04	0.015
370	0.025	0.037	0.012
380	0.028	0.04	0.012
390	0.03	0.042	0.012
400	0.031	0.043	0.012

Anexo 2. Absorbancia para 4-terc-octilfenol a 0.074 mg/mL

λ (nm)	Blanco	Muestra	absorbancia
194	0.913	0.913	0
200	1.169	1.168	-0.001
210	1.473	1.473	0
220	1.519	1.519	0
230	1.787	1.787	0
240	1.869	1.869	0
250	1.722	1.722	0
260	1.652	1.652	0
270	1.718	1.718	0
280	1.73	1.733	0.003
290	1.526	1.536	0.01
300	0.886	0.896	0.01
310	0.407	0.417	0.01
320	0.199	0.207	0.008
330	0.11	0.117	0.007
340	0.07	0.075	0.005
350	0.05	0.055	0.005
360	0.042	0.045	0.003
370	0.039	0.038	-0.001
380	0.041	0.041	0
390	0.041	0.041	0
400	0.042	0.043	0.001

Anexo 3. Absorbancia para 4-terc-octilfenol a 0.037 mg/mL

λ (nm)	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.914	0.912	-0.002
200	1.167	1.166	-0.001
210	1.465	1.465	0
220	1.524	1.524	0
230	1.789	1.789	0
240	1.87	1.87	0
250	1.724	1.724	0
260	1.654	1.654	0
270	1.723	1.723	0
280	1.725	1.725	0
290	1.44	1.472	0.032
300	0.825	0.852	0.027
310	0.397	0.392	-0.005
320	0.209	0.19	-0.019
330	0.128	0.107	-0.021
340	0.087	0.067	-0.02
350	0.068	0.048	-0.02
360	0.058	0.039	-0.019
370	0.048	0.034	-0.014
380	0.051	0.037	-0.014
390	0.051	0.038	-0.013
400	0.052	0.039	-0.013

Anexo 4. Cálculos coeficiente de correlación y ecuación de la recta para 4-nonilfenol

Absorbancia (y)	Concentración (x)	x- \bar{x}	y- \bar{y}	(x- \bar{x}) ²	(y- \bar{y}) ²	(x- \bar{x}) (y- \bar{y})
0.152	0.012	-0.024	-0.2368	5.76x10 ⁻⁴	0.05607424	5.6832x10 ⁻³
0.316	0.024	-0.012	-0.07213333337	1.44x10 ⁻⁴	5.20x10 ⁻³	8.66x10 ⁻⁴
0.383	0.036	0	-5.80x10 ⁻³	0	3.36x10 ⁻⁵	0
0.521	0.048	0.012	0.1322	1.44x10 ⁻⁴	0.01747684	1.59x10 ⁻³
0.571	0.06	0.024	0.1825333333	5.76x10 ⁻⁴	0.0333184177	4.38x10 ⁻³
Suma				0.00144	0.112106356	0.012516

Coeficiente de correlación

$$r = \frac{0.012516}{\sqrt{(0.00144) (0.112106356)}}$$

$$r = \frac{0.985}{\sqrt{(0.00144) (0.112106356)}}$$

Pendiente

$$r = 0.985$$

$$b = \frac{0.012516}{0.00144}$$

$$b = 8.69$$

$$b = \frac{0.012516}{0.00144}$$

Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados

$$b = 8.69$$

$$a = 0.3885 - (8.69) (0.0360)$$

$$a = 0.076$$

$$a = 0.3885 - (8.69) (0.0360)$$

$$a = 0.076$$

Anexo 5. Cálculos coeficiente de correlación y ecuación de la recta para 4-terc-octilfenol

Absorbancia (y)	Concentración (x)	x- \bar{x}	y- \bar{y}	(x- \bar{x}) ²	(y- \bar{y}) ²	(x- \bar{x}) (y- \bar{y})
0.00725	0.0074	-0.0148	-0.01285	0.00021904	0.000165122	0.00019018
0.0125	0.0148	-0.0074	-0.0076	0.00005476	0.00005776	0.00005624
0.02175	0.0222	0	0.00165	0	0.000002722	0
0.02775	0.0296	0.0074	0.00765	0.00005476	0.000058522	0.00005661
0.03125	0.037	0.0148	0.01115	0.00021904	0.000124322	0.00016502
<i>Suma</i>				0.0005476	0.000408146	0.00046805

Coeficiente de correlación

$$r = \frac{0.00046805}{\sqrt{(0.0005476) (0.000408146)}}$$

$$r = \frac{0.00046805}{\sqrt{(0.0005476) (0.000408146)}}$$

Pendiente de la recta de mínimos cuadrados

$$r = 0.990$$

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$b = \frac{0.00046805}{0.0005476}$$

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$b = \frac{0.855}{0.00046805}$$

$$b = \frac{0.00046805}{0.0005476}$$

Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados

$$b = 0.855$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x}$$

$$a = 0.0201 - (0.8547297297) (0.0222)$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x}$$

$$a = 0.001$$

$$a = 0.0201 - (0.8547297297) (0.0222)$$

$$a = 0.001$$

Anexo 6. Absorbancias de 4-nonilfenol en extractos obtenidos con C₈.

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.178	0.899	0.721
200	0.094	0.92	0.826
210	0.069	0.664	0.595
220	0.055	0.711	0.656
230	0.056	0.451	0.395
240	0.042	0.196	0.154
250	0.033	0.168	0.135
260	0.037	0.183	0.146
270	0.039	0.213	0.174
280	0.033	0.211	0.178
290	0.026	0.14	0.114
300	0.028	0.139	0.111
310	0.03	0.152	0.122
320	0.031	0.136	0.105
330	0.031	0.09	0.059

Anexo 7. Absorbancias de 4-nonilfenol en extractos obtenidos con C₁₈.

longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.191	0.84	0.649
200	0.098	0.545	0.447
210	0.066	0.33	0.264
220	0.056	0.357	0.301
230	0.057	0.22	0.163
240	0.04	0.098	0.058
250	0.031	0.095	0.064
260	0.037	0.126	0.089
270	0.039	0.155	0.116
280	0.032	0.148	0.116
290	0.025	0.085	0.06
300	0.026	0.053	0.027
310	0.029	0.041	0.012

Anexo 8. Absorbancias de 4-terc-octilfenol en extractos obtenidos con C₁₈.

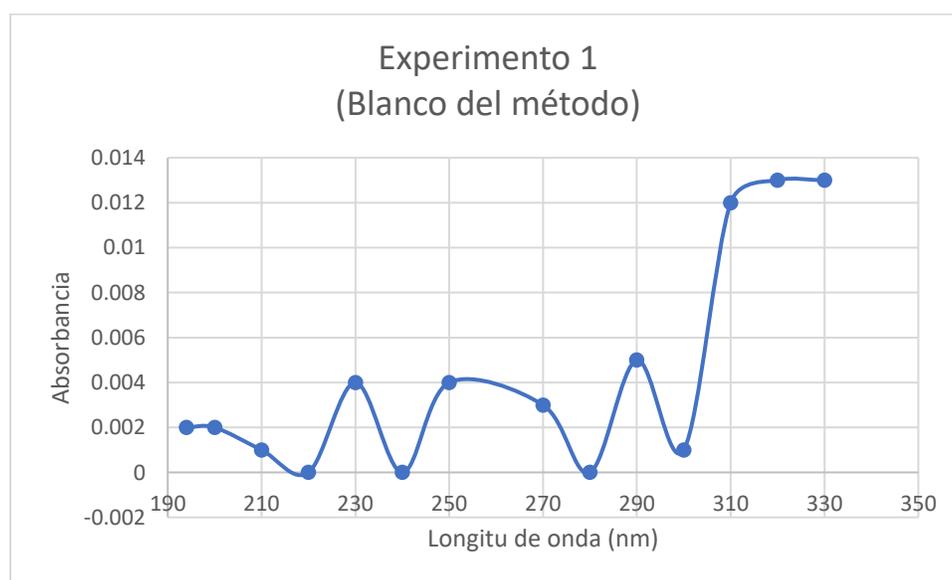
Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.915	0.918	0.003
200	1.183	1.185	0.002
210	1.468	1.471	0.003
220	1.516	1.518	0.002
230	1.781	1.784	0.003
240	1.87	1.87	0
250	1.736	1.736	0
260	1.654	1.657	0.003
270	1.72	1.723	0.003
280	1.726	1.732	0.006
290	1.378	1.424	0.046
300	0.79	0.872	0.082
310	0.373	0.457	0.084
320	0.191	0.249	0.058
330	0.104	0.137	0.033
340	0.065	0.088	0.023
350	0.048	0.066	0.018
360	0.038	0.053	0.015
370	0.034	0.044	0.01
380	0.036	0.046	0.01
390	0.037	0.045	0.008

Anexo 9. Ensayos para la degradación de 4-nonilfenol con ozono

Experimento 1 (Blanco del método)

Se colocaron 100 ml de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y fueron expuestos a ozono durante 15 min dentro de una campana de extracción. Pasados los 15 min de exposición se procedió a realizar una extracción en fase solida con cartuchos C₁₈ previamente acondicionados. Posteriormente se realizó un barrido espectrofotométrico a una longitud de onda entre 194-330 nm, para después graficar la longitud de onda contra la absorbancia.

Longitud de onda	Blanco	Muestra	absorbancia
194	0.933	0.935	0.002
200	1.222	1.224	0.002
210	1.485	1.486	0.001
220	1.539	1.539	0
230	1.788	1.792	0.004
240	1.881	1.881	0
250	1.729	1.733	0.004
260	1.732	1.672	-0.06
270	1.736	1.739	0.003
280	1.741	1.741	0
290	1.416	1.421	0.005
300	1.781	1.782	0.001
310	0.365	0.377	0.012
320	0.181	0.194	0.013
330	0.105	0.118	0.013



Experimento 2.

Se preparó una solución de 4-nonilfenol a una concentración de 0.0324 mg/ml, para esto se agregaron 3.24 mg de 4-nonilfenol a 100 ml de agua desionizada. La solución de 4-nonilfenol se expuso a ozono durante un tiempo de 15 min. Posteriormente se realizó una extracción en fase solida con cartuchos C₁₈, donde se pasaron a gravedad 50 ml de la muestra, para después realizar el análisis espectrofotométrico (194-330 nm).

	Blanco	Muestra	absorbancia
194	0.922	0.923	0.001
200	1.179	1.179	0
210	1.479	1.481	0.002
220	1.542	1.542	0
230	1.805	1.805	0
240	1.869	1.869	0
250	1.722	1.722	0
260	1.668	1.668	0
270	1.729	1.729	0
280	1.727	1.731	0.004
290	1.417	1.46	0.043
300	0.751	0.8	0.049
310	0.381	0.403	0.022
320	0.195	0.205	0.01
330	0.113	0.119	0.006
340	0.071	0.073	0.002
350	0.052	0.054	0.002

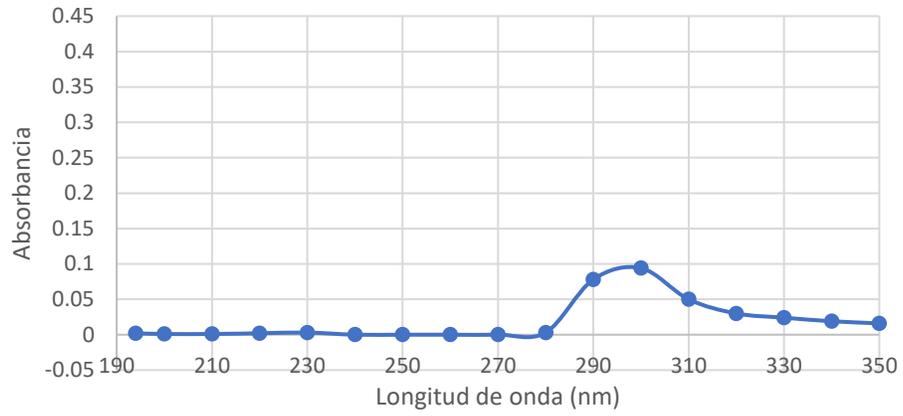


Experimento 3.

Se preparó una solución de 4-nonilfenol a una concentración de 0.0308 mg/ml, para la cual se adicionaron 3.08 mg de 4-nonilfenol en un matraz Erlenmeyer con 100 ml de agua desionizada. La solución se expuso durante 15 min a ozono a un flujo de 10 mg/min. Después se realizó una extracción en fase solida con cartucho C₁₈ previamente acondicionado, en el cual se pasó una muestra de 50 ml de la solución expuesta a ozono. El analito se eluyó con 3 ml de acetonitrilo y se procedió a realizar el análisis espectrofotométrico (194-350 nm).

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.915	0.917	0.002
200	1.191	1.192	0.001
210	1.482	1.483	0.001
220	1.53	1.532	0.002
230	1.803	1.806	0.003
240	1.868	1.868	0
250	1.72	1.72	0
260	1.657	1.657	0
270	1.73	1.73	0
280	1.721	1.724	0.003
290	1.421	1.499	0.078
300	0.785	0.879	0.094
310	0.368	0.418	0.05
320	0.182	0.212	0.03
330	0.103	0.127	0.024
340	0.062	0.081	0.019
350	0.046	0.062	0.016

Experimento 3 (4-nonilfenol)

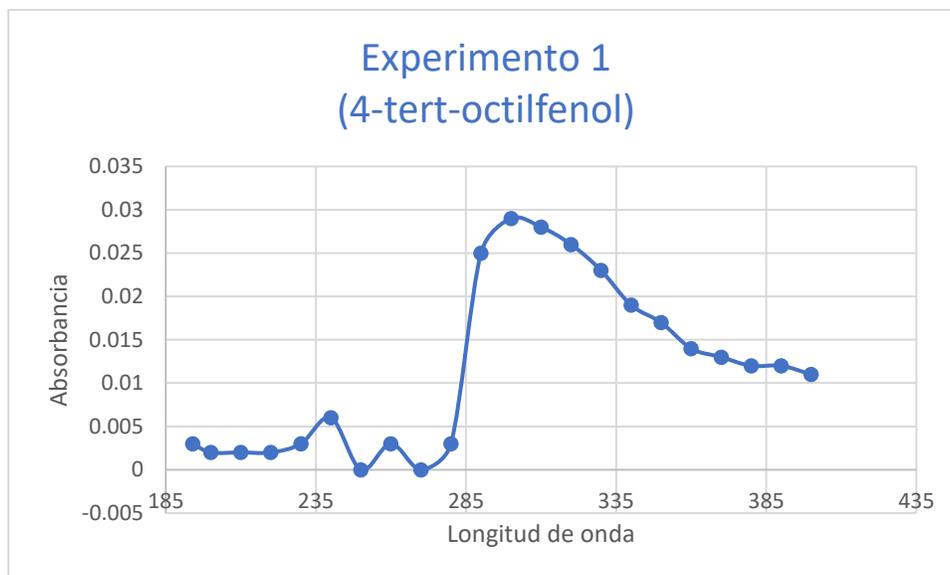


Anexo 10. Ensayos para la degradación de 4-terc-octilfenol con ozono

Experimento 1 (degradación con ozono)

Se preparó una solución a una concentración de 0.0073 mg/ml, para esto se adicionaron 0.73 mg de 4-terc-octilfenol en 100 ml de agua desionizada. El matraz que contenía la solución de 4-terc-octilfenol se colocó dentro de una campana de extracción y con la ayuda de un difusor poroso se le suministró ozono a la solución durante 15 min en un flujo de 10 mg/min. Se realizó una extracción en fase solida con cartuchos C₁₈, en el cual se pasaron 50 ml de la muestra a gravedad, para después secar el cartucho aplicando vacío durante 40 min. El compuesto se eluyó con 3 ml de acetonitrilo. Posteriormente se procedió a realizar un barrido en el espectrofotómetro uv-vis a una longitud de onda de 194-400 nm.

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.917	0.92	0.003
200	1.194	1.196	0.002
210	1.475	1.477	0.002
220	1.521	1.523	0.002
230	1.784	1.787	0.003
240	1.868	1.874	0.006
250	1.722	1.722	0
260	1.658	1.661	0.003
270	1.727	1.727	0
280	1.726	1.729	0.003
290	1.447	1.472	0.025
300	0.796	0.825	0.029
310	0.376	0.404	0.028
320	0.19	0.216	0.026
330	0.104	0.127	0.023
340	0.066	0.085	0.019
350	0.048	0.065	0.017
360	0.039	0.053	0.014
370	0.034	0.047	0.013
380	0.037	0.049	0.012
390	0.037	0.049	0.012
400	0.038	0.049	0.011

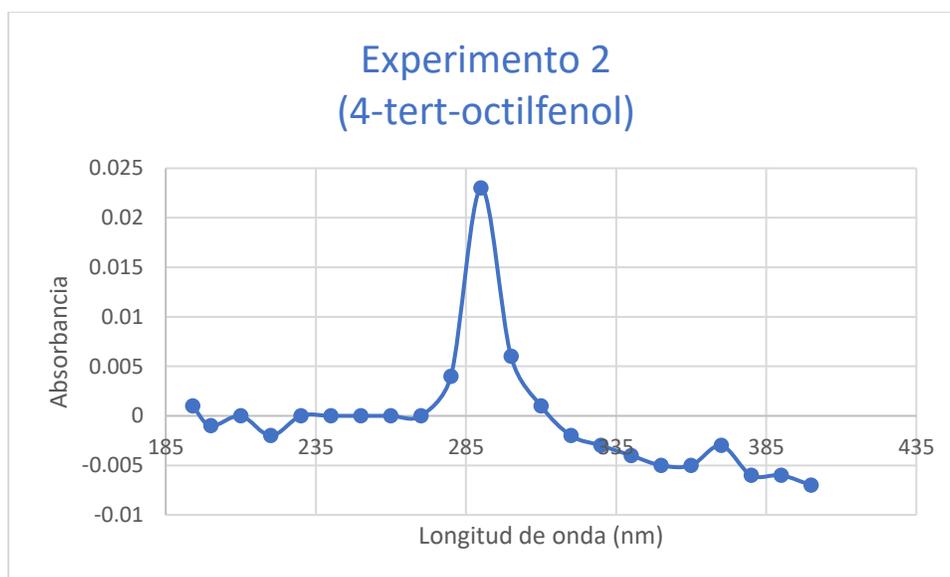


Experimento 2 (degradación con ozono)

Se preparó una solución acuosa de 4-tert-octilfenol a una concentración de 0.0071 mg/ml. Para preparar la solución se adicionaron 0.71 mg de 4-tert-octilfenol en 100 ml de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. La solución se expuso a ozono dentro de una campana de extracción durante 15 min a un flujo de 10 mg/min. Posteriormente se procedió a realizar una extracción en fase sólida, donde por los cartuchos C₁₈ previamente acondicionados se pasaron a gravedad 50 ml de la solución expuesta a ozono. el analito se eluyo con 3 ml de acetonitrilo para después realizar un análisis espectrofotométrico (194-400 nm).

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.92	0.921	0.001
200	1.157	1.156	-0.001
210	1.471	1.471	0
220	1.525	1.523	-0.002
230	1.782	1.782	0
240	1.872	1.872	0
250	1.729	1.729	0
260	1.658	1.658	0
270	1.722	1.722	0
280	1.725	1.729	0.004
290	1.464	1.487	0.023
300	0.814	0.82	0.006
310	0.405	0.406	0.001
320	0.204	0.202	-0.002

330	0.126	0.123	-0.003
340	0.082	0.078	-0.004
350	0.064	0.059	-0.005
360	0.054	0.049	-0.005
370	0.046	0.043	-0.003
380	0.05	0.044	-0.006
390	0.05	0.044	-0.006
400	0.051	0.044	-0.007

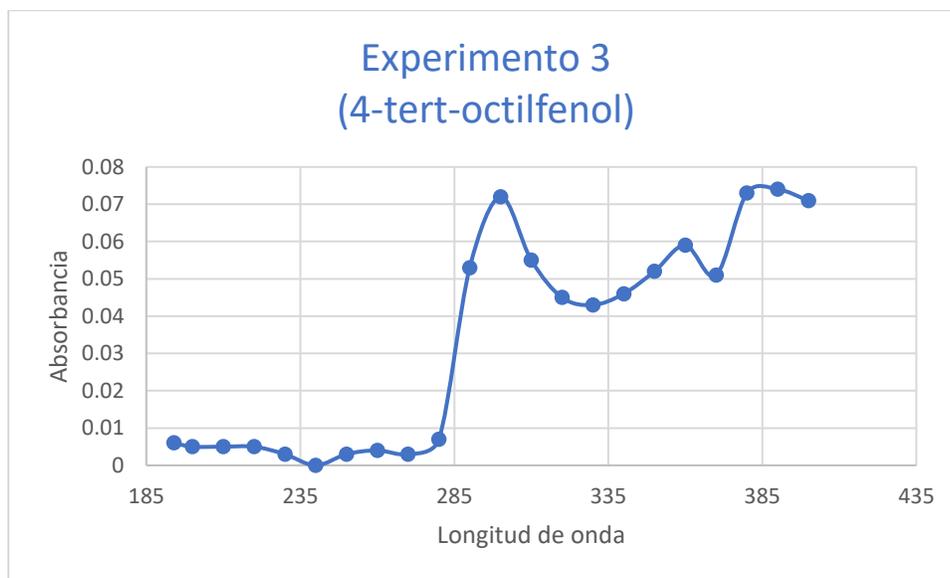


Experimento 3 (degradación con ozono)

Se preparó una solución acuosa de 4-tert-octilfenol a una concentración de 0.007 mg/ml, para esto se agregaron 0.7 mg de 4-tert-octilfenol en 100 ml de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer. La solución se expuso a ozono durante un tiempo de 15 min dentro de una campana de extracción a un flujo de 10 mg/min. Posteriormente se realizó una extracción en fase sólida con cartucho C₁₈, donde se pasaron 50 ml de la solución expuesta a ozono por el cartucho previamente acondicionado. El analito se eluyó con 3 ml de acetonitrilo y después se realizó un barrido espectrofotométrico (194-400 nm).

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.912	0.918	0.006
200	1.181	1.186	0.005
210	1.462	1.467	0.005
220	1.515	1.52	0.005
230	1.79	1.793	0.003
240	1.871	1.871	0
250	1.72	1.723	0.003

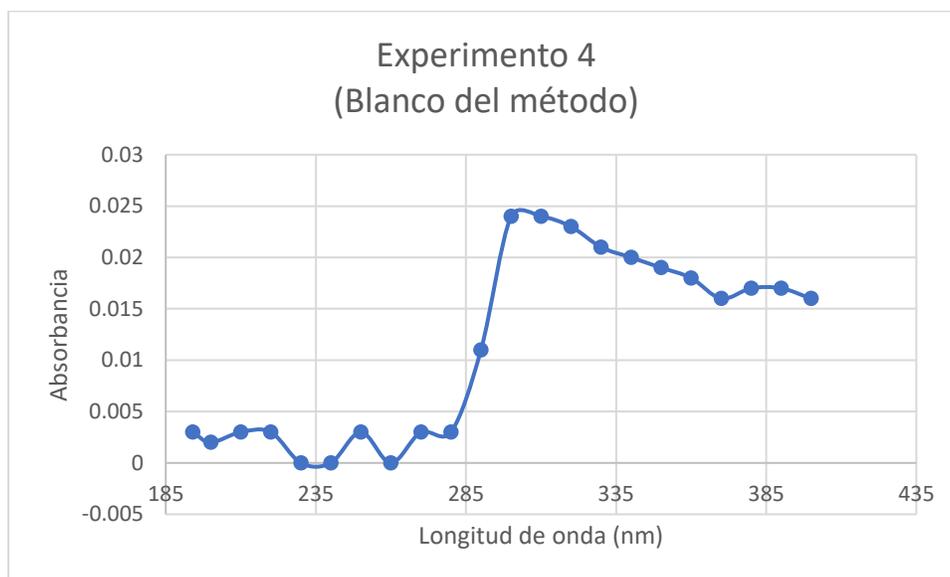
260	1.656	1.66	0.004
270	1.723	1.726	0.003
280	1.722	1.729	0.007
290	1.458	1.511	0.053
300	0.821	0.893	0.072
310	0.383	0.438	0.055
320	0.192	0.237	0.045
330	0.108	0.151	0.043
340	0.068	0.114	0.046
350	0.05	0.102	0.052
360	0.04	0.099	0.059
370	0.035	0.086	0.051
380	0.037	0.11	0.073
390	0.038	0.112	0.074
400	0.039	0.11	0.071



Experimento 4 (Blanco del método)

Se colocaron 100 ml de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y fueron expuestos a ozono durante 15 min dentro de una campana de extracción. Pasados los 15 min de exposición se procedió a realizar una extracción en fase solida con cartuchos C₁₈ previamente acondicionados. Posteriormente se realizó un barrido espectrofotométrico a una longitud de onda entre 194-400 nm, para después graficar la longitud de onda contra la absorbancia.

Longitud de onda	Blanco	Muestra	absorbancia
194	0.917	0.92	0.003
200	1.175	1.177	0.002
210	1.466	1.469	0.003
220	1.518	1.521	0.003
230	1.781	1.781	0
240	1.87	1.87	0
250	1.72	1.723	0.003
260	1.653	1.653	0
270	1.716	1.719	0.003
280	1.721	1.724	0.003
290	1.465	1.476	0.011
300	0.817	0.841	0.024
310	0.375	0.399	0.024
320	0.188	0.211	0.023
330	0.102	0.123	0.021
340	0.065	0.085	0.02
350	0.046	0.065	0.019
360	0.038	0.056	0.018
370	0.033	0.049	0.016
380	0.035	0.052	0.017
390	0.036	0.053	0.017
400	0.037	0.053	0.016

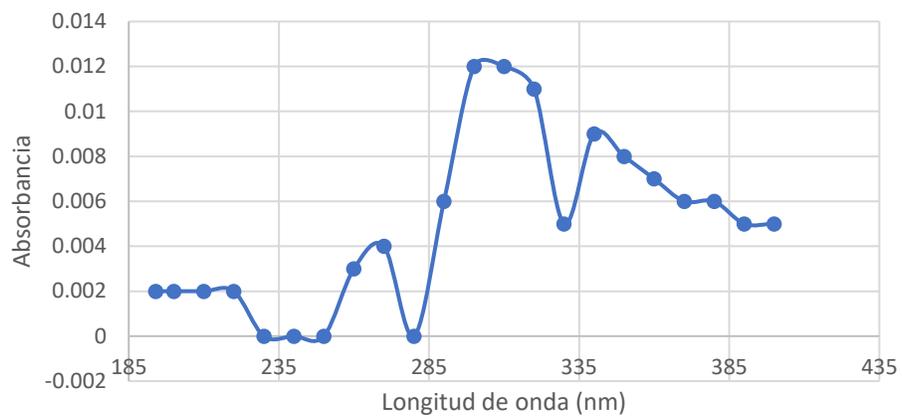


Experimento 5 (Blanco del método)

Se colocaron 100 ml de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y fueron expuestos a ozono durante 15 min dentro de una campana de extracción. Pasados los 15 min de exposición se procedió a realizar una extracción en fase solida con cartuchos C₁₈ previamente acondicionados. Posteriormente se realizó un barrido espectrofotométrico a una longitud de onda entre 194-400 nm, para después graficar la longitud de onda contra la absorbancia.

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.91	0.912	0.002
200	1.166	1.168	0.002
210	1.464	1.466	0.002
220	1.526	1.528	0.002
230	1.786	1.786	0
240	1.869	1.869	0
250	1.72	1.72	0
260	1.652	1.655	0.003
270	1.719	1.723	0.004
280	1.725	1.725	0
290	1.424	1.43	0.006
300	0.78	0.792	0.012
310	0.375	0.387	0.012
320	0.185	0.196	0.011
330	0.106	0.111	0.005
340	0.065	0.074	0.009
350	0.046	0.054	0.008
360	0.037	0.044	0.007
370	0.033	0.039	0.006
380	0.034	0.04	0.006
390	0.036	0.041	0.005
400	0.037	0.042	0.005

Experimento 5 (Blanco del método)

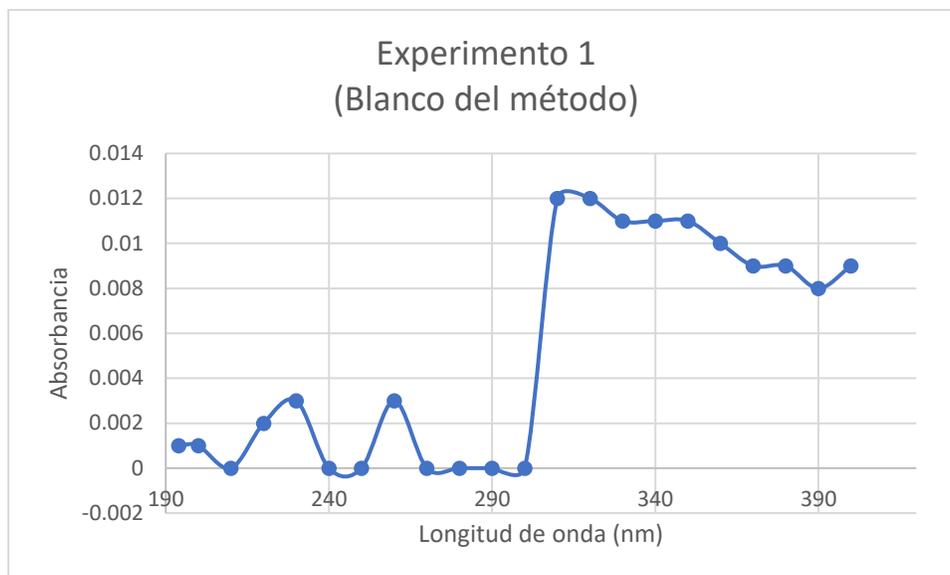


Anexo 11. Ensayos para la degradación de 4-terc-octilfenol con UV

Experimento 1 (blanco del método)

Se colocaron 100 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado de 150 ml y fueron expuestos a radiación ultravioleta (UV) durante 15 min. Pasados los 15 min de exposición se procedió a realizar una extracción en fase solida con cartuchos C₁₈ previamente acondicionados. Posteriormente se realizó un barrido espectrofotométrico a una longitud de onda entre 194-400 nm, para después graficar la longitud de onda contra la absorbancia.

Longitud de onda	Blanco	Muestra	absorbancia
194	0.916	0.917	0.001
200	1.163	1.164	0.001
210	1.474	1.474	0
220	1.518	1.52	0.002
230	1.785	1.788	0.003
240	1.877	1.877	0
250	1.738	1.738	0
260	1.661	1.664	0.003
270	1.731	1.731	0
280	1.736	1.736	0
290	1.46	1.46	0
300	0.786	0.786	0
310	0.39	0.402	0.012
320	0.193	0.205	0.012
330	0.105	0.116	0.011
340	0.065	0.076	0.011
350	0.047	0.058	0.011
360	0.038	0.048	0.01
370	0.033	0.042	0.009
380	0.036	0.045	0.009
390	0.037	0.045	0.008
400	0.038	0.047	0.009

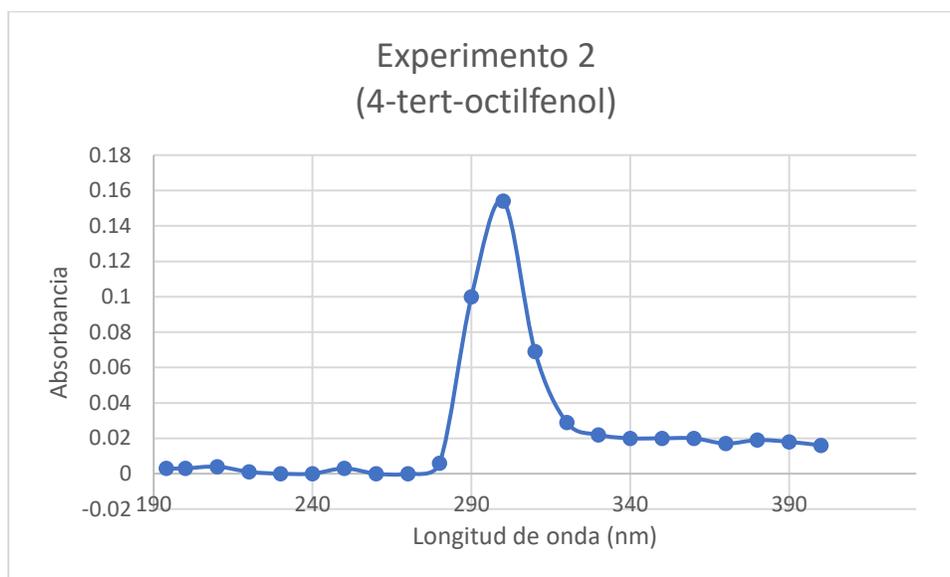


Experimento 2 (degradación con UV)

Se preparó una solución acuosa de 4-tert-octilfenol a una concentración de 0.007 mg/ml, para esto se agregaron 0.7 mg de 4-tert-octilfenol en 100 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado. La solución se expuso a radiación ultravioleta (UV). Posteriormente se realizó una extracción en fase solida con cartucho C₁₈, donde se pasaron 50 ml de la solución expuesta a UV por el cartucho previamente acondicionado. El analito se eluyó con 3 ml de acetonitrilo y después se realizó un barrido espectrofotométrico (194-400 nm).

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.922	0.925	0.003
200	1.171	1.174	0.003
210	1.482	1.486	0.004
220	1.528	1.529	0.001
230	1.795	1.795	0
240	1.876	1.876	0
250	1.727	1.73	0.003
260	1.665	1.665	0
270	1.738	1.738	0
280	1.723	1.729	0.006
290	1.462	1.562	0.1
300	0.803	0.957	0.154
310	0.387	0.456	0.069
320	0.19	0.219	0.029
330	0.102	0.124	0.022
340	0.064	0.084	0.02

350	0.045	0.065	0.02
360	0.037	0.057	0.02
370	0.033	0.05	0.017
380	0.034	0.053	0.019
390	0.035	0.053	0.018
400	0.037	0.053	0.016

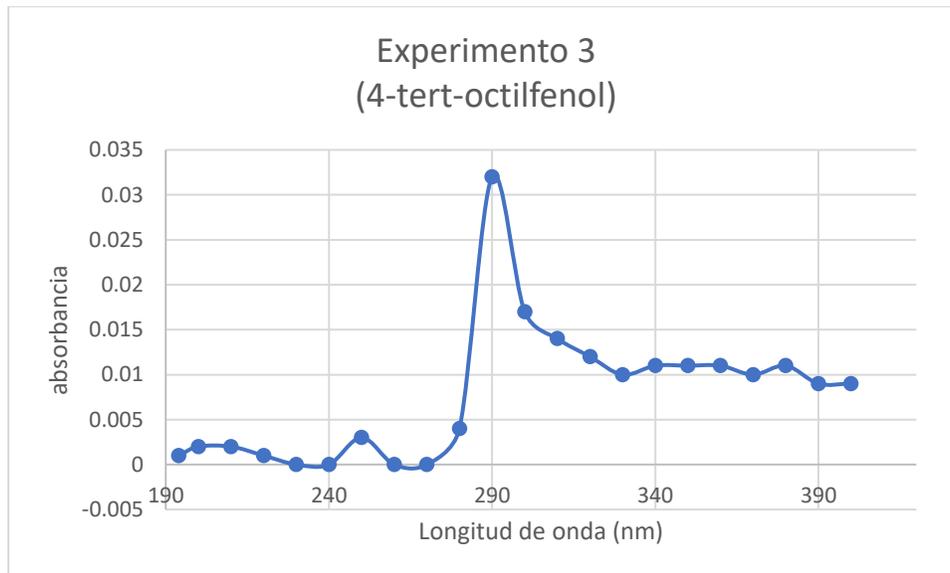


Experimento 3 (degradación con UV)

Se preparó una solución acuosa de 4-tert-octilfenol a una concentración de 0.007 mg/ml, para esto se agregaron 0.7 mg de 4-tert-octilfenol en 100 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado. La solución se expuso a radiación ultravioleta (UV). Posteriormente se realizó una extracción en fase sólida con cartucho C₁₈, donde se pasaron 50 ml de la solución expuesta a UV por el cartucho previamente acondicionado. El analito se eluyó con 3 ml de acetonitrilo y después se realizó un barrido espectrofotométrico (194-400 nm).

Longitud de onda	Blanco	Muestra	Absorbancia
194	0.916	0.917	0.001
200	1.198	1.2	0.002
210	1.474	1.476	0.002
220	1.529	1.53	0.001
230	1.801	1.801	0
240	1.877	1.877	0
250	1.728	1.731	0.003
260	1.664	1.664	0

270	1.734	1.734	0
280	1.733	1.737	0.004
290	1.447	1.479	0.032
300	0.796	0.813	0.017
310	0.397	0.411	0.014
320	0.193	0.205	0.012
330	0.108	0.118	0.01
340	0.067	0.078	0.011
350	0.051	0.062	0.011
360	0.042	0.053	0.011
370	0.037	0.047	0.01
380	0.04	0.051	0.011
390	0.041	0.05	0.009
400	0.042	0.051	0.009





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEI y CONACYT
SGI certificado en la norma ISO 9001:2015 e ISO 21001:2018

FORMATO T-2
NOMBRAMIENTO DE COMISIÓN REVISORA
Y DICTAMEN DE REVISIÓN

Cuernavaca, Mor., a 8 de mayo de 2023.

DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DRA. MARIANA ROMERO AGUILAR
DRA. AMÉRICA RAMÍREZ ARTEAGA
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR
DR. EDGARDO MADRID PAULINO
P R E S E N T E

Por este conducto, me permito informarle que ha sido asignado como integrante de la Comisión Revisora de la tesis que presenta ZURISADAY VILLEGAS GONZÁLEZ, titulada: EXPLORACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA DEGRADACIÓN DE 4-NONILFENOL Y 4-TERCOCTILFENOL EN DISOLUCIÓN ACUOSA, realizada bajo la dirección del DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR del Programa Educativo de Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Agradezco su valiosa participación en esta Comisión y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración o duda al respecto.

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQEI

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQEI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para formar parte de la Comisión Revisora de la tesis mencionada y una vez realizada la revisión correspondiente, me permito informarle que mi VOTO es:

D I C T A M E N

NOMBRE	VOTO	FIRMA
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ	APROBADO	
DRA. MARIANA ROMERO AGUILAR	APROBADO	
DRA. AMÉRICA RAMÍREZ ARTEAGA	APROBADO	
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR	APROBADO	
DR. EDGARDO MADRID PAULINO	APROBADO	

Se anexan firmas electrónicas

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2023-05-09 16:15:53 | Firmante

XqYU+FRKntCct0e0Vj+NhV1EaGAibiuEqF0c57rHNVTVzmsFSAWhpon8Tlf0SV5UsSuexbU5nDx1YP5acCHjErsGEXF5WP2FEZ1ti64GuQ9I72NS/QIHt7w7TyBLELoGmDZRyRkKQI22eX062an3JYhpt+TXMm+aF8W9Y4iwyAhWWkrv6T8cChUW/3Dj59F14p2uzqroAstvxz80p68Uq88ZXkeefWNI6rjCmWzny3y/ebjTWf7tg3xwuA+RkVWs8qm0hIxUR3zj21XtxO/20dU7DFCjXajVyF0blOXRoieABkkQDIkkBQSHZVobnRgwutBrYXjFYrKC5D5evw==



Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:

[BCfHlgP1k](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/cPbiby1TkpwMF4gwCa1saEHsDmH9KC0v>



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

MARIANA ROMERO AGUILAR | Fecha:2023-05-12 10:50:51 | Firmante
 UUiqpmbJ2oMn37dkYK8wkbBcWfWRV02m/gHgoUjtOd6iWRu7qYS1UeDXWgx2+Sf5q5jXkIjXmkpG8/lu/UikNr4mH5p1wjuiu4ANRB4AydBwORVB/RVaaVngzaZvhl4I82iVKktY1xVa+LJ9kY783+Qd0dfMlzYrTMS7RDILOL2xLEoOfC4ZlcCvns7c4fHzHWjg6m76qCreMpENc4sIKV4BAVS9Go1hcTXwAAqGH8y38qUf/3hgf5I85k9ixdUaByCBKkW3RVfW5Riko9mwjFJiy0COWukXV5+wDpTyLvdItPwUbj1mBlpLmh4iv757z2opDos+dYZc2w==

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2023-05-16 15:17:34 | Firmante
 HYyb+Jdg69mzxIhYRKIYV8eGjGu/zxxhDGZ2ANpP+HNQHozlv+FES4FXeQGL0XKCGPUBubKQU6eS5+dGllIK8bx2qPHpzt5hrvXAegrFvxPEpTDomCIDk1FNhc6VyxzhFfR16cXgS3zQFRnlzGV2pb9wBr5NGhsmrKz0k.JF6exKeMoc+h8QNRpDPSd7ppgziYyaR+AfcOqNn1pzIAcgt4v3t/XyRiejdmAnW0yBDBJgZJCcGqJllzlyz3u3zBWWHq5vDVLJJCODYfWg9HgN2KEy7GC/7s3shz/Ez7xu0NOGeOm2U80+mJDXBrYBpESmsR7sZDXDPAHjSjRWw==

AMERICA MARIA RAMIREZ ARTEAGA | Fecha:2023-05-24 13:16:50 | Firmante
 rCc+LdbJrbkSTqE2d3YICRPya5nJCKPSOdpHlqFpQqXs4bDkC/CmLyuUHVUYYJygbep9Bh+ebNHZ6/YRufU43itdG5IHBW/XOROS9aiaHAWqy4zhu72oNuVB161+xcijkhtZiJJeZVzDcooOoH7Yzdsi11rWoDx3vXR+nfGasOpuNs2fXrx307HZXl1YYP94DZld8vmvZwrh7GvPK4IDZkj/rIemYbaV9O8DMhIHXC8X/wdOu23+i8UoLwaJzXm8bGxPknqvxT2T0RYHz/4Cn7ydZgx987bzDAKMxw6mMWJknFMSuFM/Rz5OQrHDTzUjPM9YH8f0EBn3sh4YA==

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2023-05-29 14:11:07 | Firmante
 j+UJWS2P5nO9FHLYLfm9zP9/AQHVF09bDsnU+TTdlqPWwiEGi+eHuR1OLmSE/16VcMmyt8Z5ihd1+Yghluo7bUOrS7olMgAi1V7SiuFCeZeb8MexPiqKgbZAY95Zr1518wPU3/p52O2WlhJ2Ri/kv/ZblGjtaEtGmOe7isD+VXQwr069rVqlmuY/8/upgK6DUe4Tr9CDwWxmAuZaZna58g/42T+TmZ/NrMQ7HJ1NkYmJc4r9Eif5rXVq3J3DfxTHBQWfggVofK8Om+Y8YnrjySp3XQEXYMUdHWPsv3aKJqKqYRCoSfnusZ4LCHSD1a+bwyyrjDQfjaVJ2y6u09FXbRTw==

EDGARDO MADRID PAULINO | Fecha:2023-05-30 11:59:31 | Firmante
 TTSym0WozYe0NPV46za163mLn4Qy9xkcMdydvm3ah7HKZu2Y71M65iK2DnPIIIKTFWBKRu+jw6yMgB77LKKQWstWjtwMxAz7FzszDZXGMeT1dUeWUtCCRvF+4qWBLJUJ6MhNqBsuBoNXVqQPaRtHeYXMLuztYBO/Bjzj1Qtz5gCw1249HzpLXg8ptPrRVliSuoAG4yzGS3vfVb6xRz45TEbPNfbYff4AE0vGQ3f9pRnUoel0ORfAL0wUw/D2s/AgGfZBac34Y0J8xGBx7R8o04PKdsodNf5EPob471ZOd2ZEQEzvcJlbTzbGWzT5SuzXzFovVGT1mHFwCVU/Q==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



m7YBwT53E

<https://efirma.uaem.mx/noRepudiojzUvDcQqFzJzQzaw0Pm6PPxQA1USaBo>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023