



CONAHCYT

CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN
ELECTROQUÍMICA, S.C.**

POSGRADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO DE
AGUA A NIVEL PILOTO PARA LA ELIMINACIÓN DEL
COLORANTE AZOICO NARANJA II MEDIANTE EL USO
DE UN PROCESO FENTON CON ULTRASONIDO.**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA CON
ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA

ING. MIGUEL ANGEL OLIVARES TRINIDAD

DIRIGIDO POR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VALADEZ



Pedro Escobedo, Qro., México, marzo 2024

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Luis Arturo Godínez Mora Tovar _____

Secretaria: Dra. Irma Robles Gutiérrez _____

Vocal: M.C. Jesús Cárdenas Mijangos _____

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a la vida, Dios, por prestarme los medios, entendimiento y paciencia para lograr esta meta.

Agradezco a Martha Pérez y Luis Rafael Barceló (mis padres), así como a Elicelda Pérez (mi tía) por educarme, acompañarme, impulsarme y aconsejarme en todo momento, agradezco a mi hermano Carlos por estar siempre con nosotros, los amo y gracias a ellos llegué hasta aquí.

Agradezco a CIDETEQ y CONAHCYT por la beca otorgada y la oportunidad invaluable de profesionalizarme un poco más en sus instituciones.

Agradezco especialmente a mi Asesor, el Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez, por aceptarme como su alumno, su paciencia, experiencia y confianza en mí para desarrollar este proyecto. Su disposición para compartir su experiencia y apoyo le ha permitido ganar un amigo.

A las personas involucradas en el desarrollo y asesoría profesional en distintos pasos de este trabajo, M.C. Carlos Benítez, M.C. Arnulfo Terán López, Dr. José de Jesús Treviño, Dr. Luis Arturo Godínez Mora Tovar, Ing. Armando Contreras Arias, Dr. Efraín López, Dr. Orlando García Rodríguez, Dr. David Meza. Este trabajo es el conjunto de contribuciones. Una mención especial a la M.C. Samantha Esther quien además de asesorarme, se volvió mi amiga y me ayudó a ser una mejor persona.

Agradezco a mi comité tutorial y evaluador por sus acertados comentarios, sugerencias cruciales y por su apoyo a mis solicitudes para mejorar este trabajo de Tesis.

Agradezco a mis amigos y compañeros que hicieron ameno, divertido y nutritivo estos dos años de aprendizaje, a mi novia, Jaritzi Palomares, gracias por la motivación diaria y la paciencia al apoyarme en mis trabajos, a David Matus, Rubén Valencia, Arlete Vázquez Rafel Montelongo, Alejandro López y Fernando Rojas, juntos siempre se llega más lejos.

Resumen

La presencia de colorantes azoicos en aguas residuales es una problemática ambiental que es bastante común en zonas urbanas, y aún más en zonas industrializadas, lo que representa un grave problema para el ambiente y para la salud pública. El origen de estos colorantes se encuentra de manera preferencial en la industria textil en cuyos procesos se utilizan grandes volúmenes de agua, lo que contrasta con la actual escasez del recurso hídrico en algunas de las principales urbes de nuestro país. En este contexto, es necesario la búsqueda de métodos de tratamiento de aguas más eficientes y económicos que los tradicionales para poder reutilizar el vital recurso renovable en el mayor porcentaje posible. En este trabajo se desarrolló e implementó un sistema piloto de tratamiento para aguas residuales con colorante Naranja II en el cual se combinó el proceso de oxidación avanzada Fenton y la cavitación generada por la aplicación de ultrasonido dentro de un reactor ultrasónico. En particular, se estudió el efecto de las variables experimentales como son concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de hierro y pH de solución a tratar, estas dos últimas variables fueron los factores principales con efectos más significativos sobre la respuesta en decoloración del naranja II mediante proceso sono Fenton, se analizaron decoloraciones y mineralizaciones mediante espectrofotometría UV-vis y análisis de Carbono Orgánico Total, los resultados demostraron un alcance máximo en decoloración de hasta el 96.6% a 10 minutos de reacción y una mineralización de hasta 48% a los 10 minutos, esto en concentraciones de naranja II de 100ppm y una configuración de factores de pH:4, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 199.9 ppm. y H_2O_2 : 523 ppm dando una relación molar de reactivos Fe: H_2O_2 para proceso sono Fenton con la metodología aplicada de hasta 1:107 y un costo aproximado de reactivos para este tratamiento de \$20.00 por m^3 de agua tratada.

Contenido

1. Marco teórico.....	11
1.1 Colorantes Azoicos.	11
1.1.1 Agua Residual de la Industria Textil.	12
1.2 Clasificación de tratamiento de aguas residuales.....	13
1.2.1 Tratamiento de aguas residuales con colorantes azoicos.....	13
1.2.2 Procesos avanzados de oxidación.	15
1.2.3 Ventajas y desventajas de los POA.....	17
1.3 Reacción Fenton químico y sus variables más influyentes.....	18
1.3.1 Temperatura.	19
1.3.2 pH en reacción Fenton Químico.	19
1.3.3 Tiempo de Reacción.	19
1.3.4 Concentración de Reactivos H ₂ O ₂ y Fe ²⁺	20
1.3.5 Ventajas y desventajas del proceso Fenton Químico.....	20
1.4 Ultrasonido.....	20
1.4.1 Amplitud y longitud de frecuencia de onda.....	21
1.4.2 Cavitación por ultrasonido.....	22
2. Antecedentes.....	25
3. Justificación.....	28
4. Hipótesis.....	29
5. Objetivo.....	29
5.1 Objetivos específicos:	29
6. Metodología experimental.....	30
6.1 Reactivos.....	31
6.2 Preparación del agua residual sintética.	31

6.3	Medición de pH y temperatura.....	32
6.4	Absorbancia del Naranja II.	32
6.5	Pruebas preliminares	34
6.6	Configuración del sistema sono-Fenton.....	34
6.7	Diseño experimental sono-Fenton.....	36
6.8	Escalamiento piloto.....	37
6.9	Análisis de Mineralización.....	40
7.	Resultados.....	41
7.1	Pruebas Fenton preliminares	41
7.2	Resultados en laboratorio, cavitación ultrasónica.....	42
7.3	Resultados en laboratorio, sono-Fenton.....	42
7.4	Resultados a nivel piloto.....	49
7.5	Resultados de mineralización (COT).....	60
7.6	Costos y Consumo energético.....	62
8.	Conclusiones.....	64
8.1	Laboratorio.....	64
8.2	Nivel piloto.....	65
9.	Referencias.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Química de los compuestos Azo. Fuente: Benjah.2007.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2. Rango de capacidad de remoción de COT de distintas tecnologías de tratamiento de agua, en función de la carga orgánica en ppm (eje y) y caudal en m³/h. (eje x) (Forero E. et al., 2005).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3. Gráfico de onda.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4. Clasificación del sonido por intensidad de frecuencia.(Corona Jiménez & José Javier Benedito Fort José Vicente García Pérez, 2013).</i>	<i>22</i>
<i>Figura 5. Proceso de Cavitación inducida por ultrasonido. (Calderón et al., 2019).</i>	<i>23</i>
<i>Figura 6. Diagrama de flujo de la metodología.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 7. Barrido para determinar máxima absorbancia del naranja II en rango visible en un rango $\lambda = 400-700$.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 8. Curva de calibración de concentración de colorante naranja II.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 9. Sistema y diagrama de sistema sono-fenton; 4) Equipo de recirculación para chaqueta de enfriamiento, 3) Celda de flujo con chaqueta de enfriamiento instalada alrededor del sonotrodo, 2) Bomba peristáltica, 1) Lote de agua residual.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 10. Punta de sonotrodo S26d7.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 11. Diagrama de Pourbaix del hierro.(Pourbaix, n.d.).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 12. Diagrama del sistema a nivel piloto.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 13. Mezcladores estáticos modulares de ABS para tubo de 1/2 pulgada.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 14. Formación de agregados de hierro por alto pH.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 15. Cubo con corridas experimentales(puntos), adaptado de (Haladu et al., 2021).....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 16. Ecuación de regresión y análisis de Varianza del diseño factorial fraccionado.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 17. Resumen del modelo y diagrama de Pareto con los efectos estandarizados, factores: A) pH, B) Fe, C) H₂O₂.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 18. Gráfica de efectos principales.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 19. Decoloración de Naranja II en niveles óptimos de factores a escala laboratorio para ambos métodos y su uso combinado a 5 y 10 minutos.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 20. Agua residual preparada (izquierda) y después de 10 minutos de reacción sono-fenton (derecha).</i>	<i>48</i>

<i>Figura 21. Decoloración alcanzada por cada corrida experimental a los 5 minutos.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 22. Hidróxido férrico precipitado y secado.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 23. Resumen del modelo y Análisis de varianza del diseño Box-Behnken.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 24. Ecuación de regresión y resumen del modelo del diseño Box Behnken.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 25. Diagrama de Pareto y gráfica de efectos normales estandarizados en remoción de Color (RC).....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 26. Gráficas de residuos del diseño Box-Behnken para decoloración.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 27. Soluciones de factores óptimos para maximizar decoloración a 5 minutos.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 28. Gráfica de decoloración obtenida mediante distintos métodos y con niveles de factores ideales.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 29. Gráfico de superficie de respuesta en decoloración de Naranja II mediante sono fenton estimada un tiempo de 5 min. con niveles fijos de Peróxido de Hidrógeno: 500 ppm (RC1), 1000 ppm (RC2), 1500 ppm (RC3).</i>	<i>58</i>
<i>Figura 30. Comportamiento de la absorbancia del Naranja II en proceso fenton a nivel piloto.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 31. Comportamiento de la absorbancia del Naranja II en proceso sono-fenton a nivel piloto.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 32. Gráfica de mineralización de Naranja II.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 33. Gráfica de potencia vs tiempo(segundos) de la cavitación ultrasónica aplicada en el proceso Piloto.</i>	<i>63</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Características comunes en las aguas residuales en la industria textil.(Yaseen & Scholz, 2019).</i>	12
<i>Tabla 2. Métodos de Tratamientos de Agua más comunes para decoloración de aguas residuales con colorantes azoicos. Fuentes: (Suteu Daniela & Zaharia Carmen, 2009)¹,(Chacó et al., 2006)² (Carmen & Daniel, 2012)³,(Cortazar-Martínez et al., 2012)⁴.</i>	14
<i>Tabla 3.Tratamientos avanzados de interés y su eficiencia en remoción. Fuente: (Rojas, 2002).</i>	15
<i>Tabla 4. Potencial de reducción de agentes oxidantes comunes.</i>	15
<i>Tabla 5. POA más conocidos. (Chiva Vicent et al., 2017).</i>	16
<i>Tabla 6. Uso de frecuencias según aplicación.</i>	21
<i>Tabla 7. Condiciones reportadas para degradación de colorantes azoicos mediante sono-Fenton.</i>	27
<i>Tabla 8. Propiedades de Naranja II y Peróxido de Hidrógeno al 50%.</i>	31
<i>Tabla 9. Factores y niveles para diseño de experimentos.</i>	36
<i>Tabla 10. Factores y Niveles para experimental Diseño Box-Behnken.</i>	37
<i>Tabla 11. Configuraciones de corridas experimentales, código de diseño experimental y su porcentaje de decoloración.</i>	43
<i>Tabla 12. Corridas del diseño Box-Behnken a 5 minutos.</i>	49
<i>Tabla 13. Porcentajes de decoloración obtenida a los 5, 10 y 15 minutos con distintos métodos y niveles de factores optimizados.</i>	57
<i>Tabla 14. % de remoción COT a 5,10,15 y 30 minutos mediante sonicación, Fenton y sono-Fenton.</i>	61
<i>Tabla 15. Límites Permisibles de COT en México.(NOM-001-SEMARNAT-2021, n.d.).</i>	61
<i>Tabla 16. Consumo energético por corrida experimental.</i>	62
<i>Tabla 17. Costo generado por reactivos usados en el tratamiento sono-Fenton (pesos M.N.).</i>	63

INTRODUCCIÓN

La escasez de agua potable en varios estados del país es una problemática que afecta a los usuarios residentes de las capitales más grandes y o industrializadas, entre sus reflejos, en el ámbito económico, el vital líquido va aumentando su valor conforme la demanda crece, reservas locales dejan de ser suficiente y en muchas ocasiones las malas prácticas en gestión de aguas residuales generan consecuencias negativas para el ambiente en el que son depositadas, volviendo aún más costoso el tratamiento de la misma y la remediación de daños. Ante esta problemática, se ha prestado mayor atención al tema en tratamiento de aguas residuales en los últimos años con el fin de reutilizar el recurso en el mayor porcentaje posible, disminuyendo el impacto ambiental causado por estos contaminantes. Para esto, los procesos de oxidación avanzada son conocidos por su producción de radicales hidroxilos eficaces en la oxidación de muchos colorantes azoicos sintéticos y orgánicos, disminuyendo así el impacto ambiental al oxidar los contaminantes en formas menos dañinas como dióxido de carbono, sales inorgánicas y agua. El uso de este proceso en conjunto con ultrasonido podría aumentar considerablemente la tasa de oxidación de los colorantes contaminantes presentes en el agua residual.

PROBLEMÁTICA

En promedio la industria textil utiliza 200 Litros de agua para producir 1 kg de productos textiles, los cuales en su mayoría se usan para la aplicación de químicos (principalmente teñido de telas) y el enjuague de estos (R Ananthashankar, 2013). Alrededor del mundo se producen aproximadamente más de 700,000 toneladas de colorantes sintéticos al año destinados a la industria textil (Al-Ghouti et al., 2010). En países como México, cerca del 80% de las aguas residuales son descargadas sin el tratamiento adecuado en distintos cuerpos de agua (Corcoran & GRID--Arendal., 2010) La mayor cantidad de estos colorantes son altamente solubles en agua, no biodegradables, tóxicos, tienen respuestas carcinogénicas y muta génicas (Brüschweiler & Merlot, 2017^a), por lo que su correcto tratamiento en aguas residuales para preservación de cuerpos de agua es tarea obligada. Las grandes cantidades de residuos de colorantes azoico en aguas residuales industriales, el aumento en la producción de esta (Corcoran & GRID--Arendal., 2010) y la falta de infraestructura en materia de tratamiento de aguas representan un impacto ambiental gigantesco a la riqueza natural del país y provoca una pérdida importante del recurso renovable, considerando que menos del 4% del agua en la tierra es dulce, la cuál es susceptible de ser aprovechada para uso humano.

1. Marco teórico.

1.1 Colorantes Azoicos.

La principal característica de estos compuestos orgánicos se centra en que están formados por un grupo cromóforo diazo $R-N=N-R'$, donde los átomos de nitrógeno están unidos a los átomos de carbono. Al menos uno de estos átomos de carbono R o R', (Figura 1), pertenece a una amina aromática y los tipos más comunes de colorantes azoicos se pueden resumir de la siguiente manera: arilo-N=N-alquilo/heteroalquilo. Varios de estos compuestos azoicos son utilizados como indicadores de pH por sus distintas tonalidades en medios al reaccionar con compuestos ácidos o alcalinos.

Por la facilidad de su síntesis, generalmente en medio acuoso, y sus casi ilimitados productos de partida, es posible una variedad extremadamente amplia de colorantes azoicos. Esta variedad de colores aumenta aún más, ya que una molécula de colorante puede contener más de un grupo azoico. La producción de una inmensa variedad de colorantes azoicos permite un amplio espectro de tonalidades y solidez de color para su uso en gran variedad de sustratos.

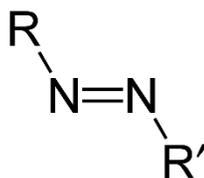


Figura 1. Química de los compuestos azoicos. Fuente: Benjah.2007

Los colorantes azoicos naturales son compuestos orgánicos extraídos de plantas, animales o insectos, (como el azafrán o la chinchilla). La escasez y alto costo de obtención de éstos, así como la limitada gama de colores, incentivaron el desarrollo de compuestos sintéticos (Campos Ruiz Claudia, 2017). Son pocos los colorantes azoicos naturales conocidos, sin embargo, los colorantes azoicos representan los colorantes sintéticos más numerosos y ampliamente fabricados. Según el número de grupos azoicos, se denominan colorantes monoazo, disazo, etc., y a partir de tres o más grupos azoicos, colorantes poliazo (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003).

En un estudio de 397 aminas aromáticas se identificaron al menos 40 con características mutagénicas, presentes en aproximadamente 180 colorantes azoicos usados en la industria textil, una razón para dar mayor importancia al posible riesgo a la salud por exposición prolongada a estos compuestos, tanto para trabajadores de la industria como consumidores finales (Brüschweiler & Merlot, 2017b).

Se calcula que el mercado global de colorantes azoicos ácidos (los de mayor uso por su eficiencia en la industria Textil) se aproximó a las 700,000 toneladas en 2011 (UNSD, 2013).

1.1.1 Agua Residual de la Industria Textil.

La composición, condiciones y/o características de las aguas residuales textiles en la realidad varían ampliamente dependiendo los materiales o fibras a tratar, sus cantidades, colores usados, distintos procesos de coloración, equipos utilizados en dichos procesos, químicos requeridos, legislaciones del país e incluso las tendencias de la moda en el momento. Debido a esto pueden requerir distintos tratamientos en distintos órdenes de procesos para alcanzar los requerimientos de descarga. Algunas características de interés reportadas con las que cuentan en común estas aguas antes de ser tratadas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características comunes en las aguas residuales en la industria textil.(Yaseen & Scholz, 2019).

Referencia	Valores
Temperatura (°C)	35 - 65
pH (-)	5 - 10
Colorante (ppm)	50 - 800
COT (mg/L)	85 - 1800
DQO (mg/L)	150 - 7700

1.2 Clasificación de tratamiento de aguas residuales.

A partir de los distintos tipos de contaminantes detectados en la caracterización del agua residual a tratar y la eficiencia de remoción de éstos bajo distintos tratamientos, los procesos y operaciones unitarias para el tratamiento de aguas residuales se agrupan en tres grupos según el tipo de contaminante a remover (Muñoz A., 2008),:

- Tratamiento preliminar y primario: Se concentra en operaciones físicas para remoción de grasas y sólidos tanto suspendidos como gruesos.
- Tratamiento secundario: Se realizan procesos biológicos para eliminar la mayor cantidad de materia orgánica en el agua, incluyendo algunos nutrientes presentes en altos niveles como el fosforo y nitrógeno. A su vez, éstos se dividen en tratamientos aerobios y anaerobios
- Tratamiento terciario o avanzado: químicos y combinados o especializados para remoción de contaminantes no lograda por los tratamientos primarios y secundarios, aquí se incluyen procesos de pulimento y de oxidación avanzada, la calidad del efluente que se pretende obtener en este paso deberá cumplir con distintas normas dependiendo las legislaciones de la zona de descarga.

1.2.1 Tratamiento de aguas residuales con colorantes azoicos.

Las propiedades físicas y químicas del agua residual con considerable contenido de colorantes azoicos pueden variar ampliamente en el rango de sus características según el caso específico del uso de estas, por lo que se puede optar entre distintos tipos de tratamientos para la remoción de compuestos azoicos. Los colorantes más usados en la industria son los colorantes niveladores (ácidos).

Las propiedades de las aminas aromáticas presentes en los compuestos azoicos generalmente mantienen un débil rango ácido modificando el agua a pH entre 4-7 (*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2003). Una característica importante de los colorantes azoicos es que la mayoría de ellos son fácilmente oxidables en medios ácidos.

Algunas de las operaciones de tratamiento más comunes y que han mostrado buenos resultados en remoción de colorantes en aguas se enlistan en la tabla 2.

Tabla 2. Métodos de Tratamientos de Agua más comunes para decoloración de aguas residuales con colorantes azoicos. Fuentes: (Suteu Daniela & Zaharia Carmen, 2009)¹,(Chacó et al., 2006)² (Carmen & Daniel, 2012)³,(Cortazar-Martínez et al., 2012)⁴.

Método de Tratamiento	Principal Distinción
Adsorción	Los contaminantes se retienen en la superficie de algún material altamente poroso, tiene alta disponibilidad y viabilidad económica; ha demostrado decoloración a en porcentajes del 40% al 98%. ¹
Irradiación	Mediante la aplicación de ondas, como rayos gamma y radiaciones solares, haciéndolo viable económicamente; puede obtener resultados desinfectantes, así como remociones de color superiores al 80% en la mayoría de los casos. ²
Procesos de Membrana	Decoloraciones superiores al 95% y la capacidad para recuperar fácilmente materiales para su reciclaje. ³ Por otro lado requieren continuo mantenimiento pues sus finas membranas se taponan con los contaminantes.
Oxidación química / electro-química	Transforman los contaminantes en formas menos dañinas y/o fácilmente biodegradables, se obtienen decoloraciones superiores al 90% en cuestión de horas.
Coagulación - floculación	Muy eficiente para la remoción de metales pesados y sólidos suspendidos, se logran decoloraciones superiores al 80%
Tratamiento Biológico	Se usan organismos para degradar contaminantes orgánicos, logran conversiones de la materia orgánica presente en biosólidos de hasta el 70%, aunque en tiempos muy prolongados(días). ^{3,4}

Los tratamientos avanzados pueden ser eficientes para la eliminación diversos colorantes azoicos y no azoicos, remoción de sales, parásitos, tensoactivos, bacterias, virus, solidos suspendidos y radionúclidos. En la tabla 3 se muestran los procesos de tratamiento de agua terciarios y su eficiencia de remoción de diferentes contaminantes, entre los que destacan los procesos avanzados de oxidación por su alta eficiencia para eliminar contaminantes orgánicos.

Tabla 3. Tratamientos avanzados de interés y su eficiencia en remoción. Fuente: (Rojas, 2002).

PROCESO	EFICIENCIA DE REMOCIÓN							
	SS	DBO ₅	DQO	NH ₃	N _{org}	NO ₃	PO ₄	STD
Ósmosis Inversa	95-99	95-99	90-95	95-99	95-99	95-99	95-99	95-99
Precipitación Química	60-80	75-90	60-70	5-15	60-50		90-95	20
Intercambio iónico		40-60	30-50	85-98	80-95	80-90	85-98	
Electroquímico	80-90	50-60	40-50	80-85	80-85		80-85	
Oxidación Química		80-90	65-70	50-80				

1.2.2 Procesos avanzados de oxidación.

Son un grupo de operaciones pertenecientes a los tratamientos terciarios de aguas residuales y encontramos su mayor funcionalidad en la degradación de una amplia variedad de compuestos difícilmente biodegradables, con la ventaja de en varios casos lograr la completa eliminación de manera eficiente y/o descomposición en sustancias inocuas. Estos métodos se basan en la generación de radicales hidroxilos, los cuales tienen un alto poder oxidante; en la Tabla 4 se muestra el potencial estándar de oxidación de los radicales libres comparado con otros agentes oxidantes, dejando en evidencia que el valor de 2.8 V que tienen los hace ser un poderoso agente oxidante. Los radicales libres no son selectivos en la oxidación, por lo que logran así descomponer y/o mineralizar una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Tabla 4. Potencial de reducción de agentes oxidantes comunes.

Oxidante	E°(V)
Flúor	3
Radical Hidroxilo	2.8
Ozono	2.1
Peróxido de Hidrógeno	1.8
Oxígeno	1.2

Estos radicales hidroxilos degradan los contaminantes mediante abstracción de hidrogeno o adición electrofílica a dobles enlaces, generando radicales orgánicos libres que reaccionan con moléculas de oxígeno formando peroxi-radicales, iniciando así una serie de reacciones de oxidación que pueden concluir con la completa mineralización de los colorantes(Chiva Vicent et al., 2017).

Los PAO, especialmente la oxidación química, han demostrado una gran eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos en agua. En la figura 2 se muestra gráficamente distintas tecnologías de tratamiento que mayor remoción de COT y que se recomiendan para distintos caudales de efluentes.

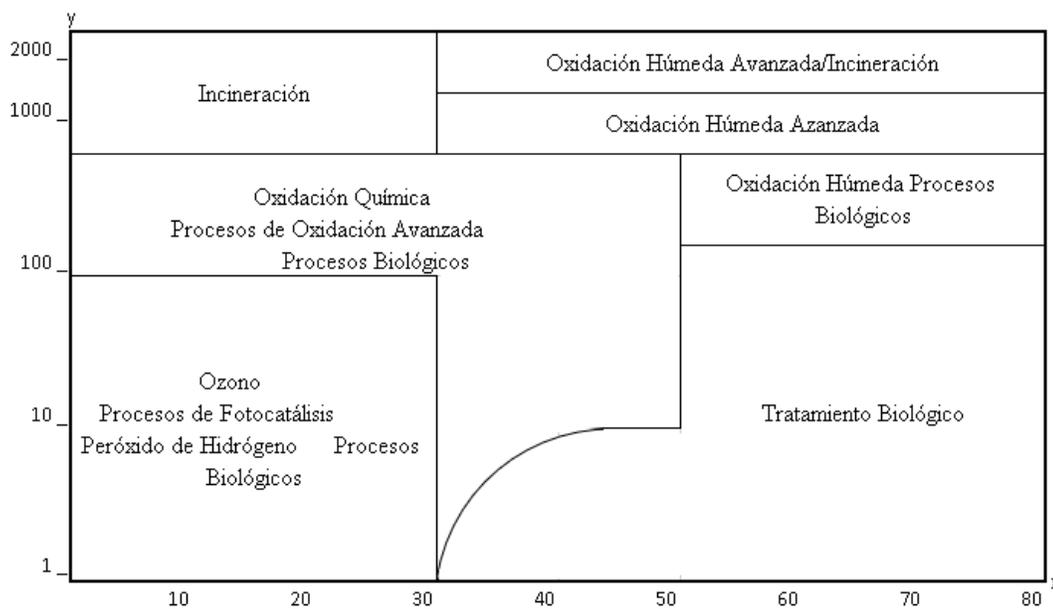


Figura 2. Rango de capacidad de remoción de COT de distintas tecnologías de tratamiento de agua, en función de la carga orgánica en ppm (eje y) y caudal en m³/h. (eje x) (Forero E. et al., 2005).

Algunos de los procesos de avanzados de oxidación más comunes se enlistan en la tabla 5.

Tabla 5. POA más conocidos. (Chiva Vicent et al., 2017).

FOTOQUÍMICOS	NO FOTOQUÍMICOS
UV de vacío	Ozonización
UV-H ² O ²	Plasma no térmico
UV-O ₃	Ozonización con H ₂ O ₂ -O ₃
UV-Fenton	Oxidación Electroquímica

Fotocatálisis heterogénea con metales de transición, semiconductores o sensibilizadores.	Radiólisis
	Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados
	Descarga electrohidráulica y ultrasonido

1.2.3 Ventajas y desventajas de los POA.

Algunas ventajas de los POA ‘s en contraste con otros procesos de tratamiento de aguas residuales (Chiva Vicent et al., 2017; Domènech et al., 2004) son:

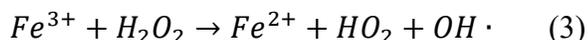
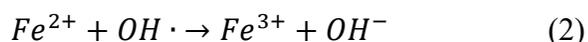
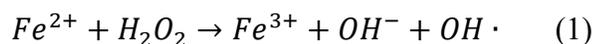
- Destrucción de contaminantes y/o transformación en otros compuestos inocuos o menos nocivos.
- Los contaminantes no se concentran.
- Se logra la completa mineralización de contaminantes orgánicos.
- En su mayoría no generan lodos o éstos se generan en cantidades menores, por lo que se reduce o elimina el posterior tratamiento de éstos
- Los catalizadores y reactivos utilizados en los procesos se consumen o transforman en compuestos no dañinos, o bien en muchos casos se pueden reutilizar.
- Sirven para una amplia gama de contaminantes que no logran ser degradados con otros métodos de tratamiento.
- Mejoran y permiten la biodegradabilidad del agua residual, dando paso al uso posterior de sistemas de tratamiento biológico.
- Al ser también tratamientos de pulimento de agua residual, permiten tratar contaminantes presentes en muy bajas concentraciones.
- Mejora las características organolépticas de las aguas tratadas.

Algunas de las principales desventajas que podemos encontrar en estos procesos son: el elevado consumo energético (principalmente eléctrico por lo que incrementa costos de operación), mineralización de contaminantes incompleta debido a un rango de pH muy definido bajo el que trabajan algunos de estos procesos, adsorción en electrodos y corrosión en sistemas, así como los costos de algunos electrodos (Domènech et al., 2004; Rodríguez Peña Mayra & Barrera Díaz Carlos Eduardo, 2020).

1.3 Reacción Fenton químico y sus variables más influyentes.

El proceso conocido como 'Dark Fenton', debido a la tonalidad generada durante el proceso, es uno de los métodos más eficientes para la eliminación de colorantes en aguas residuales. Este se basa en el uso de dos reactivos ampliamente disponibles, abundantes, no tóxicos y ambientalmente benignos, H_2O_2 y sales de Fe^{2+} , dentro de un reactor simple para su uso más común en tratamiento por lotes.

La reacción de Fenton ha demostrado buena eficiencia en la degradación de puestos alifáticos, aminas aromáticas, aromáticos clorados, PCBs, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son pocos los compuestos no tratables con estos reactivos, como el ácido acético, acetona, ácido oxálico, parafinas y compuestos organoclorados (Bigda, 1995). La reacción Fenton genera radicales y iones Hidroxilo cuando el Peróxido de Hidrógeno se descompone en presencia de un ion ferroso (reacción 1), siendo el radical nuestra especie oxidante de mayor interés, misma que degrada los contaminantes en subproductos, generalmente, inocuos para el ambiente. Una vez iniciada la reacción, comienza el ciclo redox del hierro en donde el hierro se oxida en presencia del radical hidroxilo y dando lugar al ion férrico y a un ion hidroxilo (reacción 2); en presencia del peróxido restante el ion férrico se reduce, resultando en un ion ferroso, un radical hidroxilo y uno hidroperoxilo (reacción 3) (Yatagai et al., 2017).



La reacción tiene lugar con otros metales como el cobre, zinc o manganeso, pero por su baja eficiencia y mayores costos no es viable económicamente (Carriazo et al., 2012).

En la reacción heterogénea se debe tener cuidado al seleccionar el catalizador con Fe^{2+} , pues este debe aportar una reacción con una baja concentración de hierro precipitado en lodos, también considerar factores como la resistencia química, eficiencia catalítica y el pH de trabajo para el catalizador seleccionado (Camilo García et al., 2012).

Hoy sabemos que la reacción Fenton es un proceso catalítico heterogéneo, y no homogéneo, llevado a cabo por fases nanoestructuradas de óxidos de hierro, que tienen comportamiento semiconductor fotocatalizador en condiciones de iluminación (Ocampo M. & Suarez R., 2018)

Las variables que más afectan al proceso de reacción Fenton son el pH, la temperatura, el tiempo de reacción, la composición del afluente o naturaleza de los contaminantes, así como la cantidad de reactivos empleados (H_2O_2 y sales de Fe^{2+}). No existen valores óptimos de estas variables para obtener degradaciones óptimas de todos los contaminantes, pues el comportamiento de reacción dependerá de los contaminantes que componen el agua residual a tratar (Rubio-Clemente et al., 2014).

1.3.1 Temperatura.

Bajo diferentes temperaturas, la reacción puede ralentizarse o acelerarse debido a un efecto catalizador, especialmente a temperaturas bajas (≤ 23 °C) o altas (≥ 30 °C), respectivamente. Se ha observado una eficiencia óptima de remoción a 70 °C (Alves et al., 2009). Por otro lado, la temperatura es un factor más costoso de controlar.

1.3.2 pH en reacción Fenton Químico.

El pH juega un papel importante en la reacción pues la reacción del con el H_2O_2 ocurre de forma óptima en medios ácidos (pH 2.5 - 5) (Pignatello et al., 2006). Se ha demostrado una mayor cantidad de formación de radicales libres a pH de 2.8, sin embargo, a valores de pH muy bajos, se produce la formación de $\text{Fe}^2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ produciendo menos radicales hidroxilos (Ratanatamskul et al., 2010).

1.3.3 Tiempo de Reacción.

La reacción Fenton comienza desde el contacto entre ambos reactivos, tiene buena remoción de contaminantes desde los primeros 5 minutos y se ha probado una muy buena respuesta en la oxidación de éstos a los 10 minutos (Rubio-Clemente et al., 2014). A partir de este tiempo, la reacción se ralentiza de manera exponencial, llegando a casi completas

mineralizaciones en aproximadamente 21 horas; un tiempo de residencia tan alto no resulta viable para intereses económicos.

1.3.4 Concentración de Reactivos H_2O_2 y Fe^{2+} .

La generación de radicales aumenta conforme se aumentan las concentraciones de ambos reactivos (H_2O_2 y Fe^{2+}), pero el exceso de peróxido de hidrógeno aumenta la demanda química de oxígeno (DQO) remanente, formando compuestos secundarios que aun siendo especies oxidantes (radicales hidroperoxilos), ralentizan la reacción (Ameta et al., 2018). Algo similar ocurre con el exceso de Hierro, el cual genera mayor cantidad de lodos y productos secundarios no deseados los cuales pueden dañar el sistema donde se lleva a cabo la reacción.

1.3.5 Ventajas y desventajas del proceso Fenton Químico.

Ventajas:

- Degrada una gran variedad de contaminantes.
- Los reactivos utilizados son abundantes y comercialmente asequibles.
- Se puede realizar a presión y temperatura ambiente sin agregar energía al proceso.

Desventajas:

- No siempre mineraliza los contaminantes por completo.
- Requiere ajustar el pH del agua antes del proceso y después del mismo para su descarga.
- Se debe eliminar el hierro residual.
- Cuidar el correcto almacenamiento de reactivos.

1.4 Ultrasonido.

Son ondas mecánicas de frecuencias más altas que el rango audible humano (20-20,000 Hz) que generan variación en la presión del medio donde se aplique. Esta variación en la presión es generada por una acción mecánica; el efecto es similar a una roca que cae en agua, o un cincel que rompe el suelo.

1.4.1 Amplitud y longitud de frecuencia de onda

La amplitud de onda es la distancia entre los puntos máximos de la onda y el punto de equilibrio (0,0), hasta el punto máximo de la misma (Y1, 2, 3, n...), mientras que la longitud de onda λ , sería la distancia entre los puntos donde la onda encuentra su punto de equilibrio, esta se mide en hertzios (Hz), Figura 3.

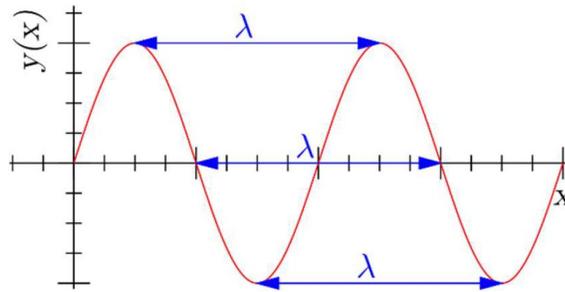


Figura 3. Gráfico de onda.

A su vez, entendido estas dos propiedades, se entiende como intensidad de onda a la potencia (W/m^2) que es transmitida al medio y es perpendicular a la dirección de propagación.

En los procesos sono-químicos, estas vibraciones se utilizan para generar efectos químicos con la ventaja de funcionar en presión y temperatura ambiente. Algunas aplicaciones comunes para estas ondas se describen en tabla 6.

Tabla 6. Uso de frecuencias según aplicación.(Cortijo Leyva René Ernesto, 2018)

APLICACIÓN	FRECUENCIA (KHz)	RANGO DE INTENSIDAD (W/cm^2)
Señales submarinas de baja frecuencia	16-20	-
Aparatos de control ultra sonoro y apertura de puertas	25	-
soldadura	16-20	3-32

Limpieza industrial y desengrase	20-25	<6
Soldadura de plásticos	20	1×10^3
Soldadura de metales	10-60	1×10^4
Mecanización	20	Variable
Extracción	10	500
Medida de espesores	300	-
Trabajos biológicos experimentales	750	-

A partir del largo rango de frecuencia (20 KHz- 10 MHz), se distinguen tres grupos dentro del ultrasonido (Figura 4). Como se puede observar, las ondas de ultrasonido de baja, que son las que usualmente se usan para fines industriales, se encuentran fuera del rango del espectro audible.

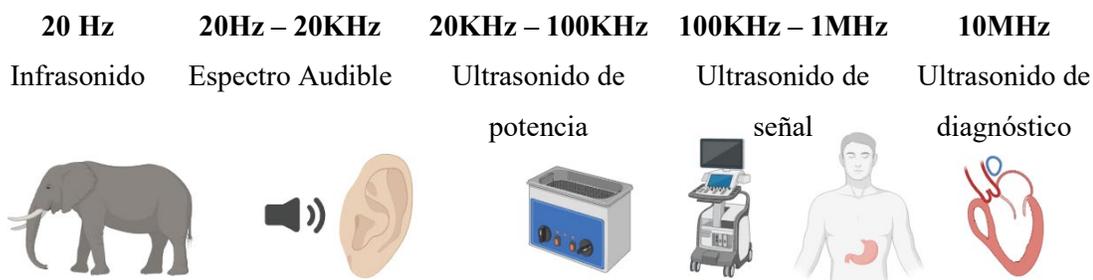


Figura 4. Clasificación del sonido por intensidad de frecuencia.(Corona Jiménez & José Javier Benedito Fort José Vicente García Pérez, 2013).

1.4.2 Cavitación por ultrasonido

La cavitación producida por ondas de ultrasonido consiste en ciclos alternos de compresión y expansión de los gases y cavidades presentes en el medio. Durante la expansión, las burbujas generadas en estas cavidades van creciendo y almacenando energía de las ondas, superando las fuerzas moleculares del propio medio. Cuando la energía ya no puede ser almacenada en estos espacios ‘vacíos’ o de gas, la presión en el interior es mucho por debajo de la presión de vapor de este, es entonces cuando la burbuja implosiona, como se muestra en la figura 5.

La presión propagada en un medio líquido se expresa:

$$P = P_h \pm P_a \quad (3.1)$$

donde P_h : presión hidrostática y P_a : presión acústica. Debido a que una onda acústica aplica ciclos de compresión y expansión de manera cíclica, en la Durante un ciclo de compresión la distancia entre moléculas disminuye y la presión se define:

$$P = P_h + P_a \quad (3.2)$$

Durante el ciclo de expansión esta distancia aumenta:

$$P = P_h - P_a \quad (3.3)$$

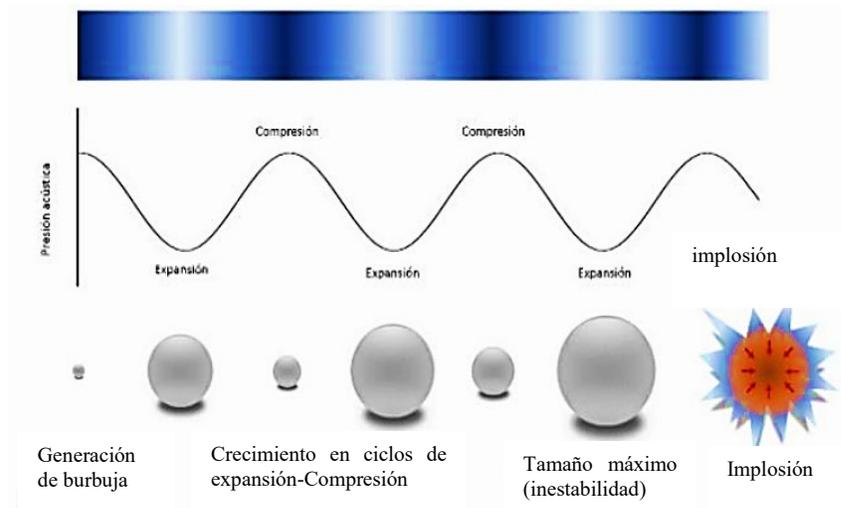


Figura 5. Proceso de Cavitación inducida por ultrasonido. (Calderón et al., 2019).

A intensidades de cavitación mayores, es decir frecuencias mayores, el crecimiento de las burbujas es demasiado rápido y a las burbujas no les da tiempo de almacenar energía y ascienden a la superficie rápidamente. Por lo que el uso de las bajas frecuencias mejora el control de las burbujas, el almacenamiento de energía en mayor cantidad de ciclos de compresión-expansión son posibles, permitiendo implosiones más fuertes.

La cavitación por ultrasonido puede ocurrir aplicando ultrasonido de manera directa o indirecta según sea el equipo o disponibilidad, dependiendo si el sonotrodo o fuente de ultrasonido está en contacto directo con el medio a sonicar.

La aplicación indirecta se irradia a través del medio sin entrar en contacto directo, un ejemplo son las tinas de limpieza ultrasónica este tipo de exposición tiende a ser captada por cualquier elemento expuesto. Esta exposición puede tener efectos hematológicos o genéticos sobre los límites permitidos (Cortijo Leyva René Ernesto, 2018).

2. Antecedentes

Algunos de los trabajos más recientes relacionados al tema de investigación:

Existe una amplia variedad de artículos y reportes publicados sobre resultados obtenidos en experimentación de tratamiento de aguas residuales en diversas industrias tanto alimenticias como textiles que sugieren y han probado el uso combinado de tecnología ultrasónica (Alonso et al., 2018a; Kaya & Aşçı, n.d.) (Alonso et al., 2018a; Kaya & Aşçı, n.d.), sin embargo, a sabiendas de la efectividad del uso combinado de tecnologías, no se ha encontrado literatura que pruebe su aplicación a una escala piloto. Aunque las características del agua residual de la industria textil pueden encontrarse en un rango muy amplio de características físico químicas, las concentraciones presentes de color en la experimentación para la degradación de los colorantes azoicos mediante Fenton con cavitación de baja frecuencia (20-80 kHz) suelen ser trabajadas en rangos de concentraciones pequeñas desde 10 ppm hasta los 300 ppm (Holkar et al., 2016), aunque también se han probado frecuencias más altas y han demostrado remociones considerables en concentraciones >1g/L, las frecuencias bajas han demostrado mejores remociones de color en la mayor parte de la experimentación (Maleki et al., 2015), las metodologías con mejores resultados en decoloración han sido realizadas en procesos batch con agitación constante, esto, para una escalabilidad resulta poco práctico debido a la naturaleza de aplicación de ultrasonido para generar cavitación en un medio, los escasos trabajos de investigación con Fenton en flujo continuo han demostrado que también se pueden obtener remociones similares a las obtenidas en procesos batch, por lo que un escalamiento del proceso resulta de mucho interés.

- Kaya, Ş., & Aşçı, Y. B. (s/f). Application Of Combined Ultrasound And Fenton Reagent In Sugar Industry Wastewater Treatment. Donde se usó un proceso Sono-Fenton y se investigó el efecto del pH, concentraciones de Fe y H₂O₂ y el tiempo de reacción en la decoloración y reducción DQO. Se logró reducción del DQO del 98%, color del 96% y se concluyó que el uso combinado de reactivos de Fenton y ondas de sonido ultrasónicas fue altamente efectivo.

Algunas investigaciones con buenos resultados en la combinación de ambas tecnologías de remoción:

- Asghar, A., Ramzan, N., Jamal, B. ul, Maqsood, M., Sajjadi, B., & Chen, W. Y. (2020). Low frequency ultrasonic-assisted Fenton oxidation of textile wastewater: process optimization and electrical energy evaluation. *Water and Environment Journal*, 34(4), 523–535. En este estudio se usó verde de malaquita como contaminante modelo. Se utilizó un diseño compuesto central para el diseño experimental y los resultados sugirieron que la oxidación de Fenton asistida por EE. UU. podría considerarse un método eficiente para tratar las aguas residuales recalcitrantes.
- Alonso, M. L. F., Antonio, G. A. J., Humberto, S. T., & Carlos, D. D. (2018). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos Fenton intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34, 157–161. Encontraron condiciones óptimas de operación US/H₂O₂/Fe fueron: 1 mmol de Fe²⁺, 14 mmol de H₂O₂ y pH 3. El uso de ondas de ultrasonido incrementa la eficiencia del proceso alrededor de 10 %.

Las condiciones establecidas en algunas investigaciones destacadas sobre degradación de colorantes azoicos mediante sono-Fenton se comparten en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones reportadas para degradación de colorantes azoicos mediante sono-Fenton.

Contaminante	Tiempo y volumen	pH	Fe	H ₂ O ₂	Frecuencia	Resultado	Referencia
AO7 (50ppm)	200mL / 60min.	2	0	0	80KHz	90% conversión	(Velegraki et al., 2006)
orange G (10ppm)	250mL / 120min.	3	500ppm	80 μM	28KHz	97% color	(Cai et al., 2016)
DR81 50ppm	120min.	3	200ppm	.0051mol/L	120KHz	98% color 66.7% COT	(Harichandran & Prasad, 2009)
ARB y BLH 10ppm	50mL / 10min.	2	.0018mmol/L	27uL	40KHz	81% ARB color	(Chakma & Moholkar, 2013)
200 ppm AO7	100mL / 15min.	3	500ppm	20mmol	20KHz	95% color 72% DQO	(Zhang et al., 2009)
AO7 and RO16(30 μmol each)	100mL / 60min.	3	0	0	300khz	90% AO7 color 73% RO16	(Ince & Tezcanli-Güyer, 2004)
MG (100ppm)	500mL / 60min.	3	OP:Fe= 50	H ₂ O ₂ :Fe= 1:5	40KHz	96% DQO	(Asghar et al., 2004)
RR195 (100ppm)	50mL / 20min.	3	49 ppm	300ppm	52KHz	85.2% de decoloración	(Baştürk & Alver, 2019)
AO7 .140mmol	300mL / 2h	6.5	.1mmol	5mmol	850KHz	76.4% color	(Dükkancı et al., 2014)

3. Justificación.

La eliminación de los colorantes presentes en las aguas residuales de la industria textil plantea un desafío ambiental significativo, a pesar de que se han propuesto diversas tecnologías para tratar estos efluentes. Debido a la complejidad de la composición de estas aguas, generalmente se requiere el uso de dos o más enfoques para lograr eliminar los contaminantes. La industria textil consume grandes cantidades de agua en sus procesos, lo cual, junto con la escasez creciente de este recurso, hace que sea importante buscar tecnologías que permitan el reciclaje del agua residual o su descarga al medio ambiente sin causar daños.

La mayoría de los estudios e investigaciones realizadas sobre el tema han sido realizadas a escala de laboratorio, en volúmenes muy pequeños y/o en concentraciones de contaminante reducidas, una tecnología que ha demostrado ser funcional y efectiva requiere el diseño de una metodología a nivel piloto que sostenga los resultados reportados en condiciones prácticas y palpables en trenes de tratamiento de aguas.

4. Hipótesis

El uso combinado de Reactivos Fenton y ultrasonido para el tratamiento de aguas residuales tiene una respuesta de eliminación de colorantes azoicos mayor que el efecto individual de cada uno de ambos métodos, siendo al mismo tiempo una opción más eficiente que métodos convencionales.

5. Objetivo

Desarrollar un sistema optimizado de tratamiento de aguas residuales a nivel piloto, enfocado a la eliminación de colorantes azoicos mediante el uso combinado de reacción Fenton con ultrasonido (Sono Fenton).

5.1 Objetivos específicos:

- Realizar Pruebas a nivel laboratorio sobre el comportamiento de respuesta sono Fenton para la eliminación del color generado por un colorante azoico.
- Realizar un diseño de experimentos con base en las pruebas preliminares realizadas y los antecedentes variando factores significativos.
- Implementación de condiciones óptimas obtenidas en laboratorio en un sistema piloto para corroborar escalabilidad de resultados en laboratorio.
- Realizar pruebas experimentales de un diseño de optimización para maximizar la oxidación del colorante a nivel piloto.

6. Metodología experimental

La metodología experimental del proyecto consta de 4 secciones (Figura 6). Con el propósito de realizar un diseño de optimización a escala piloto, se estudiaron previamente los efectos de los factores a nivel laboratorio estudiando el comportamiento en la decoloración mediante el proceso Fenton con distintos pH y concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 . Se realizó un diseño experimental factorial fraccionado 2^3 usando 3 factores en 2 niveles controlables cada uno y se estableció la configuración del sistema de sonicación para estudiar la decoloración del naranja II por ultrasonido, reacción Fenton y sono Fenton, se buscó en las respuestas obtenidas una tendencia en la configuración de nuestros distintos niveles entre factores que maximizara la decoloración alcanzada a la vez que usamos menores cantidades de reactivos y reducimos el costo del proceso. Como último paso se procedió al escalamiento a nivel piloto implementando un diseño experimental de superficie de respuesta para obtener las configuraciones óptimas de factores para la degradación del colorante.

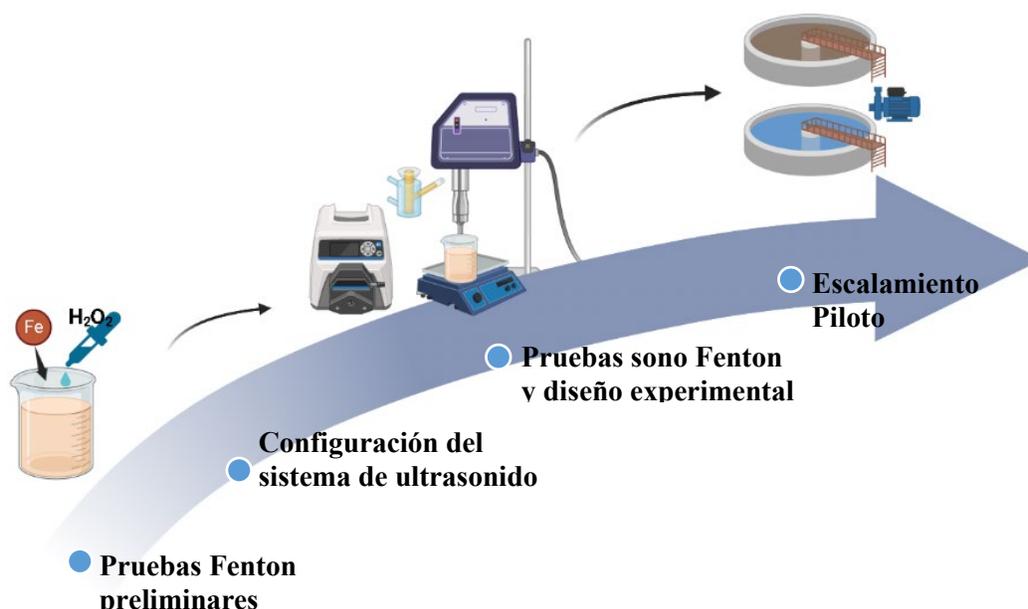


Figura 6. Diagrama de flujo de la metodología.

6.1 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron Naranja II (Acid Orange7) de Sigma Aldrich, sulfato ferroso heptahidratado de J.T. Baker y peróxido de Hidrógeno al 50%, así como soluciones de 0.5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e Hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar pH. En la tabla 8 se muestran algunas características de los reactivos utilizados.

Tabla 8. Propiedades de Naranja II y Peróxido de Hidrógeno al 50%.

Propiedad/Reactivo	Naranja II	Sulfato de Hierro Heptahidratado	Peróxido de Hidrógeno al 50%
Fórmula	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ H_2O_2	H_2O_2
Forma física	polvo	granulado	Líquido
Peso Mol	350.32	278.01	34.0147
Grado de pureza	Analítico	Analítico	Técnico

6.2 Preparación del agua residual sintética.

El agua residual sintética se preparó en vasos de precipitado en lotes de 1 litro y concentraciones de 200 ppm del colorante azoico naranja II. El ajuste de pH se realizó con soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e Hidróxido de sodio (NaOH). Todas las pruebas de experimentación a nivel laboratorio se realizaron en matraces Erlenmeyer a volúmenes de 500 ml Y temperatura controlada de $23^\circ C \pm 1^\circ C$ controlada por crio termostato.

Para el escalado a nivel piloto, se prepararon lotes de 10 L para cada corrida experimental. Se utilizó una concentración de 100 ppm de Naranja II, y cada lote se ajustó a una temperatura de $23^\circ C \pm 1^\circ C$ El pH se ajustó utilizando H_2SO_4 y NaOH, luego se agregó el

colorante y se permitió disolver durante 2 minutos. Esta solución fue preparada antes de cada experimento y sus condiciones de pH y temperatura se comprobaron recirculación.

6.3 Medición de pH y temperatura.

Se determinó el pH y la temperatura del agua antes y después de tratar de acuerdo con las normas en análisis de agua NMX-AA-008-SCFI-2011 y NMX-AA-007-SCFI-2013 utilizando un potenciómetro con termómetro Thermo Scientific Orion 4-Star Plus y un termómetro termopar incluido en el equipo procesador de ultrasonido; previo a la medición se calibró el instrumento con soluciones buffer pH 4, 7 y 10. La medición del pH de la solución se realizó posterior preparación del agua residual sintética con el colorante, y se realizó un ajuste de pH en caso de ser necesario. El pH promedio del agua desionizada y con colorante, sin ajuste de pH, fue de 6.5 y 5.9 respectivamente, la temperatura de control fue de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

6.4 Absorbancia del Naranja II.

El análisis de espectrofotometría para determinar la longitud de onda a la que se presenta mayor absorbancia de luz en el naranja II se realizó in situ mediante un espectrofotómetro UV-VIS Hach DR6000 con muestras a 0.5 micras y diluidas a proporciones 1:10, filtradas en tubos de ensayo de 30 ml listas para su dilución en agua desionizada a 1:10 mililitros para ser analizadas por espectrofotómetro en tubos de ensayo de 10ml para el cálculo en la respuesta de la decoloración a partir de su diferencia en absorbancias. Estos barridos demostraron una máxima absorción a longitud de onda de 485nm (Figura 7).

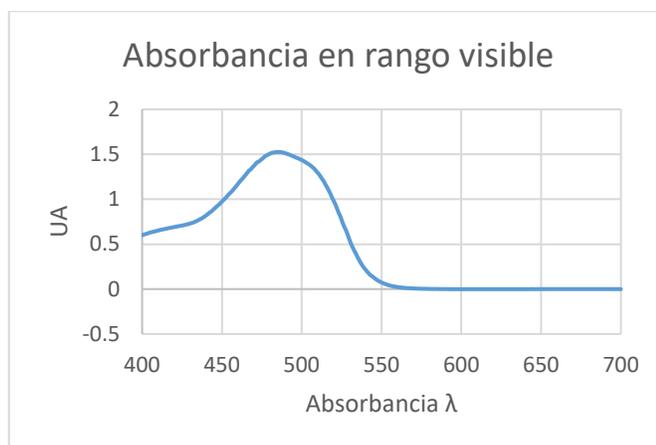


Figura 7. Barrido para determinar máxima absorbancia del naranja II en rango visible en un rango $\lambda= 400-700$, absorbancia en eje 'x' y unidades de absorbancia en eje 'y'.

Se realizó también una curva de calibración para distintas concentraciones de colorante desde 10 ppm hasta las 200 ppm, la cual se muestra en la Figura 8, para poder correlacionar la absorbancia con la concentración del colorante y poder obtener la eficiencia de remoción.

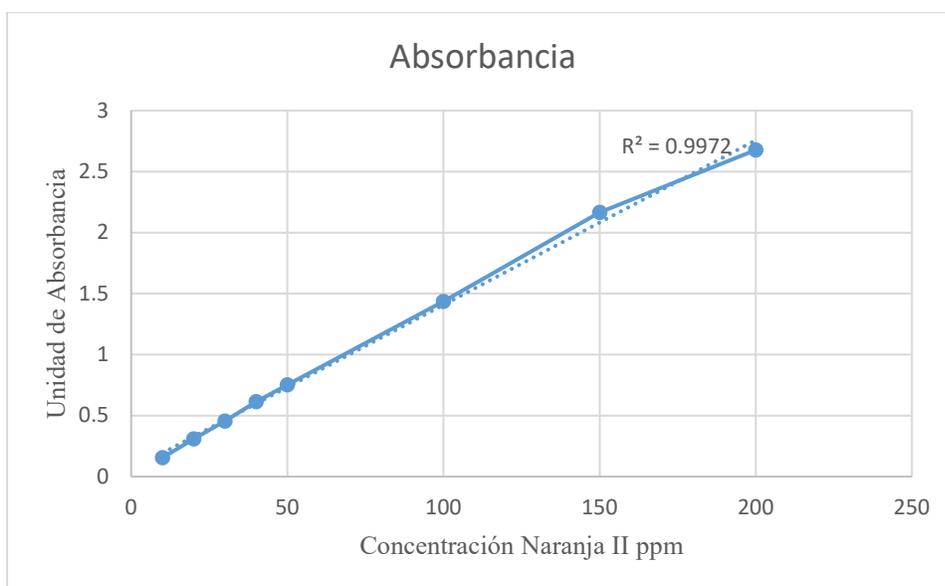


Figura 8. Curva de calibración de concentración de colorante naranja II.

El cálculo del porcentaje de remoción de color se realizó con la formula (4)

$$\% \text{ de remoción de color} = \frac{Abs_f - Abs_i}{Abs_i} \times 100 \quad (4)$$

6.5 Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares de la reacción Fenton químico en vasos de precipitado de 500 ml a temperatura de control y con una configuración de factores que resultan máximo y mínimos de un promedio utilizado en distintos antecedentes con resultados favorables en decoloración (>60%). Éstos fueron pH de 2 a 7, de 50 a 100 ppm de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y de 415 a 830 ppm. de H_2O_2 . Se experimentó también a temperaturas medias y altas (18°C y 33°C), temperaturas que podemos encontrar en distintas condiciones ambientales para conocer su efecto sobre la reacción, así también se probaron niveles de pH de 5,6 y 7; Las condiciones ideales para la reacción no son siempre las más económicas o prácticas de controlar en la vida real, además, condiciones más acidas requieren mayores ajustes de pH al final del tratamiento.

6.6 Configuración del sistema sono-Fenton.

Las pruebas a nivel laboratorio para decoloración con ultrasonido, Fenton y sono-Fenton se realizaron montando el sistema en una configuración de recirculación con mangueras, una bomba peristáltica marca Masterflex programada para un flujo máximo de hasta 92 ml/min y una celda de flujo Hielscher modelo FC7KG con una chaqueta de enfriamiento acoplada a un crió termostato Julabo para mantener una temperatura controlada de $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Se conectó la entrada y salida del sistema al lote de agua residual en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. con agitación constante a 200 rpm y un sensor termopar para medir la temperatura. En la figura 9, se puede apreciar el resumen del sistema en el que la bomba peristáltica (3) alimenta la celda de flujo la cual contiene en su interior el sonotrodo de cavitación (2) con nuestro lote de 500 ml. de agua residual en agitación constante (4) mientras la chaqueta de enfriamiento (2) mantiene constante la temperatura con ayuda de un crió termostato (1).

De acuerdo con las especificaciones del fabricante la configuración utilizada tiene una capacidad de sonicación sugerida por lotes de hasta 2 L y con flujo de hasta 400 ml/min Después de iniciar la recirculación del sistema, se inició la cavitación, las tomas de muestras se hicieron a los 5 minutos con 12 segundos de cavitar debido al tiempo extra que

tarda el fluido en salir de la celda de flujo hasta la salida del sistema, y en disoluciones 1:10 para su posterior análisis en espectrofotómetro.

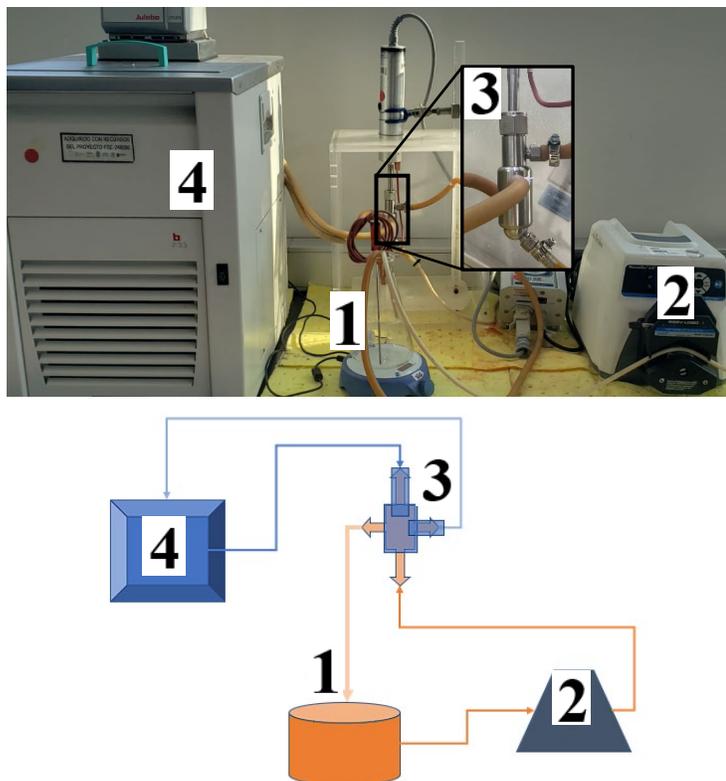


Figura 9. Sistema y diagrama de sistema sono-Fenton; 4) Equipo de recirculación para chaqueta de enfriamiento, 3) Celda de flujo con chaqueta de enfriamiento instalada alrededor del sonotrodo, 2) Bomba peristáltica, 1) Lote de agua residual.

Para generar el ultrasonido, se usó un procesador ultrasónico marca Hielscher modelo 200st con una salida nominal de potencia de 200 W y frecuencia de trabajo de 26 kHz, se conectó a un sonotrodo marca Hielscher modelo S26d7 con diámetro base de 7 mm (figura10), entregando una potencia estable promedio de 54 Watts a una amplitud máxima de 190 μm .



Figura 10. Punta de sonotrodo S26d7.

6.7 Diseño experimental sono-Fenton.

Para evaluar el efecto de los factores en la respuesta en decoloración del proceso sono-Fenton, se realizó un diseño experimental que buscara maximizar la misma, se eligió un diseño factorial fraccionado 2^3 (Hines & Montgomery, 1980), usando 3 factores controlables a 2 niveles cada uno, tabla 9. Aunque la degradación tiene mejor respuesta en condiciones ácidas, en la práctica no siempre es posible contar con las condiciones óptimas, con base en ello se eligieron niveles que se ajusten a aguas residuales en condiciones de pH poco favorables para la reacción y tratando de usar las menores cantidades de reactivos.

Tabla 9. Factores y niveles para diseño de experimentos.

Factores/Niveles	Bajo	Alto
pH	4	6
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.80×10^{-4} mol/L	5.40×10^{-4} mol/L
H ₂ O ₂	7.32×10^{-3} mol/L	2.2×10^{-2} mol/L

En el uso combinado para la reacción sono-Fenton, el H₂O₂ al 50% se aplicó lo más cerca posible de la manguera de alimentación al sistema mediante una micropipeta automática. El tiempo de retención es de 28 segundos, las muestras se tomaron a los 5 minutos con 28 segundos.

6.8 Escalamiento piloto.

Con los resultados de las pruebas a nivel laboratorio, el siguiente paso fue centrarse en el escalamiento del proceso para tratar volúmenes mínimos de más de 1 Litro por minuto. Se procuró replicar a escala piloto el diseño de sistema en las mejoras posibles y metodología del capítulo 1 retirando el control de temperatura y la agitación mecánica con pastilla de agitación, reduciendo así el consumo energético y acercando el sistema a condiciones menos controladas;

Se realizó un diseño experimental Box-Behnken de superficie de respuesta manipulando 3 factores (pH, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y H_2O_2) en los niveles: pH desde 4 a 6, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ desde 100 a 200 ppm y H_2O_2 desde 500 a 1500 ppm (tabla 10). Conforme la acidez de los medios acuosos en los que se encuentre nuestra especie de hierro (en éste caso Fe^{2+}) aumenta, la oxidación de éste a Fe^{3+} ocurre más rápidamente durante la reacción Fenton, esto supone también una oxidación más rápida del mismo, un ajuste mayor de pH antes y después del proceso, así como posiblemente una mayor cantidad de reactivo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ requerido para lograr mayores tasas de mineralización y decoloración, por lo que procuramos mantener los niveles de pH en valores más prácticos para la vida real, sin un exceso de acidez ($\text{pH} < 4$) que nos permita minimizar ajustes pre y posteriores, optimizando también los recursos utilizados en el proceso a la vez que la especie de interés se mantenga estable; por contraparte, como se muestra en la Figura 11, en condiciones más alcalinas el hierro pierde solubilidad y se precipita en hidróxido ferroso e hidróxido férrico, y en la región con pH neutro con potenciales negativos, el hierro Fe^{2+} es estable y si la cantidad de iones hidroxilo aumenta, éste pasa a su forma férrica Fe^{3+} .

Tabla 10. Factores y Niveles para experimental Diseño Box-Behnken.

Factores/Niveles	Bajo	Medio	Alto
pH	4	5	6
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ppm)	100	150	200
H_2O_2 (ppm)	500	1000	1500

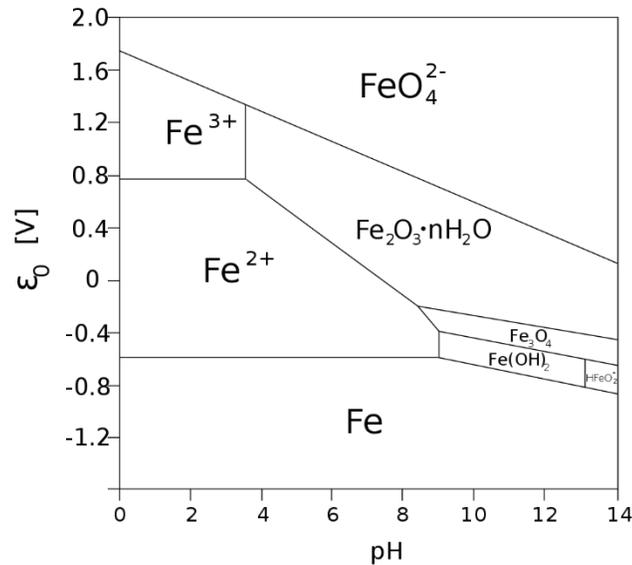


Figura 11. Diagrama de Pourbaix del hierro.(Pourbaix, n.d.).

Previo a cada corrida experimental, a nuestro lote de agua residual sintética se le agregaron las concentraciones de hierro correspondientes y se introdujo a recirculación en el sistema por al menos 6 minutos, asegurando un pH y temperatura estables. Se añadió el peróxido de hidrógeno diluido en 1 L. de agua mediante una válvula Venturi con ayuda de una bomba peristáltica, los experimentos se realizaron con flujos de 1.23 ± 0.02 L/min.

Se utilizó un Procesador Ultrasónico marca Hielscher de grado industrial modelo UIP500hdT de baja frecuencia (20 kHz) y 500 W de consumo, según especificaciones de fabricante, el equipo puede procesar líquidos con flujos de 0.25 a 2L. (0.36 m^3 y 2.88 m^3) por minuto. Se utilizó un booster Hielscher modelo B4-1.2 para aumentar la amplitud aplicada por 1.2 (hasta $20 \mu\text{m}$) con un sonotrodo BS4d40 de 40 mm de diámetro acoplado a una celda de flujo continuo modelo FC2T600K.

Se empleó una bomba centrífuga magnética de 65 W y 29,000 rpm para propulsar el flujo total, mientras que para la inyección precisa del peróxido de hidrógeno se utilizó una bomba peristáltica Masteflex configurada a 0.114 ml/min, garantizando un mezclado preciso de los reactivos por litro.. El volumen total del sistema fue de 2.5 litros y un tiempo de retención aproximado de 2 minutos. Figura 12.

Los experimentos se realizaron en un proceso de un solo paso (sin recirculación) y a presiones de 5 psi sobre la atmosférica. También antes de cada corrida experimental se realizó el lavado del sistema para reducir interferencias en las lecturas de las muestras. Todas las corridas se realizaron de manera aleatoria

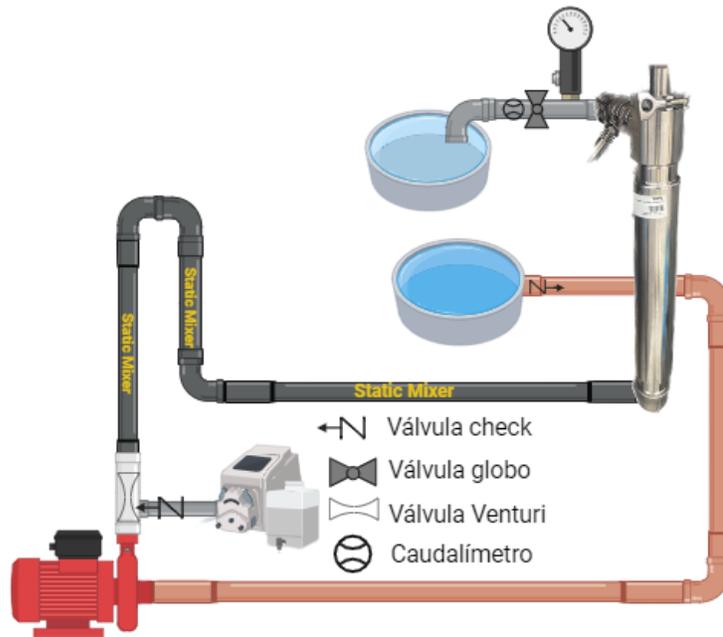


Figura 12. Diagrama del sistema a nivel piloto.

La longitud total del circuito del sistema fue de 3 m lineales de tubería de los cuales 2.2 m son con mezcladores estáticos, los cuales están presentes desde el comienzo de la mezcla de peróxido con agua residual, Justo a la salida de la válvula Venturi, hasta la celda de sonicación, figura 12.

Estos mezcladores estáticos son helicoides con ángulos de orientación hasta los 90° y modulares de 2 cm por módulo los cuales cada módulo corta el flujo entre 2 a la salida anterior justo en 90°, haciendo la división del flujo laminar de manera exponencial cada 2 cm, diseñados para tubos de 1/2 pulgada. Los mismos se realizaron con impresión 3D de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), material que no interfiere en la reacción, Figura 13. Se compararon distintos tipos de impresión de mezcladores, pero este tipo de diseño presente una ventaja de fácil acoplamiento, un mezclado efectivo, compatibilidad para el material de impresión y poca pérdida de caudal, con un número Reynolds inferior a 2000.

Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.

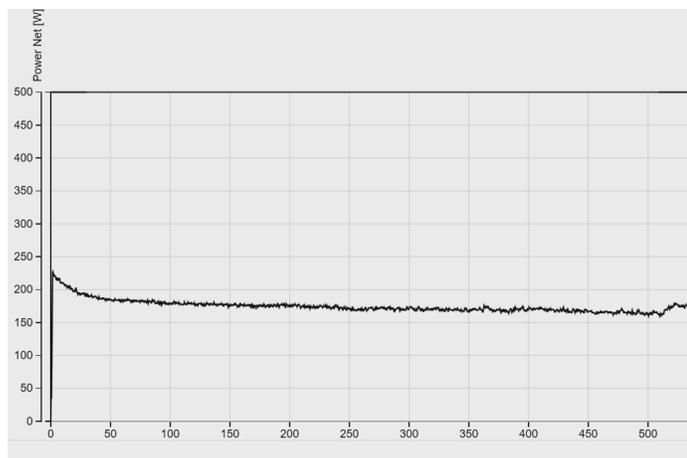


Figura 33. Gráfica de potencia vs tiempo(segundos) de la cavitación ultrasónica aplicada en el proceso Piloto.

Hoy en día, es posible encontrar hidróxido de sodio y ácido sulfúrico hasta en \$10 por kg. el sulfato ferroso heptahidratado grado industrial en un mercado mayorista a un precio aproximado de \$10 por kg., así como peróxido de hidrógeno al 50% aproximadamente a \$11 por litro, un estimado de costos de reactivos para este tratamiento en la tabla 17.

Tabla 17. Costo generado por reactivos usados en el tratamiento sono-Fenton (pesos M.N.).

	Precio \$	Costo para 10 L Tratados	Costo por m ³
FeSO₄·7H₂O kg	10	0.02	2
H₂O₂ L	11	0.18	18
Total \$	-	0.20	20

El costo aproximado de reactivos para tratar un metro cúbico de agua residual en este proyecto fue de \$20 pesos M.N., aunque en este proyecto el costo por ajuste de pH fue menor a \$1 por m³ es una consideración importante para distintas condiciones de operación.

8. Conclusiones.

8.1 Laboratorio.

- El proceso sono-Fenton a nivel laboratorio son eficientes para la remoción del color en soluciones del naranja II, lográndose remociones de color del orden del 96% en ambos casos a los 5 minutos de tratamiento.
- En las pruebas realizadas usando como variables el pH, la concentración de iones Fe^{2+} y la concentración de peróxido indican remociones de color en un rango amplio que va desde el 75% al 96%.
- Los factores con efectos significativos en el proceso de decoloración de Naranja II son el pH y la concentración de hierro, lo cual se demostró con los valores de p menores a 0.05 así como con el resultado del diagrama de Pareto. Por el contrario, la concentración de peróxido de hidrógeno en los valores utilizados no tiene un efecto significativo.
- Las condiciones de reacción óptimas pronosticadas resultaron en una mejoría del proceso a los 5 minutos de reacción, logrando remoción de hasta 96.44% en sono Fenton y 94.69% en reacción Fenton y 2.08% por ultrasonido, considerando la contribución de cada proceso por separado, el uso combinado de las tecnologías no representó una diferencia significativa a nivel laboratorio para esta metodología.
- La diferencia en la eficiencia de remoción de color entre el proceso Fenton y el sono-Fenton es mínima, del orden del 2% en el tratamiento.
- A pH mayores a 6.4 el Fe^{2+} soluble y suspendido comienza a oxidarse y formar precipitados de Fe^{3+} , además la eficiencia de remoción no resultó de interés a tales niveles ($\text{pH} > 6$).
- Existe un efecto de la temperatura en la decoloración de la solución del Naranja II, con mayores remociones a temperaturas altas (33°C) en comparación con temperaturas bajas ($<18^\circ\text{C}$).

8.2 Nivel piloto.

- El proceso sono-Fenton a nivel piloto son eficientes para la remoción del color en soluciones del naranja II, lográndose remociones de color del orden de hasta el 96% en ambos casos a los 5 minutos de tratamiento.
- En las pruebas realizadas usando como variables el pH, la concentración de iones Fe^{2+} y la concentración de peróxido permiten una remoción de color amplio que va desde el 29% al 96%.
- Los factores significativos en la respuesta en decoloración fueron el pH y el hierro, lo que se puede corroborar por los valores de p y el diagrama de Pareto. En este caso, también la concentración de peróxido de hidrogeno no tiene un efecto significativo. De acuerdo al diagrama de Pareto, se puede deducir que el pH de la solución tiene un efecto más significativo que la concentración de hierro.
- En los niveles de factores de pH: 4.05, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 199.9 ppm y H_2O_2 : 523 ppm, se obtuvieron resultados con hasta 96.6% en decoloración de naranja II y 48% remoción de COT a los 10 minutos de reacción. En estas condiciones, la metodología utilizada logró relaciones de reactivos $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:107.
- El uso combinado de Reactivos Fenton y ultrasonido para el tratamiento de aguas residuales no tiene una respuesta significativamente mayor que el efecto individual de cada uno de los métodos en la decoloración. Es decir, no hay diferencia significativa en la remoción de color. Sin embargo, los espectros de absorbancia UV-VIS a diferentes tiempos de tratamiento muestran que los intermediarios de la reacción se eliminan de manera más rápida cuando se aplica el ultrasonido.
- Se observa una variación en la mineralización entre la reacción Fenton con y sin ultrasonido, alcanzando hasta un 5.4% de diferencia a los 5 minutos, 2.9% a los 10 minutos, 2.7% a los 15 minutos, y hasta un 8% a los 30 minutos. Este resultado indica claramente que la aplicación de ultrasonido en la reacción Fenton tiene un impacto significativo en la mineralización, especialmente durante los períodos de tratamiento más cortos. resaltar
- Aumentar la presión en el sistema puede tener beneficios significativos. Esto incluye la reducción de costos energéticos, una mejora en la eficiencia energética y

posiblemente un aumento en la tasa de decoloración. Estas conclusiones se derivan de nuestro éxito al duplicar la energía de cavitación transmitida al medio mediante un aumento de presión en el sistema. Además, al considerar que casi la mitad del costo energético del proceso proviene exclusivamente del uso de bombas para desplazar el fluido, queda claro el impacto positivo que puede tener este enfoque en la optimización de recursos y en la eficacia general del sistema.

- El gasto en reactivos para implementar este tratamiento se posicionó por debajo de los \$22 por metro cúbico de agua.

Recomendaciones.

Se requieren estudios adicionales para comprender mejor las reacciones secundarias que se presentan en el proceso de oxidación, así como para investigar posibles disparidades en la generación de radicales hidroxilos entre ambos procesos (Fenton y sono Fenton).

9. Referencias.

- Al-Ghouti, M. A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., & Ahmad, M. N. M. (2010). Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 510–520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.059>
- Alonso, M. L. F., Antonio, G. A. J., Humberto, S. T., & Carlos, D. D. (2018a). Experimental estimation of structures impact pressure of a granular debris flow. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34, 157–161. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.14>
- Alonso, M. L. F., Antonio, G. A. J., Humberto, S. T., & Carlos, D. D. (2018b). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos fenton intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34, 157–161. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.14>
- Alves, A., Homem, V., Dias, Z., & Santos, L. (2009). Preliminary feasibility study of benzo(a)pyrene oxidative degradation by fenton treatment. *Journal of Environmental and Public Health*, 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/149034>
- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 49–87). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- Asghar, A., Ramzan, N., Jamal, B. ul, Maqsood, M., Sajjadi, B., & Chen, W. Y. (2020a). Low frequency ultrasonic-assisted Fenton oxidation of textile wastewater: process optimization and electrical energy evaluation. *Water and Environment Journal*, 34(4), 523–535. <https://doi.org/10.1111/wej.12482>
- Asghar, A., Ramzan, N., Jamal, B. ul, Maqsood, M., Sajjadi, B., & Chen, W. Y. (2020b). Low frequency ultrasonic-assisted Fenton oxidation of textile wastewater: process optimization and electrical energy evaluation. *Water and Environment Journal*, 34(4), 523–535. <https://doi.org/10.1111/wej.12482>

- Baştürk, E., & Alver, A. (2019). Modeling azo dye removal by sono-fenton processes using response surface methodology and artificial neural network approaches. *Journal of Environmental Management*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109300>
- Bigda, R. J. (n.d.). *Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment*.
- Brüschweiler, B. J., & Merlot, C. (2017a). Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 88, 214–226. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012>
- Brüschweiler, B. J., & Merlot, C. (2017b). Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 88, 214–226. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012>
- Cai, M., Su, J., Lian, G., Wei, X., Dong, C., Zhang, H., Jin, M., & Wei, Z. (2016). Sono-advanced Fenton decolorization of azo dye Orange G: Analysis of synergistic effect and mechanisms. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.12.017>
- Calderón, J., Marroquin, A., Luviano, L., Maqueda, V., Marín, E., & Calderón, A. (2019). Sonido, Ultrasonido y Cavitación I. INTRODUCCIÓN. *Am. J. Phys. Educ*, 13(4). <http://www.lajpe.org>
- Camilo García, J., Castellanos, M. P., Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A. M., & Daza, C. E. (2012). *Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe 2 O 3 soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas*. http://puj-portal.javeriana.edu.co/portal/page/portal/Facultad%20de%20Ciencias/publi_universitas
- Campos Ruiz Claudia. (2017). *Colorantes usados en textiles artesanales e industriales*. Universidad de Chile.
- Carmen, Z., & Daniel, S. (2012). Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. In *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. InTech. <https://doi.org/10.5772/32373>

- Carriazo, J. G., Bossa-Benavides, Luis. F., & Castillo, E. (2012). Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. *Química Nova*, 35(6), 1101–1106. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000600006>
- Chacó, J. M., Leal, M. T., Sánchez, M., & Bandala, E. R. (2006). Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, 69(3), 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.01.020>
- Chakma, S., & Moholkar, V. S. (2013). Physical mechanism of sono-fenton process. *AIChE Journal*, 59(11), 4303–4313. <https://doi.org/10.1002/aic.14150>
- Chiva Vicent, S., Berlanga Clavijo, J. G., Martínez Cuenca, R., & Climent Agustina, J. (2017). Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua. In *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua*. Universitat Jaume I. <https://doi.org/10.6035/uji.facs.2017.1>
- Corcoran, Emily., & GRID--Arendal. (2010). *Sick water? the central role of wastewater management in sustainable development: a rapid response assessment*. [UNEP/GRID-Arendal].
- Corona Jiménez, E., & José Javier Benedito Fort José Vicente García Pérez, D. D. (2013). *CARACTERIZACIÓN DE LA CALIDAD DE PRODUCTOS CÁRNICOS CRUDO-CURADOS MEDIANTE ULTRASONIDOS DE SEÑAL*.
- Cortazar-Martínez, A., González-Ramírez, C. A., coronel-Olivares, C., Escalante-Lozada, J. A., Castro-Rosas, J., & Villagómez-Ibarra, J. R. (2012, January 18). Biotechnology applied to the degradation of textile industry dyes. *Universidad y Ciencia*, 28(2), 187–199. www.universidadyciencia.ujat.mx
- Cortijo Leyva René Ernesto. (2018). *DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA DE GENERACIÓN DE ULTRASONIDO PARA LIMPIEZA DE INYECTORES DE GASOLINA*. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA ISRAEL.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2004). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes Porous Titanium Dioxide Coatings Obtained by Anodic Oxidation for Photocatalytic Applications View project*. <https://www.researchgate.net/publication/237764122>

- Dükkancı, M., Vinatoru, M., & Mason, T. J. (2014). The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.08.020>
- Forero E., Ortiz P., & Rios F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), 97–109.
- Haladu, S. A., Mu'azu, N. D., Jarrah, N., Zubair, M., & Ali, S. A. (2021). Investigation of biodegradable polyaspartate as an effective chelant for washing of lead from soil: response surface methodology approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101(15), 2679–2696. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1708908>
- Harichandran, G., & Prasad, S. (2016). SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.005>
- Hines, W. W., & Montgomery, D. C. (1980). *Probability and statistics in engineering and management science*. Wiley.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 182, pp. 351–366). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Ince, N. H., & Tezcanli-Güyer, G. (2004). Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics*, 42(1–9), 591–596. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.097>
- Kaya, Ş., & Aşçı, Y. B. (n.d.). *Application Of Combined Ultrasound And Fenton Reagent In Sugar Industry Wastewater Treatment*. <https://www.researchgate.net/publication/347947048>
- Maleki, A., Daraei, H., Hosseini, E. A., Azizi, S., Faez, E., & Gharibi, F. (2015). Azo Dye DB71 Degradation Using Ultrasonic-Assisted Fenton Process: Modeling and Process Optimization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40(2), 295–301. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1556-y>

- Muñoz A. (2008). *Caracterización y Tratamiento de Aguas Residuales*. Universidad Autónoma Del Estado de Hidalgo.
- NOM-001-SEMARNAT-2021. (n.d.).
- Ocampo M., & Suarez R. (2018). *Proceso Fenton como sistema catalítico heterogéneo: Estudio experimental con diferentes precursores de hierro*.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 36, Issue 1, pp. 1–84). <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pourbaix, M. (n.d.). *Atlas of Electrochemical Equilibria in-Aqueous Solutions*.
- R Ananthashankar, A. G. (2013). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Ratanatamskul, C., Chintitanun, S., Masomboon, N., & Lu, M. C. (2010). Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 331(1–2), 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.08.007>
- Rodriguez Peña Mayra, & Barrera Díaz Carlos Eduardo. (2020). *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua*.
- Rojas, R. (2002). *Curso Internacional "GESTIÓN INTEGRAL DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES" Conferencia: Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales*.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). *Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater* (Vol. 16, Issue 2).
- Suteu Daniela, & Zaharia Carmen. (2009). Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods. *Industria Textila*, 60(5).
- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: Vol. Azo Dyes* (7th ed.). (2003). <https://doi.org/10.1002/14356007>
- UNSD. (2013). *United Nations Statistics Division*.
- Velegraki, T., Poullos, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P., & Mantzavinos, D. (2006). Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution.

Applied Catalysis B: Environmental, 62(1–2), 159–168.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.07.007>

Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 16, Issue 2, pp. 1193–1226). Center for Environmental and Energy Research and Studies. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>

Yatagai, T., Ohkawa, Y., Kubo, D., & Kawase, Y. (2017). Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with a gas-diffusion electrode: Linkages with electro-chemical generation of hydrogen peroxide and iron redox cycle. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 52(1), 74–83. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1229935>

Zhang, H., Zhang, J., Zhang, C., Liu, F., & Zhang, D. (2009). Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(3), 325–330.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.09.005>