



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

**DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES DIHIDROXIBENCENOS  
MEDIANTE TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS, BIOLÓGICOS Y  
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

**PRESENTA:  
ALCARAZ TORRES PATSY BERENICE  
SANTILLÁN MOLINA YARELI**

**ASESOR: Dra. FRANCISCA ALICIA RODRÍGUEZ PÉREZ**

**CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2022.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO**  
Jefa del Departamento de Titulación  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Degradación de los contaminantes dihidroxibencenos mediante tratamientos fisicoquímicos, biológicos y procesos de oxidación avanzada.**

Que presenta la pasante: **Patsy Berenice Alcaraz Torres**  
Con número de cuenta: **416060610** para obtener el título de: **Licenciada en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Febrero de 2022.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	M.F.Q. Graciela Martínez Cruz	
<b>VOCAL</b>	Q. María Alejandra Rodríguez Pozos	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dr. Alejandro Solano Peralta	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Q. Edna Berenice Zuñiga Zarza	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional  
MCVB/cga\*



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO  
Jefa del Departamento de Titulación  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Degradación de los contaminantes dihidroxibencenos mediante tratamientos fisicoquímicos, biológicos y procesos de oxidación avanzada.**

Que presenta la pasante: **Yareli Santillán Molina**

Con número de cuenta: **416116494** para obtener el título de: **Licenciada en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Febrero de 2022.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	M.F.Q. Graciela Martínez Cruz	
<b>VOCAL</b>	Q. María Alejandra Rodríguez Pozos	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dr. Alejandro Solano Peralta	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Q. Edna Berenice Zúñiga Zarza	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

MCVB/cga\*

## AGRADECIMIENTOS

**A mis padres Juan y Norma**, quienes con tanto amor, sacrificio y esfuerzo me dieron educación y formación, quienes dieron todo por mí sin rendirse en momentos cruciales como la enfermedad, son el pilar principal de mi vida, agradezco a dios por dárme los como padres, por ustedes soy lo que soy el día de hoy.

**A mis hermanos**, por estar para mí en los días difíciles con su apoyo y paciencia, gracias **Mario** por ser de ayuda durante mi formación profesional, por ser un ejemplo a seguir y por tus consejos de vida, gracias **Reyna**, por ser esa amiga incondicional, que me motivaba a seguir creciendo.

**A la UNAM**, a la máxima casa de estudios por abrirme sus puertas en la **FESC** campo 1 y a la cual agradezco la oportunidad de desarrollar mi formación académica y profesional dentro de sus aulas, en donde también conocí grandes profesores y amigos.

**A mis amigos**, a los que están y a los que se quedaron en el camino, gracias por todos los momentos donde compartí penas y alegrías, gracias por hacer que esta etapa fuera una de las mejores de mi vida, gracias **Alejandra** y **Patsy** por brindarme su amistad durante todo este camino, gracias por estar siempre, especialmente por estar en esta última etapa alentándonos mutuamente a seguir adelante y no rendirnos.

**A mis profesores de toda la vida**, a los que formaron parte importante para mi formación académica, gracias fueron importantes para formar mi camino hasta aquí.

**A la asesora Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez**, por su apoyo durante el primer día y por siempre estar ahí motivándonos a seguir adelante incluso durante la pandemia.

**Yareli Santillán Molina**

## **Agradecimientos**

**A mi mamá y a Santi**, todo lo que hago es por y para ustedes, son mi mayor inspiración y por ustedes trato de ser una mejor persona, sin su amor y su cariño yo no habría llegado hasta donde estoy.

**A mis tíos** por estar a mi lado durante estos años a pesar de la distancia, por sus palabras de aliento; **a mis primos**, por considerarme como un ejemplo y por dejarme ayudarles en lo que puedo, los considero mis hermanos.

**A mi asesora, la Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez**, por su paciencia, sus enseñanzas, todas las pláticas, consejos profesionales y por siempre despejar todas mis dudas.

**A Alejandra y Yareli**, por vivir esta etapa a mi lado, por sufrir conmigo durante todo el proceso de titulación, por apoyarme anímicamente, por todas las risas y por no dejar que renunciara.

**A las personas que por alguna razón ya no están a mi lado**, por haber dejado una marca en mí y muchas enseñanzas para el resto de mi vida. Físicamente tal vez ya no están, pero siempre estarán en mi corazón.

**A la UNAM**, por haberme dejado estar entre sus pasillos, por todas las personas (amigos y profesores) que conocí en el camino, por todos los conocimientos, pero sobre todo por dejarme vivir la etapa más maravillosa de mi vida.

**Patsy Berenice Alcaraz Torres**

## **Agradecimiento**

Se agradece al Programa Interno de Apoyo para Proyectos de Investigación PIAP12045.

## INDICE

ÍNDICE DE TABLAS .....	7
ÍNDICE DE FIGURAS .....	8
Glosario .....	13
Resumen .....	15
Introducción.....	17
Objetivo general.....	19
Objetivos particulares .....	19
CAPÍTULO I Principales industrias contaminantes del agua. ....	20
1.1. Industria láctea .....	21
1.2. Industria cervecera.....	22
1.3. Industria minera.....	23
1.4. Industria textil.....	25
1.5. Industria agroquímica .....	26
1.6. Industria cosmética.....	29
1.7. Industria farmacéutica.....	31
CAPÍTULO II. Características principales de los contaminantes emergentes de los dihidroxibencenos .....	34
2.1. Catecol.....	35
2.2. Resorcinol .....	36
2.3. Hidroquinona .....	38
2.4. Benzoquinona .....	40
CAPÍTULO III Efecto nocivos de los DHB´S en el medio ambiente y al cuerpo humano.....	42
3.1. Principales compuestos para la síntesis de los dihidroxicompuestos, fenol y benceno .....	43
3.2. Daño ambiental de los dihidroxibencenos.....	44
3.3. Daño a la salud humana.....	46
CAPÍTULO IV Tipos de tratamientos para aguas contaminadas con dihidroxibencenos.....	51
4.1. Tratamientos fisicoquímicos .....	52
4.2. Tratamientos biológicos.....	57
4.3. Procesos de oxidación avanzada .....	63
4.3.1. Tratamiento fotocatalítico .....	64
4.3.2. Tratamiento por reacción tipo Fenton.....	78
4.3.3. Tratamientos fotoquímicos .....	89
4.3.4. Tratamientos electroquímicos.....	97
Conclusiones.....	104
Referencias .....	106

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Características de las aguas residuales de industrias lácteas modificada de (Pereda, J., 1991).	22
<b>Tabla 1.2.</b> Origen de los residuos y composición de los efluentes en la producción de la cerveza (Castro, F. M., 2003).	23
Tabla 1.3. Algunos contaminantes generados en la industria minera. Tomado de (Castro, Soto, G., 2013).	24
Tabla 1.4. efecto del efluente de la industria textil sobre la calidad de un cuerpo de agua. Tomado de (Cortázar Martínez, A., 2014)	26
<b>Tabla 1.5.</b> Clasificación de los plaguicidas por su peligrosidad (World Health Organization & International Programme on Chemical Safety, 2010).	28
<b>Tabla 2.0.</b> Propiedades físicas y químicas del catecol (National Center for Biotechnology Information, 2021).	35
<b>Tabla 2.1.</b> Presión de vapor del resorcinol a diferentes temperaturas, tomada de (Durairaj, R. B., 2005).	37
<b>Tabla 2.3.</b> Propiedades físicas y químicas de la Hidroquinona (National Center for Biotechnology Information, 2021).	39
<b>Tabla – 2.4.</b> Propiedades físicas de la benzoquinona (National Center for Biotechnology Information, 2021).	41
<b>Tabla 3.0.</b> Niveles tóxicos de los diferentes dihidroxibencenos (Portillo, D. A., 2013).	45
<b>Tabla 3.1.</b> Niveles tóxicos de CMTA y CPE para dihidroxibencenos (Portillo, D. A., 2013).	46
<b>Tabla 4.0.</b> Tasa de degradación de compuestos fenólicos sobre fotocatalizadores de Au-ZnO, ZnO y TiO <sub>2</sub> tomado de (Murcia, J. J., 2020).	68
<b>Tabla 4.1.</b> Efecto de la cantidad de fotocatalizador sobre la eficiencia de la degradación fotocatalítica [resorcinol] = 100 ppm; DQO inicial = 170.72 ppm; pH inicial = 6.8; Intensidad de luz solar = $1.7 \times 10^{-7}$ Einstein s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009)	70
<b>Tabla 4.2.</b> Efecto del pH inicial sobre la eficiencia de PCD ([resorcinol] = 100 ppm; DQO inicial = 170.72 ppm; [ZnO] = 250 mg/100 mL; intensidad de la luz solar = $1.7 \times 10^{-7}$ Einstein s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).	73
<b>Tabla 4.3.</b> Degradación catalítica del catecol sobre el catalizador CeO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> (Gogoi. A., 2017).	81
<b>Tabla 4.4.</b> Descripción de las aguas residuales reales (WW) adicionadas con hidroquinona (100 mg/L) antes y después de la aplicación del proceso Fenton en el BCR. Editada de (Lima, V., 2018).	87
<b>Tabla 4.5.</b> Resultados de la degradación fotoquímica del fenol. Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001).	90

**Tabla 4.6.** Intermediarios aromáticos y ácidos carboxílicos identificados durante la degradación del catecol por el proceso Fenton. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).....96

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.0.</b> Gráfica de producción de plaguicidas en México, tomada de (CEDRRSA, 2020). .....	29
<b>Figura 1.1.</b> Principales rutas de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales y al medio ambiente. Editado de (Quesada, I., 2009). .....	32
<b>Figura 2.0.</b> Estructura química del catecol (editado por el autor). .....	35
<b>Figura – 2.2.</b> Tautomería ceto-enol del resorcinol. Modificado de (Durairaj, R. B., 2005). .....	38
<b>Figura 2.3.</b> Estructura química de la Hidroquinona (editado por el autor). .....	39
<b>Figura 2. 4.</b> Oxidación de la Hidroquinona, modificado de (Scarpetta, L., 2015). .....	39
<b>Figura 2.5.</b> Estructura química de la benzoquinona (elaborado por el autor). .....	40
<b>Figura 3.0.</b> Ejemplos ilustrativos de algunas afecciones al ser humano causadas debido al catecol, a) Dermatitis (AskMayoExpert, 2014), b) Convulsión (Maragal, J., 2021). .....	47
<b>Figura 3.1.</b> Ictericia en adultos, tomada de (Tholey, D., 2020). .....	48
<b>Figura 3.2.</b> Fotografía de Vitiligo, tomada de (Pimentel, C., 2002). .....	49
<b>Figura 3.3.</b> Ejemplo de afecciones causadas por la benzoquinona, a) Fotografía de necrosis cutánea, tomada de (Bordils, A., 2010), b) Eritema (Valdeolivas, N., 2021), c) Pápula (De la Torre, L. M., 2021), d) Enfermedad de Parkinson (Junquera, I., 2021). .....	50
<b>Figura 4.0.</b> Comparación de diferentes modelos de isotermas para la adsorción de catecol sobre carbón activado, a una temperatura de $29.9 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} = 7.1$ . Tomado de (Kumar, A., 2003). .....	53
<b>Figura 4.1.</b> Comparación de diferentes modelos de isotermas para la adsorción de resorcinol sobre carbón activado, temperatura a $29.9 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7.1$ . de (Kumar, A., 2003). .....	54
<b>Figura 4.2.</b> Curva de decaimiento de la concentración para la adsorción de catecol en carbón activado (5 mg/L de carbón activado, temperatura $29.9 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7.1$ ) Tomado de (Kumar, A., 2003). .....	56
<b>Figura 4.3.</b> Curva de decaimiento de la concentración para la adsorción de Resorcinol en carbón activado (5 mg/L de carbón activado, temperatura $29.9 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7.1$ ) Tomado de (Kumar, A., 2003). .....	56
<b>Figura 4.4.</b> Efecto de la dosis de adsorbente en la adsorción de hidroquinona por el carbón activado granulado, obtenida de (Suresh, S., 2011). .....	57

<b>Figura 4.5.</b> Las dos vías alternativas conocidas para la degradación aeróbica para el catecol, modificada de (Zhao, J., 2017).	58
<b>Figura 4.6.</b> Posible vía metabólica reconstruida de la degradación anaeróbica del catecol hacia el ciclo del ácido tricarboxílico (TCA), tomada de (Zheng, X., 2019).	59
<b>Figura 4.7.</b> Vía propuesta para el catabolismo anaeróbico del resorcinol en <i>Azoarcus anaerobius</i> , donde RhLS: putativa resorcinol hidroxilasa; BtdhLS: putativa HHQ deshidrogenasa, BqdhLSM: putativo complejo enzimático implicado en la escisión del anillo de HBQ, tomada de (Darley, P. I., 2007).	60
<b>Figura 4.8.</b> Vía de degradación del resorcinol de la cepa KN245 de <i>Clostridium</i> , tomada de (Schink, 2000).	60
<b>Figura 4.9.</b> Secuencia metabólica para el catabolismo del resorcinol utilizada por <i>Pseudomonas putida</i> , tomada de (Chapman, P. J., 1976).	61
<b>Figura 4.10.</b> Curvas espectrofotométricas del resorcinol antes y después de la degradación por <i>Pseudomonas sp.</i> , tomada de (Hajizadeh, 2016).	62
<b>Figura 4.11.</b> Vía anaerobia de la metabolización de la hidroquinona, modificada de (Enguita, F. J., 2013).	62
<b>Figura 4.12.</b> Dos vías de la biodegradación de la hidroquinona bajo condiciones aerobias, modificada de (Enguita, J. F., 2013).	63
<b>Figura 4.13.</b> Clasificación de los procesos de oxidación avanzada. Editado de (Emili, E., Pemu, B., 2014).	64
<b>Figura 4.14.</b> Ensayo de fotólisis para fenol y los dihidroxibencenos catecol e hidroquinona bajo luz UV-Visible. Tomado de (Murcia, J. J., 2020).	65
<b>Figura 4.15.</b> Señales de HPLC identificadas para fotodegradación de fenol sobre ZnO. (1) Catecol; (2) Hidroquinona; (3) Otro intermediario y (4) fenol. Tomado de (Murcia, J. J., 2020).	66
<b>Figura 4.16.</b> Evolución de la concentración de catecol después de la reacción fotocatalítica utilizando ZnO y los materiales modificados (Au-ZnO). Tomado de (Murcia, J. J., 2020).	67
<b>Figura 4.17.</b> Evolución de la concentración de hidroquinona después de la reacción fotocatalítica utilizando ZnO y los materiales modificados (Au-ZnO). Tomado de (Murcia, J. J., 2020).	67
<b>Figura 4.18.</b> Efecto del aumento de fotocatalizador sobre la eficacia de degradación fotocatalítica [resorcinol] = 100 ppm; DQO inicial = 170.72 ppm; pH inicial = 6.8; Intensidad de luz solar = $1.7 \times 10^{-7}$ Einstein $s^{-1} cm^{-2}$ . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).	69
<b>Figura 4.19.</b> Efecto de la concentración de resorcinol sobre la eficacia de degradación fotocatalítica [ZnO] = 250 mg/ 100 mL; pH = 6-7; Intensidad de luz solar = $1.7 \times 10^{-7}$ Einstein $s^{-1} cm^{-2}$ . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).	72
<b>Figura 4.20.</b> Efecto del pH inicial sobre la eficacia de degradación fotocatalítica [resorcinol] = 100 ppm; DQO inicial= 170.72 ppm; [ZnO] 250mg/100mL; Intensidad de luz solar = $1.7 \times 10^{-7}$ Einstein $s^{-1} cm^{-2}$ . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).	74
<b>Figura 4.21.</b> Mecanismo de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica con radiación solar de resorcinol con ZnO. Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).	74

<b>Figura 4.22.</b> Efecto de la concentración de 1,4-Benzoquinona en la eficiencia de degradación, (▲) 100 mg/L, (●) 150 mg/L, (◆) 200 mg/L, (○) 250 mg/L, condición inicial: [ZnO]= 1 g/L, pH= 7.55 y 25°C. Tomado de (Abdollahi, Y., 2012).	75
<b>Figura 4.23.</b> Efecto de la concentración de fotocatalizador en la degradación de 1,4-Benzoquinona a 25°C. [benzoquinona]= 100mg/L, pH <sub>inicial</sub> = 7.55, (◆) 0.5 g/L, (■) 1 g/L, (▲) 2 g/L, (○) 3 g/L, (●) 4 g/L. Tomado de (Abdollahi, Y., 2012).	76
<b>Figura 4.24.</b> Efecto del pH en la fotodegradación de 1,4-Benzoquinona a temperatura ambiente, [BQ]= 100 mg/L, [fotocatalizador] 2= 1g/L, tiempo de irradiación 60 min (Abdollahi, Y., 2012).	77
<b>Figura 4.25.</b> Evolución temporal de COT y CIT durante la fotodegradación de 1,4-Benzoquinona, (◆) COT (○) CIT. Condiciones iniciales: [BQ]= 100 mg/L, [ZnO]= 1g/L y pH= 7.55. Tomada de (Abdollahi, Y., 2012).	78
<b>Figura 4.26.</b> Degradación de fenol por diferentes procesos Fenton (condiciones: fenol = 212 mM, pH = 3.0 (Kavitha, V., 2003).	80
<b>Figura 4.27</b> Formación de Fe <sup>2+</sup> a partir de la reducción de Fe <sup>3+</sup> por los intermediarios: [4-clorocatecol, catecol, hidroquinona] = 5 mg/L, [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>i</sub> = 5.6mg/L, pH= 3, T= 25°C (Du, Y., Zhou, M., Lei, L., 2006).	80
<b>Figura 4.28.</b> Formación de intermediarios del fenol durante el proceso de degradación. [fenol]=1.0 mM, [Fe <sup>3+</sup> ]=0.125 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=2.50 mM, pH=3.0, T=25°C (Du, Y., Zhou, M., Lei, L., 2006).	81
<b>Figura 4.29.</b> Comparativa de degradación de catecol por CeO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> (Gogoi. A., 2017).	82
<b>Figura 4.30.</b> Espectro UV-vis muestra la degradación de catecol a λ <sub>max</sub> = 276 nm por Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 30 mM, [catecol]= 10 mM, catalizador = 50 mg pH = 2.4. Tomado de (Gogoi. A., 2017).	83
<b>Figura 4.31.</b> Efecto del pH en la degradación de catecol por Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 30 mM, [catecol]= 10 mM, catalizador = 50 mg a temperatura ambiente. Tomado de (Gogoi. A., 2017).	83
<b>Figura 4.32.</b> Esquema de reacción propuesto para la degradación de catecol, mediante reacción tipo Fenton. Editado de (Gogoi. A., 2017).	84
<b>Figura 4.33.</b> Degradación de contaminantes fenólicos (fenol, orto-clorofenol y resorcinol) por reacción Fenton (0.02g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNTs, 9.5 mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 80°C (Liao, Q., Sun, J., Gao, L., 2009).	85
<b>Figura 4.34.</b> Diagrama de montaje experimental del reactor de columna de burbujas (Lima, V., 2018).	86
<b>Figura 4.35.</b> Comparación de la eliminación de COT (carbono orgánico total) en agua destilada (solución HQ) y en aguas residuales adicionadas con HQ. [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg/L; [Fe <sup>2+</sup> ]= 45 mg/L; pH= 3; Q <sub>aire</sub> = 2.5 mL/min; T=24°C, V= 5 L (Lima, V., 2018).	88
<b>Figura 4.36.</b> Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de hidroquinona por el proceso Fenton. Editado de (Lima, V., 2018).	88

- Figura 4.37.** Degradación fotoquímica de una solución acuosa de fenol. Progreso de degradación en términos de concentración de fenol y COT. (x) [fenol]<sub>i</sub> = 460 mg/dm<sup>3</sup>, (▲) [Fenol] = 388 mg/dm<sup>3</sup>, (■) [Fenol] = 232 mg/dm<sup>3</sup>, (◆) [Fenol] = 112 mg/dm<sup>3</sup>, ---x--- [COT]<sub>i</sub> = 460 mg/dm<sup>3</sup>, ---▲--- [COT] = 388 mg/dm<sup>3</sup>, ---■--- [COT] = 232 mg/dm<sup>3</sup>, ---◆--- [COT]<sub>i</sub> = 112 mg/dm<sup>3</sup>. Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001).....89
- Figura 4.38.** Concentración de los intermediarios por degradación fotoquímica, [fenol] = 460 mg/L. (X) Benzoquinona, (▲) = Pirocatecol, (■) Resorcinol, (◆) Hidroquinona. Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001).....90
- Figura 4.39.** Degradación fotoquímica de fenol en presencia de aniones (concentración de fenol y TOC): (\*), 0.1M NaHCO<sub>3</sub> (conc de fenol); (X) 0.1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (conc de fenol); (▲), 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc fenol); (■), 0.1M NaCl (conc fenol); (◆), sin aniones (fenol conc); --\*--, 0.1M NaHCO<sub>3</sub> (TOC conc); --x--, 0.1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (TOC conc); --▲--, 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (TOC conc); ---■---, 0.1M NaCl (TOC conc); ---◆---, sin aniones (TOC conc). Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001). .....91
- Figura 4.40.** Cambio de la eliminación de COT a diferentes pH's con 200 mL de catecol a 1.44 mM después de 60 min de tratamiento Fenton utilizando 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y 7.09 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 25°C. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).....92
- Figura 4.41.** Influencia de la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la reducción de COT en función del tiempo para la degradación de Fenton de 200 mL de catecol 1.44 mM con Fe<sup>2+</sup> 0.1 mM a pH 3 y 25°C. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>: (■) 2.36 mM, (◇) 4.72 mM, (●) 7.09 mM, (△) 9.45 mM y (▼) 11.81 mM. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).....93
- Figura 4.42.** Efecto de la concentración inicial de Fe<sup>2+</sup> sobre la desintegración del COT en función del tiempo para 200 mL de catecol 1.44 mM tratados con reactivo de Fenton con [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 7.09 mM a pH = 3 y 25°C. (○) sin Fe<sup>2+</sup>, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>: (□) 0.05 mM, (●) 0.1 mM, (■) 0.2 mM, (◆) 0.25 mM y (▲) 0.3 mM. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).....94
- Figura 4.43.** Decaimiento de la concentración de catecol con el tiempo para el tratamiento Fenton de 200 mL de solución con 0.2 mM de Fe<sup>2+</sup> y 7.09 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH de 3 y 25°C. [catecol]<sub>0</sub>: (▼) 0.69 mM, (●) 1.38 mM y (■) 2.78 mM. Tomado de (M'hemdi, A., 2012). .95
- Figura 4.44.** Eliminación de COT en función del tiempo para la degradación de 200 mL de catecol 0.69 mM con 0.2 mM de Fe<sup>2+</sup> y 7.09 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH de 3 y a 25°C. Método: (▼) Fenton y (●) foto-Fenton. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).....96
- Figura 4.45.** Evolución temporal de los ácidos carboxílicos de cadena corta: (●) oxálico, (■) fórmico, (▲) maleico y (◆) malónico detectados durante los tratamientos a) Fenton y b) foto-Fenton durante la degradación de catecol en las condiciones de la figura anterior. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).....97
- Figura 4.46.** Comparación entre Blue-TNA y BDD. (a) Tasa de eliminación de fenol, (b) Tasa de eliminación de DQO, (c) Tasa de eliminación de COT. Tomado de (Cai J., 2019).....99
- Figura 4.47.** Intermediarios en (a) sistema blue-TNA, (b) sistema BDD; ácidos orgánicos en (c) sistema blue-TNA (d) sistema BDD, condiciones: [fenol] = 10 mg/L, densidad de corriente = 2.5 mA/cm<sup>2</sup>, pH = 5, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.1M. Tomado de (Cai J., 2019)..... 100
- Figura 4.48.** Mecanismo de blue-TNA en electrolito de sulfato. Tomado de (Cai J., 2019). ..... 101

**Figura 4.49.** Ilustración esquemática de la celda galvánica, sistema de electrólisis de aguas residuales. 1) Bomba peristáltica Gilson Minipuls 3, 2) Cátodos de cobre, 3) aleación de Al o ánodo de sacrificio de Fe, 4) conexiones eléctricas. Tomado de (Pierozynski, B., 2018)... 101

**Figura 4.50.** Eficiencia de remoción de resorcinol de aguas residuales preparadas sintéticamente ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mediante el empleo de aleación de Cu/Al y pares galvánicos de Cu/Fe, con las siguientes condiciones: 1) [resorcinol]=  $1 \times 10^{-4}$  M,  $k= 5$  mS/cm, pH= 7; 2) [resorcinol]=  $1 \times 10^{-4}$  M,  $k= 10$  mS/cm, pH= 7; 3) [resorcinol]=  $1 \times 10^{-3}$  M,  $k= 5$  mS/cm, pH= 7. Tomado de (Pierozynski, B., 2018). ..... 102

**Figura 4.51.** Ruta tentativa para la electrodegradación de fenol y resorcinol. Tomado de (Pierozynski, B., 2018)..... 103

## Glosario

### ➤ Sustancias potencialmente contaminantes.

**Ácidos y bases:** Se utilizan como disolventes acuosos, medios de reacción y extracción, etcétera.

**Cianuros:** Generalmente se utilizan como catalizadores y reactivos en síntesis química.

**Compuestos de nitrógeno-fósforo:** por lo general son parte del proceso de fermentación como nutrientes.

**Compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos:** Son utilizados como medio de reacción, disolventes de extracción de principio activo y en la etapa de aislamiento y purificación de productos finales e intermedios. Estos son alcanos, alcoholes, cetonas, ésteres y toluenos.

**Compuestos organometálicos:** Se usan como reactivos en procesos de síntesis química (*Alvariño, C., 2006*).

**Dihidroxibencenos:** Los Dihidroxibencenos (DHB) son un grupo de compuestos químico orgánicos en donde se sustituyen dos grupos hidroxilos en un anillo de benceno. Estos tienen 3 isómeros, Bencenodiol (ortosómero), 1,3-bencenodiol (metaisómero) y 1,4-Bencenodiol (paraisómero), mejor conocidos como catecol, resorcinol e hidroquinona, respectivamente (*Subramanyam, R., 2013*).

Dentro de la variedad de contaminantes que pueden generar tanto la industria cosmética y farmacéutica se encuentran los cuatro contaminantes objeto de esta investigación (catecol, resorcinol, hidroquinona y benzoquinona).

**Materia orgánica de origen biológico:** En procesos de extracción natural proviene de la materia vegetal o animal de partida. En procesos de fermentación está constituida por biomasa.

**Metales pesados:** dentro de estos podemos encontrar níquel, paladio, manganeso, cromo etc.

**Organohalogenados:** Estos son compuestos de carbono que presentan en su estructura un halógeno, por lo general cloro, el principalmente utilizado es el diclorometano. Se utilizan como disolventes.

## ➤ **Siglas y Abreviaturas**

AMPA: AMINO METILFOSFÓNICO.

BCR: REACTOR DE COLUMNA DE BURBUJA.

BDD: DIAMANTE DOPADO CON BORO.

BLUE – TNA: ÁNODO DE NANOTUBOS DE TIO<sub>2</sub> AZUL.

CIT: CARBONO INORGÁNICO TOTAL.

CMTA: CONCENTRACIÓN MÍNIMA PARA UNA TOXICIDAD AGUDA.

CONAGUA: COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.

COT: CARBONO ORGÁNICO TOTAL.

CPE: CONCENTRACIÓN PERMISIBLE ESTIMADA.

DBO: DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO.

DHB: DIHIDROXIBENCENOS.

DQO: DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO.

DTT: DICLORO DIFENIL TRICOLOROETANO.

EPA: PROTECCIÓN AMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS.

HPLC: CROMATOGRFÍA LÍQUIDA DE ALTO RENDIMIENTO.

IARC: CENTRO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIONES SOBRE EL CÁNCER.

ICA: ÍNDICE DE LA CALIDAD DEL AGUA.

OC: ORGANOCOLORADOS.

OF: ORGANOFOSFORADOS.

OMS: ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD.

POA: PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

RAE: REAL ACADEMIA ESPAÑOLA.

SEMARNAT: SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSO NATURALES.

WW: AGUAS RESIDUALES.

## Resumen

No se tiene una regulación específica en el tratamiento de contaminantes emergentes los cuales son en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (Becerril, J. 2009). La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas (Barceló, D., 2008), lo cual resulta ser un severo problema para el medio ambiente y el ser humano, ya que estos tienen efectos nocivos que varían dependiendo de cada compuesto y su concentración. Sabiendo lo anterior resulta de suma importancia dar más atención a esta clase de compuestos debido a que muchas veces tanto por industrias como por uso doméstico son descargados en los cuerpos de agua sin un debido tratamiento.

Dentro de la variedad de contaminantes emergentes, se encuentra el grupo de los dihidroxibencenos el cual está compuesto por catecol, resorcinol, hidroquinona y benzoquinona. En este trabajo se presenta información recopilada acerca de estos dihidroxicompuestos correspondiente a los últimos 45 años. Esta tesis se encuentra dividida en 4 capítulos, cada uno aborda información importante para conocer más acerca de estos compuestos y los diferentes tratamientos fisicoquímicos (coagulación-floculación), biológicos (bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas) y procesos de oxidación avanzada (fotocatalíticos, por reacción tipo Fenton, fotoquímicos y electroquímicos) informados en la literatura.

En el capítulo I se habla sobre los contaminantes que se pueden presentar en las diferentes industrias tales como la láctea, minera, cervecera entre otras, se comienza a abordar el tema desde una perspectiva general en cuanto a la presencia de los contaminantes en ciertas industrias y con esto dejar demostrado lo importante que es poner énfasis en el tema de los contaminantes emergentes. En cuanto a los dihidroxibencenos, éstos en particular también son usados en una amplia variedad de industrias, tales como la cosmética, agroquímica, textil, farmacéutica, entre otras. Para comprender mejor su aplicación y uso de los dihidroxibencenos, en el capítulo II

se presentan las características principales de estos dihidroxibencenos en estudio, tales como, su estructura química, sus principales propiedades físicas y químicas y sus diversos usos industriales, a fin de profundizar en la importancia de estos compuestos.

En el capítulo III se presenta el impacto ambiental y los efectos a la salud que ocasiona la presencia de estos contaminantes en el ambiente, tales como la enfermedad de Parkinson, eritemas, vitíligo y la muerte de diversas especies acuáticas.

Finalmente, como cada contaminante puede presentar diversas afecciones o daños tanto a la salud como al medio ambiente, algunas en común con los otros 3, sin embargo, el poco interés o desinformación de sus efectos nocivos ha permitido su descarga sin un tratamiento adecuado previo de los residuos industriales con estos contaminantes emergentes (compuestos dihidroxibencénicos), así, en el capítulo IV se presentan diferentes tipos de tratamientos (físicoquímicos, biológicos y por Procesos de Oxidación Avanzada) para ser aplicados. En este punto, dado que los POA abarcan una gran variedad de protocolos o metodologías, en esta tesis sólo se presentan algunos de interés como son los tratamientos tipo Fenton, fotocatalítico, fotoquímico y el electroquímico.

Así, el objetivo de esta tesis es, a través de una investigación exhaustiva, proponer diversos tratamientos para la degradación de diversos dihidroxibencenos como catecol, hidroquinona y resorcinol con la finalidad de contribuir en el manejo de aguas contaminadas con estos denominados contaminantes emergentes.

## Introducción

El agua es un recurso de amplio uso por varios tipos de industrias, la cual al ser desechada va contaminada con otros productos o sustancias químicas no deseadas, estas en muchas ocasiones no se les aplica un tratamiento previo o el tratamiento aplicado no es suficiente para eliminar completamente los contaminantes presentes.

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, dos millones de toneladas de aguas residuales junto con residuos industriales se descargan diariamente en los cuerpos de agua; de hecho, se calcula que actualmente se producen y desechan, 1 500 km<sup>3</sup> de aguas residuales, un volumen seis veces mayor que el volumen total de todos los ríos presentes en nuestro planeta (*Fondo para la comunicación y la Educación Ambiental A.C, 2020*).

La calidad del agua de un cuerpo de agua depende de múltiples factores, entre los que destacan la calidad y cantidad de las descargas de agua provenientes de actividades domésticas, agropecuarias o industriales, así como la mala disposición de los residuos sólidos contenidos en ella. Estos contaminantes sólidos y disueltos en las descargas de agua dañan tanto al ecosistema como a la salud humana, entre estos contaminantes se encuentra un tipo en específico, llamados contaminantes emergentes, los cuales no están regulados y por lo tanto se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales aparte de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada (SEMARNAT, 2014).

Es importante conocer el estándar de calidad del agua, en general la calidad del agua va a depender del uso que se le piensa dar al líquido. Para evaluar la calidad del agua en México se utiliza el Índice de Calidad del Agua (ICA) que se basa en parámetros permisibles establecidos los cuales se muestran en la tabla 1.0 (SEMARNAT, 2020).

Tabla 1.0 Parámetros del ICA. Tomado de (SEMARNAT, 2020).

Parámetro	Peso (Wi)	Parámetro	Peso (Wi)
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	5.0	Nitrógeno en nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> )	2.0
Oxígeno disuelto	5.0	Alcalinidad	1.0
Coliformes fecales	4.0	Color	1.0
Coliformes totales	3.0	Dureza total	1.0
Sustancias activas al azul de metileno (Detergentes)	3.0	Potencial de Hidrógeno (pH)	1.0
Conductividad eléctrica	2.0	Sólidos suspendidos	1.0
Fosfatos totales (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> )	2.0	Cloruros (Cl <sup>-1</sup> )	0.5
Grasas y aceites	2.0	Sólidos disueltos	0.5
Nitrógeno amoniacal (NH <sub>3</sub> )	2.0	Turbiedad	0.5

Las descargas negligentes de las industrias, junto a la falta de sistemas de depuración, ocasionan la contaminación a la naturaleza. Por otra parte, la agricultura y el uso de pesticidas generan mayores problemas de contaminación, debido a la alta demanda de cultivos y la poca preocupación por cumplir normas locales (Salvador G. I., 2017). Algunas de estas normas son:

- **NOM-007-STPS-2000:** Actividades Agrícolas-Instalaciones, Maquinaria, Equipo y Herramientas-Condicionales de Seguridad.
- **NOM-082-SAG-FITO/SSA1-2017:** Límites Máximos de Residuos. Lineamientos Técnicos y Procedimiento de Autorización y Revisión.
- **PROY-NOM-000-SAG-FITO/SSA-2014:** Límites Máximos de Residuos. Lineamientos Técnicos y Procedimiento de Autorización y Revisión.
- **NOM-022-SAG/FITO-2016:** Especificaciones, criterios y procedimientos fitosanitarios para las personas físicas o morales que presten servicios de tratamientos fitosanitarios.

Existen diversos para degradar contaminantes orgánicos tales como tratamientos biológicos, electroquímicos, fisicoquímicos y fotoquímicos que juegan un papel muy importante para el cuidado del medio ambiente, teniendo como función degradar los contaminantes y así contribuir a la preservación y cuidado del medio ambiente.

## **Objetivo general**

Llevar a cabo una investigación exhaustiva de los diversos tratamientos para la degradación de los dihidroxibencenos: catecol, hidroquinona y resorcinol con la finalidad de contribuir con información sobre distintos manejos de aguas contaminadas con estos contaminantes emergentes.

## **Objetivos particulares**

- Exponer los diversos compuestos dihidroxibencénicos (contaminantes emergentes) que se presentan en las industrias láctea, cervecera, minera, textil, agroquímica, cosmética y farmacéutica
- Identificar las diferentes propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de los contaminantes emergentes: catecol, hidroquinona, resorcinol y sus derivados.
- Describir el impacto ambiental y a la salud de los dihidroxibencenos.
- Analizar e informar los distintos tratamientos fisicoquímicos, biológicos, electroquímicos y fotoquímicos que ayudan a la degradación del catecol, hidroquinona y resorcinol presentes en aguas contaminadas.

## **CAPÍTULO I Principales industrias contaminantes del agua.**

El agua que es destinada para el uso doméstico, industrial y agrícola es tomada de acuíferos en algunas partes como en la ciudad de México, es de suma importancia conocer las fuentes de contaminación que pueden afectar este recurso (Soto, G., 2000). En este capítulo se presenta información recaba sobre los principales contaminantes en algunas industrias.

### **1.1. Industria láctea**

La industria láctea al igual que muchas otras industrias alimentarias utiliza una gran cantidad de agua tanto para la producción como materia prima. Algunos de los procesos en los que se ocupa el agua son como disolvente en extracciones, soporte de reacciones, agente de limpieza, fluido térmico o vehículo de reactivos, debido a esto el agua pierde calidad y se contamina con diferentes sustancias ocasionando que el cauce fluvial receptor se contamine orgánicamente (*García, J., 1996*).

Las aguas residuales de esta industria provienen de la elaboración de diferentes tipos de leche natural, leche preparada, mantequilla y suero, así como del proceso de la pasteurización, de circuitos de calefacción y de otros productos como bases, ácidos y aditivos. Su composición está conformada principalmente por sales, proteínas solubles e insolubles, grasas e hidratos de carbono (*García, J., 1996*). A continuación, en la tabla 1.1. se muestran las características de las aguas residuales de industrias lácteas.

**Tabla 1.1.** Características de las aguas residuales de industrias lácteas modificada de (Pereda, J., 1991).

Característica	Unidades	Concentración media	Intervalo de concentración
DBO <sub>5</sub>	mg/L	2,300	40-48,000
DQO	mg/L	4,500	80-95,000
DBO <sub>5</sub> /DQO	-----	0.53	0.11-0.90
pH	-----	7.2	4.5-9.4
Sólidos totales	mg/L	2,540	135-85,000
Sólidos suspendidos	mg/L	816	24-4,500
Sólidos volátiles	mg/L	1,093	6-5,360
Sólidos disueltos	mg/L	1,224	25-3,200
Cloro	mg/L	200	48-559
Volumen de agua residual	L/Kg leche procesada	2.5	0.085-7.2

## 1.2. Industria cervecera

La cerveza es una bebida alcohólica hecha con granos germinados de cebada u otros cereales fermentados en agua, y aromatizada con lúpulo (RAE, 2021). La cerveza es considerada una mezcla de alimento y bebida debido a las diferentes formas de elaboración y a los ingredientes utilizados. En su composición se encuentran vitaminas y otras sustancias (Castro, F. M., 2003).

En la producción de la cerveza existe cierta complejidad, por ello la composición química y microbiológica de sus efluentes es muy variada. Generalmente las aguas residuales de esta industria contienen gran cantidad de materiales insolubles, como residuos de malta, lúpulo, levaduras, restos de tierra filtrante, etc.

Estos contaminantes se producen a partir del lavado de equipos como filtro prensa, intercambiadores de calor, estanques de fermentación y maduración, lavado de circuito de filtración, lavado de botellas, barriles, pisos y tubería en general (Castro, F. M., 2003).

Generalmente los efluentes contienen sólidos en suspensión o sólidos sedimentables, que se producen a partir de las impurezas de la materia prima. Estos efluentes tienen

un color y turbidez muy elevada, así como, un pH que varía desde 3.5 a 4.6 hasta valores de 10 a 11 durante el lavado con sosa cáustica. A continuación, en la tabla 1.2 se presenta el origen de los residuos presentes y la composición de los tipos de efluentes en las fases de producción de la cerveza (Castro, F. M., 2003).

**Tabla 1.2.** Origen de los residuos y composición de los efluentes en la producción de la cerveza (Castro, F. M., 2003).

Fase de producción	Origen del residuo	Composición
Cocción	Residuos de mosto y lavado de equipos	Solución acuosa de azúcares, dextrina, proteínas, taninos y resinas.
Fermentación	Lavado de estanques	Alcohol etílico, ácidos, aldehídos, cetonas, ésteres, bacterias.
Maduración	Fondo de los estanques	Líquidos enriquecidos de proteínas y productos derivados de su degradación.

El vertido de aguas residuales se encuentra entre un 65-80 % del total de agua consumida.

La cantidad y características de las aguas residuales dependerá tanto del grado de optimización en el consumo de agua como del tratamiento que se le dé al agua para la eliminación de residuos (Instituto Tecnológico Agroalimentario AINIA, 2021).

### 1.3. Industria minera

La industria de la exploración, extracción y procesamiento de minerales usa excesivas cantidades de agua y energía y, por otro lado, los métodos de extracción y disposición de sus residuos son una fuente de contaminación que afecta a la salud y al medio ambiente. Actualmente la industria minera es una emergencia ambiental en México (Gómez, C., Peláez J., 2020).

El sector minero-metalúrgico en México contribuye con el 8.2% del Producto Interno Bruto (PIB) industrial y el 2.4 por ciento del PIB nacional (secretaría de economía., 2021). es señalada por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) como la principal actividad antropogénica contaminante del agua subterránea por la filtración de metales pesados, filtraciones al subsuelo, derrames y la vertidas a ríos y lagunas (Gómez, C., Peláez J., 2020).

Esta industria utiliza ácidos y bases para el proceso, limpieza y acabado de productos. Por lo general son disoluciones acuosas que contienen ácidos como el ácido clorhídrico y el sulfúrico o bases como el hidróxido de sodio, también contienen protolitos como amoniaco y ácido fosfórico y sus especies aniónicas. Las cantidades empleadas de estas especies son muy variadas y frecuentes, y tienen valores de concentración del 15% en peso, por lo que no pueden ser descargados o utilizados en otros procesos al ser estas disoluciones altamente corrosivas y biocidas (Rodríguez, R., García, Á., 2006).

La minería es la industria que ha cobrado más vidas, en el 2010 la minera MINDFANDERS que operaba de manera ilegal en Chihuahua provoco un derrame de cianuro de sodio. En el 2012 se registró en una mina de Querétaro intoxicación con monóxido de carbono dejando como saldo tres muertos. Así como estos existen diversos casos de daños debido a la industria minera, así mismo, esta industria cuenta con una variedad de contaminantes, en la tabla 1.3. se presentan algunos tipos de contaminantes emitidos por esta industria.

Tabla 1.3. Algunos contaminantes generados en la industria minera. Tomado de (Castro, Soto, G., 2013)

Contaminantes	
1	Sales minerales
2	Sulfatos
3	Nitratos
4	Óxidos
5	Aceites
6	Grasas
7	lubricantes
8	Explosivos
9	Metales pesados

## 1.4. Industria textil

La industria textil es un sector de la industria manufactura dedicada a la producción de hilos, fibras (naturales y sintéticas), telas y otros materiales para obtener productos derivados como la ropa, la vestimenta e incluso zapatos. Esta industria es sumamente contaminante, sin embargo, es de la que se tiene menos conciencia, dentro de ella existe un complejo negocio ya que implica grandes producciones y manejo de materias primas, fabricación de textiles, prendas de vestir, etc. (Brañes, M., et al., 2018).

Esta industria realiza actividades en las cuales se utilizan altas cantidades de agua, energía y sustancias químicas.

Para tomar conciencia del alto consumo de agua en esta industria, se puede mencionar que un par de pantalones de mezclilla (jeans) necesitan mínimo 42 litros de agua para ser teñidos, lavados y acabados. Una vez comprados, en los hogares, se utilizan aproximadamente 21 litros más de agua cada vez que son lavados (Brañes, M., *ídem.* 2018).

Las aguas residuales de la industria textil presentan altas concentraciones de colorantes con toxicidad acuática. Estos residuos tienen una alta DQO por los compuestos orgánicos refractarios ahí presentes y una alta DBO<sub>5</sub> por la materia orgánica biodegradable también ahí contenida (Salas C., 2010) por lo que este tipo de aguas residuales tienen que estar limpias de grasas, aceites, colorantes y otros productos químicos antes de ser descargadas a los cuerpos de agua (Brañes, M., 2018).

Los vertidos industriales producen menos cantidad de aguas residuales que los vertidos urbanos, sin embargo, provocan más daños, ya que a veces se trata de vertidos resistente a la degradación biológica o tóxicos para los microorganismos (Salas C., 2010).

De los residuos generados en la industria textil es importante señalar a cierto tipo de compuestos dihidroxibencenicos: catecol, hidroquinona, y benzoquinona, principal objeto de estudio en este documento, como sustancias químicas de poco control y manejo.

En la industria textil se pueden generar los contaminantes catecol, hidroquinona, y benzoquinona (principal objeto de estudio en este documento) estos son utilizados para la fabricación de colorantes o tintes, en general se calcula 700, 000 toneladas de colorante sintético producido anualmente, y un 50 % de los colorantes termina en las descargas de agua, esto se debe a que tienen una baja capacidad de fijación en las telas. En la tabla 1.4 se observan algunos efectos del efluente sobre la calidad del agua (Cortázar Martínez, A., 2014).

Tabla 1.4. efecto del efluente de la industria textil sobre la calidad de un cuerpo de agua. Tomado de (Cortázar Martínez, A., 2014)

Parámetros	Agua residual proveniente de diferentes procesos de una fábrica textil	Calidad del cuerpo de agua	
		Antes de la descarga del efluente	Después de la descarga del efluente
Color	Azul	claro	Azul cielo
pH	8.4 – 10.0	7.2	7.7
Sólidos Suspendidos (mg/L)	185.0 – 294.0	11.3	67.6
Sólidos Totales (mg/L)	1,500 – 2,470	23.4	298.3
Oxígeno disuelto (mgO <sub>2</sub> /L)	----	8.3	1.3
DBO (mgO <sub>2</sub> /L)	420.0 – 674.0	2.0	98.7
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	843.5 – 1,171	-----	-----

## 1.5. Industria agroquímica

En 1986 la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) definió a los plaguicidas como una sustancia o mezcla de sustancias que ayudan a prevenir, controlar y aniquilar cualquier plaga, tanto las causantes de enfermedades o las que causan daño a los alimentos o a la agricultura (*Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1986*). Sin embargo, ellas también causan daños a la salud.

Los plaguicidas tienen un tiempo promedio de degradación de 5 años. Los principales y más estudiados ejemplos de este tipo son el Dicloro difenil tricoloroetano (DDT), Hexaclorociclohexano (HCH), lindano, clordano, aldrín y dieldrín (*Calva, L., 1998*).

Los plaguicidas pueden clasificarse en función de su empleo (insecticidas, fungicidas, herbicidas o raticidas) o de su familia química (organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretoides, compuestos biperidílicos y sales inorgánicas). De ellos se ahondará en algunos de importancia agrícola.

Tenemos inicialmente los plaguicidas organoclorados (OC) los cuales son compuestos químicos sintéticos los cuales su propiedad más destacada es su alta estabilidad química, muy solubles en grasas e insolubles en agua. Estos insecticidas pueden llegar al ser humano de forma indirecta mediante la cadena alimenticia en productos como la leche o la carne (Zaragoza, A., 2016).

Otro tipo de plaguicidas son los organofosforados (OF) los cuales son un grupo de pesticidas artificiales aplicados para controlar las poblaciones plagas de insectos (Carod, E., 2002).

Los carbamatos (C) son otro grupo de plaguicidas y son compuestos orgánicos derivados del ácido carbámico ( $\text{NH}_2\text{COOH}$ ) y se subdividen principalmente en derivados de ésteres carbamatados (insecticidas), derivados del ácido tiocarbámico (fungicidas) y carbamatos. Éstos son relativamente inestables por lo que tienen una persistencia ambiental de poco tiempo y son selectivos. Se degradan por oxidación y sus metabolitos finales son hidrosolubles. Algunos ejemplos son el carbyl, carbarilo y lannate (Ramírez, J., 2001).

En 2009, la OMS estableció una clasificación actualizada de los plaguicidas, basada en su peligrosidad o grado de toxicidad. En la tabla 1.5. se muestran los criterios recomendados para la clasificación de la propuesta original de la Asamblea Mundial de la Salud ya que la anterior clasificación de 1975 no se muestra porque ya no se utiliza (World Health Organization & International Programme on Chemical Safety, 2010).

**Tabla 1.5.** Clasificación de los plaguicidas por su peligrosidad (World Health Organization & International Programme on Chemical Safety, 2010).

Clase	Toxicidad	LD <sub>50</sub> para ratas (mg/Kg de peso corporal)	
		Oral	Dérmico
Clase IA	Extremadamente peligrosos	<5	<50
Clase IB	Altamente peligrosos	5-50	50-200
Clase II	Moderadamente peligrosos	50-2000	200-2000
Clase III	Ligeramente peligrosos	más de 2000	más de 2000
Clase U	Es poco probable que presente un peligro agudo	5000 o más	

\*LD<sub>50</sub> Dosis letal media

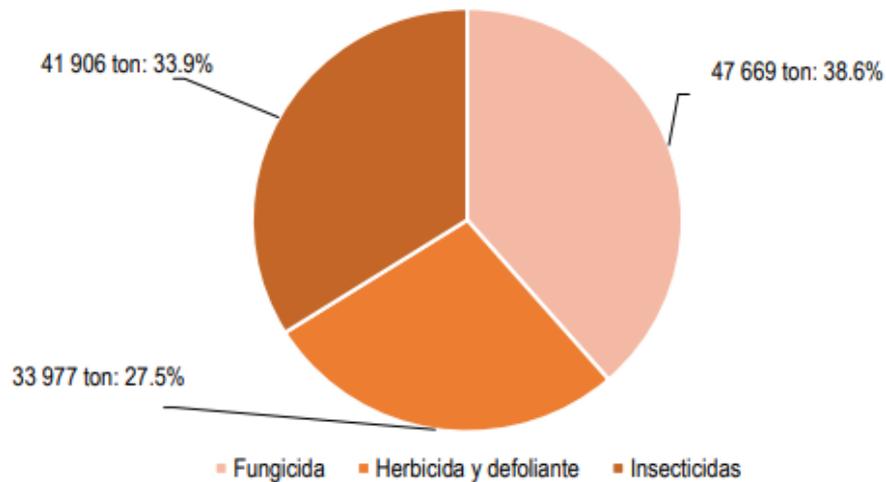
Otro tipo de compuestos de interés agrícola son Los herbicidas los cuales, en México, se encuentran dentro de la clasificación de los plaguicidas, definidos por la Ley General de Salud como “sustancia o mezcla de sustancias que se destina a controlar cualquier plaga, incluidos los vectores que transmiten las enfermedades humanas y de animales, las especies no deseadas que causan perjuicio o que interfieren con la producción agropecuaria y forestal” (CEDRRSA, 2020).

Estas sustancias pueden clasificarse según su modo de acción, naturaleza química, aplicación y por su selectividad (Botello, A.V., 2005).

El glifosato es el herbicida más usado en el mundo, su uso ha aumentado considerablemente en la agricultura. La degradación microbiana produce amino metilfosfónico (AMPA) y se ha comprobado que el AMPA causa problemas en la salud. Otro herbicida importante en la actualidad es el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), usado selectivamente para las hierbas de hoja ancha y no hace daño a los cereales; acelera el metabolismo y el crecimiento (Primo, Y., 2019).

El uso de herbicidas en México ha aumentado considerablemente, en el 2012 el 61.7 % de las Unidades de Producción Agropecuaria (UPA) utilizaron herbicidas y para el 2017 incrementó a 66.9 %. El consumo de plaguicidas en México aumenta constantemente, en 1994 se consumieron 31.1 mil toneladas (20 mil ton de insecticidas y 11.1 mil ton de herbicidas), para el 2015 se utilizaron 55.8 mil toneladas

(28.9 mil ton de insecticidas y 26.9 mil ton de herbicidas) La producción de plaguicidas en 2018 fue de 123.5 mil ton (41.9 mil ton de insecticidas, 47.6 mil ton de fungicidas y 33.9 mil ton de herbicidas) como se muestra en la figura 1.0. (CEDRRSA, 2020).



**Figura 1.0.** Gráfica de producción de plaguicidas en México, tomada de (CEDRRSA, 2020).

## 1.6. Industria cosmética

Esta industria trabaja para crear y mejorar productos para el cuidado personal tales como; jabones, dentífricos perfumes, fragancias, maquillajes, cremas, fungicidas, protectores solares, repelentes entre otros. Los principales insumos son productos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos, grasas animales y algunos minerales. México es el segundo mercado latinoamericano en el sector de la belleza (cosmética y perfumería) por detrás de Brasil y el tercer productor mundial después de Estados Unidos y Brasil. 0.7% aporta la industria cosmética y perfumería al PIB manufacturero del país. Los cosméticos más vendidos en el mercado mexicano en 2018 son los destinados al cuidado de la piel (1,857 mdd), cuidado del cabello (1,855 mdd) y cosméticos de color (1,605 mdd) (Industria del Cuidado Personal y del Hogar, 2020).

Estos productos generan contaminantes emergentes una importante característica a mencionar es que estos productos son utilizados directamente sobre el cuerpo humano, por ello las cantidades que se utilizan no son reguladas, generando que las cantidades que se introducen en el ambiente sean altas.

En nuestro país, la Secretaría de Salud se encarga de la regulación, control y fomento sanitario en lo relativo a productos cosméticos, por medio de la COFEPRIS; es decir, se encarga del control sanitario del proceso, uso, mantenimiento y disposición final de los productos cosméticos (Padilla-Camberos, E., 2015).

La fuente de ingreso de los contaminantes generados por esta industria no es solamente las plantas de tratamiento de aguas residuales, también muchos de estos contaminantes son liberados en aguas continentales, marítimas o se volatilizan al aire (Panchés, M., 2020).

Debido a que los productos de limpieza personal no están regidos por evaluaciones ambientales antes de entrar en el mercado, deja al descubierto que no se encuentra definido el impacto ambiental que estos generan (Reinoso, J. C., Serrano. C. Y., Orellana. D. F., 2017)

Otra problemática que puede causar la industria cosmética al medio ambiente se encuentra en la producción de aceite mineral, este aceite es utilizado para la creación de productos como; tintes donde pueden encontrarse los contaminantes en estudio, cremas de afeitar, bálsamos, cremas hidratantes y especializadas. Durante el proceso para la producción del aceite mineral se generan residuos que posteriormente serán eliminados al lavar los equipos (Barrera, A., 2012).

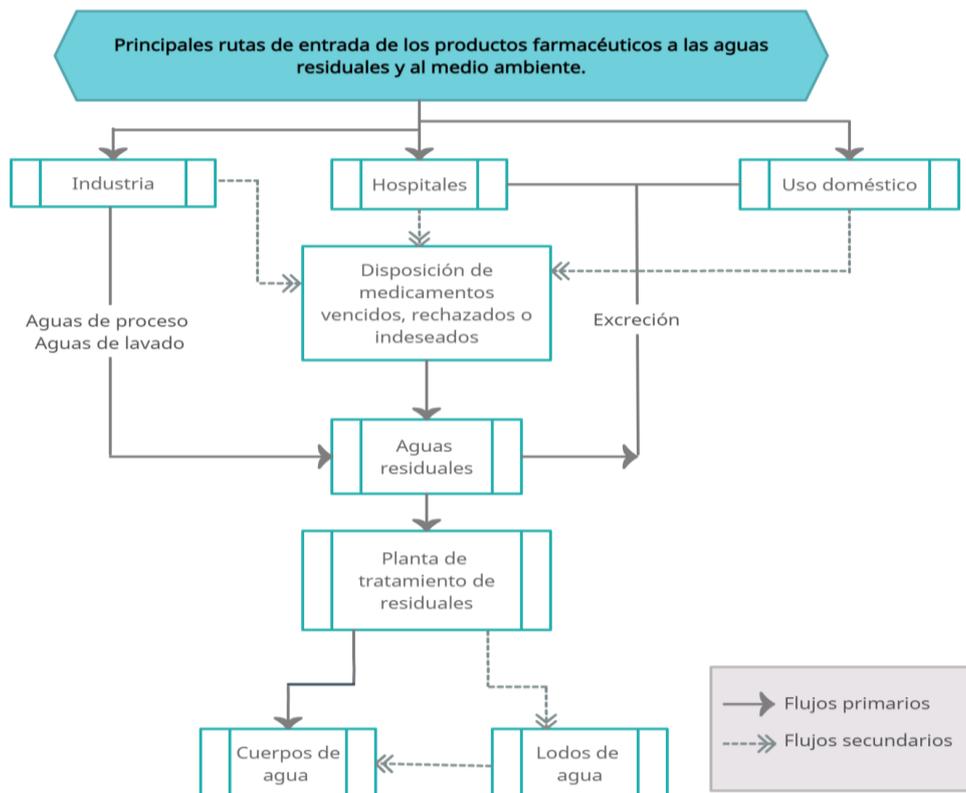
De todo lo anterior, las aguas residuales surgidas de esta industria contienen un alto nivel de concentración de contaminantes, esto sucede porque los lotes de producción cambian frecuentemente, producir un nuevo lote produce gran cantidad de aguas residuales, debido a que antes de producir este nuevo lote se debe de limpiar y desinfectar los equipos empleados. Las descargas de agua residual producidas por la limpieza y desinfección del equipo, tienen una elevada concentración de carga orgánica, un alto valor de DQO y DBO<sub>5</sub>. Asimismo, este tipo de aguas residuales se caracterizan por tener un contenido alto de sólidos suspendidos, grasas, aceites y detergentes (Salvador G. I., 2017).

## 1.7. Industria farmacéutica

La industria farmacéutica es el sector que se dedica al descubrimiento, desarrollo fabricación y la comercialización de productos químicos medicinales para la prevención y/o el tratamiento de enfermedades.

Este tipo de industria se conforma por diversas instituciones, organizaciones y empresas ya sean del sector público o privado. Forma una parte muy importante en el sistema sanitario, en general se dedica al desarrollo, fabricación y comercialización de medicamentos para la salud (*Organización Internacional del Trabajo, 2001*), y tiene como objetivo promover la salud de sus clientes. Sin embargo, la industria farmacéutica se encuentra dentro de los sectores más contaminantes (*Lozano, C., 2017*). En los medicamentos se presentan principios activos que representan una variedad farmacológica y toxicológica (*Organización Internacional del Trabajo, 2001*). El área farmacéutica ocupa entre el 10 % al 20 % del mundo de la industria química y su mayor contaminante se genera en la producción del principio activo (*Alvariño, C., 2006*).

En un caso similar al de la industria cosmética, la contaminación de estos productos puede provenir de las excreciones humanas en donde una parte del fármaco es eliminado del cuerpo sin metabolizarse, así como de las fábricas y del posible tratamiento inadecuado de los desechos. Para entender mejor la presencia de los productos cosmético en aguas residuales En la figura 1.1 se muestran las rutas principales de entrada tanto a las aguas residuales como al medio ambiente (*Quesada, I., Jáuregui, U. J., Wilhelm, A., Delmas, H., 2009*).



**Figura 1.1.** Principales rutas de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales y al medio ambiente. Editado de (Quesada, I., 2009).

Dentro de los residuos generados por estas industrias puede haber la posibilidad de la presencia de los antibióticos los cuales pueden pasar al medio ambiente y provocar el desarrollo de resistencia bacteriana. Los antibióticos como la tetraciclina, oxitetraciclina y la clortetraciclina afectan a los organismos en aspectos como crecimiento, reproducción y movilidad. Por otra parte, los antiinflamatorios no esteroides que a nivel mundial son fármacos muy comunes y utilizados como el ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y el ácido acetilsalicílico, ejecutan un efecto inhibitor sobre ciertas funciones de los vertebrados e invertebrados (Quesada, I., et al. 2009).

Durante el año 1992 investigadores de origen alemán encontraron ácido clofíbrico ( $C_{10}H_{11}ClO_3$ ) en agua. Mientras que durante ese mismo año investigadores de Dinamarca y Suecia encontraron este mismo compuesto en ríos y lagos. Después de esto, investigadores norteamericanos comenzaron a interesarse por la existencia o influencia de los medicamentos en el medio ambiente. Se ha demostrado que los fármacos si resultan una clase de contaminantes para el medio ambiente. Dentro de estos productos se puede incluir desde antibióticos, hormonas, analgésicos, tranquilizantes y productos de quimioterapia. Los contaminantes que producen esta

industria han sido encontrados en aguas superficiales, subterráneas y hasta en agua potable (*Quesada, I., ídem 2009*). A escala mundial los fármacos más usados son analgésicos, antihipertensivos y antimicrobianos (*Gil, M.J., 2012*).

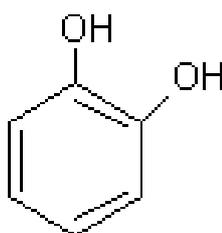
La presencia de los antibióticos en el medio ambiente puede provocar el desarrollo de resistencia bacteriana. Los antibióticos como la tetraciclina, oxitetraciclina y la clortetraciclina afectan a los organismos en aspectos como crecimiento, reproducción y movilidad. Por otra parte, los antiinflamatorios no esteroides que a nivel mundial son fármacos muy comunes y utilizados como el ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y el ácido acetilsalicílico, ejecutan un efecto inhibitor sobre ciertas funciones de los vertebrados e invertebrados (*Quesada, I.,2009*).

## **CAPÍTULO II. Características principales de los contaminantes emergentes de los dihidroxibencenos**

A continuación, se van a mostrar las características físicas, químicas y toxicológicas de los dihidroxibencenos de interés en este trabajo.

## 2.1. Catecol

El catecol, también conocido como pirocatecol, es un compuesto fenólico derivado del benceno [figura 2.0] (Delavaranja, A., 2018), cuyo nombre sistemático según la IUPAC es 1,2-dihidroxibenceno u orto-dihidroxibenceno. Tiene fórmula molecular  $C_6H_4(OH)_2$ . En la tabla 2.0 se describen algunas de las propiedades físicas y químicas de este compuesto.



**Figura 2.0.** Estructura química del catecol (editado por el autor).

**Tabla 2.0.** Propiedades físicas y químicas del catecol (National Center for Biotechnology Information, 2021).

Propiedad	Unidades/Especificaciones	Valor
Color	----	Sólido blanco
Olor	----	Inodoro
Punto de fusión	°C	105
Punto de ebullición	°C a 760 mm Hg	245
Densidad	g/cm <sup>3</sup> -Sólido a 20°C	1.344

El catecol es un producto químico altamente tóxico. Este compuesto puede encontrarse con altas concentraciones en aguas residuales de industrias como la siderúrgica, petroquímica, textil y cosmética (Delavaranja, A., 2018), es considerado importante para la preparación de insecticidas, inhibidores de la polimerización, perfumes, medicamentos, etc. Este compuesto tiene una amplia utilidad en los compuestos aromáticos sintéticos (Baolin.H., 2015).

Dentro de los daños al ser humano puede causar severos daños en los ojos, piel y en el sistema respiratorio, además puede provocar enfermedades tales como alteración

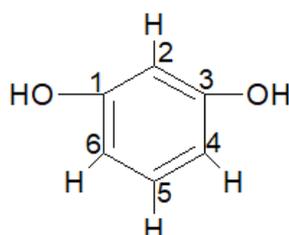
del ADN, colapso vascular o muerte (*Delavaranja, A., 2018*). También es tóxico para las bacterias, es aún más tóxico que el fenol (*Baolin. H., 2015*)

Expuesto lo anterior el catecol resulta ser un potencial contaminante tanto para el suelo, ecosistema y el ser humano, así mismo, durante años anteriores se han implementado técnicas como la oxidación química, la fisicoquímica y la técnica biológica (*Kermani, M.,2018*).

## 2.2. Resorcinol

El resorcinol, conocido también como resorcina, 1,3-Bencenodiol. meta-dihidroxibenceno) o 3-Hidroxifenol, cuyo nombre sistemático según la IUPAC es 1,3-Dihidroxibenceno.

Estructuralmente, el resorcinol químico puede representarse como se muestra en la figura 2.1 (*Durairaj, R. B., 2005*).



**Resorcinol**

**Figura – 2.1.** Estructura química del resorcinol. Modificado de (*Durairaj, R. B., 2005*).

El resorcinol se funde a 108.8°C y tiende a volatilizarse y también tiene la tendencia a sublimarse en su punto de fusión. Los datos de presión de vapor ayudan a separar al resorcinol de una mezcla de compuestos orgánicos y a purificarlo, algunos de estos datos se muestran en la tabla 2.1 (*Durairaj, R. B., 2005*).

**Tabla 2.1.** Presión de vapor del resorcinol a diferentes temperaturas, tomada de (Durairaj, R. B., 2005).

Temperatura (°C)	Presión de vapor (mm Hg)	Temperatura (°C)	Presión de vapor (mm Hg)
108.4	1	185.3	40
130	3	190	53
138	5	195.8	60
150	8.5	209.8	100
152.3	10	230.8	200
168	20	253.4	400
170	23.5	276.5	760

Otra característica importante es la solubilidad, el resorcinol es altamente soluble en agua y la densidad de las soluciones acuosas de resorcinol aumenta proporcionalmente a su concentración, también es altamente soluble en solventes orgánicos como el etanol, acetona, dióxido de sulfuro y piridina, y poco soluble o insoluble en benceno, cloroformo, cloruro de carbono y nitrobenzeno (Durairaj, R. B., 2005). A continuación, se presenta en la tabla 2.2 con las principales propiedades físicas del resorcinol.

**Tabla 2.2.** Propiedades físicas del resorcinol, adaptada de (Durairaj, R. B., 2005).

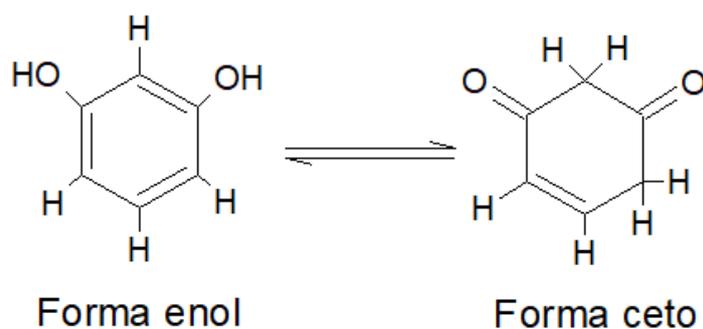
Propiedad	Unidades/Especificaciones	Valor
Color	-----	Sólido incoloro
Olor	-----	Característico
Punto de fusión	°C	108.8
Punto de ebullición	°C a 760 mm Hg	281.4
Densidad	g/cm <sup>3</sup> -Sólido a 20°C	1.292

Es un compuesto químico muy utilizado en química orgánica debido a que ayuda a desarrollar nuevas tecnologías y contiene una estructura única que ayuda al desarrollo de una gran variedad de productos químicos (Durairaj, R. B., 2005).

Es un fenol dihídrico con un olor tenue y característico y con un sabor amargo, es cristalino de color blanco, aunque puede volverse de color corsa al exponerse a la luz o azul al exponerse a los vapores del amoniaco, también puede oscurecerse al contacto con metales distintos al aluminio o al acero (Durairaj, R. B., 2005).

Como se puede apreciar, el resorcinol tiene dos grupos hidroxilos en la estructura del anillo aromático y están situados en posición *meta*- con respecto a cada grupo hidroxilo provocando una gran reactividad. Los átomos de carbono 2, 4 y 6 son sumamente reactivos mientras que el átomo de hidrógeno 5 es no reactivo y no participa en ninguna reacción química en condiciones normales.

El resorcinol presenta una tautomería ceto-enol [figura 2.2] y muestra la mayoría de sus reacciones de la forma cetónica, pero en la forma enólica presenta predominio en el equilibrio debido a la capacidad de formación de puentes de hidrogeno (Durairaj, R. B., 2005).



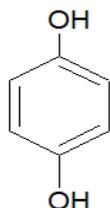
**Figura – 2.2.** Tautomería ceto-enol del resorcinol. Modificado de (Durairaj, R. B., 2005).

Alrededor del 50 % de la producción del resorcinol es la industrial del caucho y el 25 % se utiliza en aplicaciones de encolado de madera, el porcentaje restante se divide en la fabricación de lociones y cremas fungicidas, pirorretardantes, productos agroquímicos, colorantes, productos cosméticos, y tintes de cabello, siendo estos dos últimos las principales fuentes antropogénicas en las que se libera al medio ambiente (Hahn, S., 2006).

### 2.3. Hidroquinona

La hidroquinona conocida como *para*-dihidroxibenceno o benceno-1,4-diol (de acuerdo con la IUPAC), derivado del fenol (Scarpetta, L., 2015), es un compuesto

aromático, formado por un anillo de benceno y dos grupos -OH en posición para- [figura 2.3].



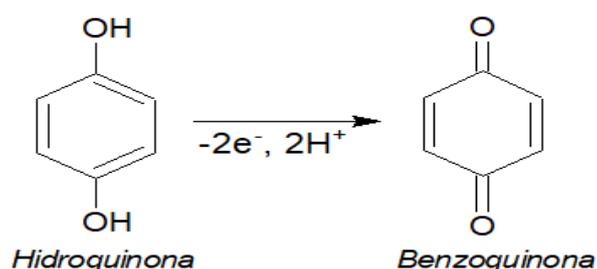
**Figura 2.3.** Estructura química de la Hidroquinona (editado por el autor).

A nivel industrial este compuesto es usado como antioxidante, agente inhibidor, colorante, entre otros procesos industriales, esto es debido a sus propiedades biológicas y químicas (Scarpetta, L., et. al, 2015). Algunas propiedades físicas y químicas de la hidroquinona, se presentan en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Propiedades físicas y químicas de la Hidroquinona (National Center for Biotechnology Information, 2021).

Propiedad	Unidades/Especificaciones	Valor
Color	----	Cristales blancos
Olor	----	Inodoro
Punto de fusión	°C	172.3
Punto de ebullición	°C	287
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1.3

La hidroquinona al hacer contacto con el aire y la luz se oxida y oscurece su color, es soluble en éter, metanol y agua, su solubilidad en esta última es menor, denotando así que este compuesto tiene menor afinidad hacia disolventes hidrofóbicos (Rincón, S. X., 2014). En la figura 2.4 se puede observar cómo al oxidarse la hidroquinona se forma la benzoquinona (Scarpetta, L., 2015).



**Figura 2. 4.** Oxidación de la Hidroquinona, modificado de (Scarpetta, L., 2015).

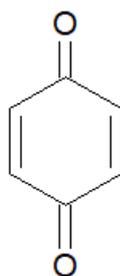
La hidroquinona está presente de manera natural, como un conjugado de glucosa, en muchos alimentos vegetales, como en el trigo, la pera, el café, la cebolla y vino tinto (Rincón, S. X., 2014).

Sin embargo, la hidroquinona es un compuesto difícil de degradar y resulta ser muy tóxico para el ser humano y para el medio ambiente (Scarpetta, L., 2015). Este compuesto actúa como un metabolito principal del benceno, el cual es conocido como hepatotóxico y agente cancerígeno. En el medio ambiente ha mostrado aumento de su toxicidad para los organismos acuáticos, además, de manera general se sabe que los derivados fenólicos son altamente tóxicos para los organismos acuáticos (Rincón, S. X., 2014).

Así mismo, se han desarrollado metodologías para su determinación, técnicas como la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y por espectrofotometría UV-Vis (Scarpetta, L., 2015).

## 2.4. Benzoquinona

La benzoquinona, *para*-benzoquinona, 1,4-ciclohexadiendiona o quinona es el miembro más simple de la clase de las 1,4-benzoquinonas y se obtiene por la oxidación formal de la hidroquinona a la correspondiente dicetona y es un metabolito del benceno (National Center for Biotechnology Information, 2021), Su estructura se muestra en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Estructura química de la benzoquinona (elaborado por el autor).

Se muestran algunas de sus propiedades físicas y químicas en la tabla 2.4

**Tabla – 2.4.** Propiedades físicas de la benzoquinona (National Center for Biotechnology Information, 2021).

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de ebullición		Sublima
Punto de fusión	°C	115.7
Punto de ignición	°C	38-93
Solubilidad		Poco soluble en agua, soluble en éter
Densidad (a 20°C)	g/cm <sup>3</sup>	1.318
Presión de vapor (a 25°C)	mm Hg	0.1

Es un sólido cristalino amarillento, tiene un olor irritante y penetrante similar al cloro, es tóxico si se ingiere o se inhalan sus vapores y puede provocar daños en piel, ojos y mucosas. Sus principales aplicaciones son producto químico intermedio, inhibidor de la polimerización, agente oxidante, producto químico fotográfico, agente curtidor y la fabricación de tintes. (National Center for Biotechnology Information, 2021)

Uno de sus principales usos es como fármaco para el tratamiento de diferentes malestares especialmente como agente antitumoral, su actividad antimicrobiana se debe a que actúan como inhibidor (Ramírez, O., 2011).

La benzoquinona se puede obtener de diversas formas, una de ellas es por la oxidación de 1,4-dihidroxibenceno con clorato de sodio usando peróxido de vanadio como catalizador y ácido sulfúrico como disolvente, otra forma es por oxidación de la anilina con cromato o dióxido de manganeso, pero la forma más usada es la oxidación de la hidroquinona (Bolívar, G.2021). Esta oxidación utiliza agentes oxidantes suaves y se lleva a cabo la eliminación de un par de protones y electrones, esta reacción es reversible por lo que la benzoquinona puede reducirse a hidroquinona por agentes reductores suaves (Ramírez, O., 2011).

## **CAPÍTULO III Efecto nocivos de los DHB'S en el medio ambiente y al cuerpo humano.**

En este capítulo se exponen los principales daños que causa la presencia en el medio ambiente de los dihidroxibencenos catecol, resorcinol, hidroquinona y benzoquinona. Es de suma importancia conocer y desarrollar más investigaciones sobre los efectos de los contaminantes tanto al ser humano como al medio ambiente, con ello se conoce más acerca del impacto que tienen estos y la importancia de desarrollar técnicas y/o métodos de degradación.

### **3.1. Principales compuestos para la síntesis de los dihidroxicompuestos, fenol y benceno**

El benceno y sus derivados como el fenol, el ácido *trans*-mucónico y el catecol son irritantes para la piel y a mayor exposición causan eritema, edema y ampollas, en otras ocasiones afectan al sistema nervioso central provocando depresión, fallos en el sistema nervioso e incluso la muerte (*Manahan, S. E., 2006*).

El fenol se absorbe a través de la piel, vía digestiva o vía pulmonar, aunque la mayor parte se oxida o conjuga con diversos ácidos. En el ser humano provoca dolor abdominal, quemaduras, depresión cardíaca, hipotermia, problemas respiratorios, coma e insuficiencia renal. El ingerir 1 g de este compuesto es letal y los síntomas por intoxicación de los dihidroxibencenos son parecidos a los del fenol (*Enciclopedia De Salud y Seguridad en el Trabajo*).

Debido a la alta solubilidad del fenol hace que éste al ser liberado en forma gaseosa al ambiente sea lavado por la lluvia y se transporte hacia depósitos acuosos como mares y ríos y sea lixiviado en el suelo. A pesar de que el fenol no es persistente en el ambiente tiene un tiempo de vida media de algunas horas (*García J.A, 2007*).

El catecol, hidroquinona y resorcinol, son derivados fenólicos. Respecto a esto, el fenol junto con sus derivados es tóxico para el medio ambiente, además conserva una estabilidad de bioacumulación y permanencia en el ambiente por tiempo prolongado. Este compuesto y sus derivados también ocasionan daños sobre la salud (*Mendes, E. L., 2015*).

### 3.2. Daño ambiental de los dihidroxibencenos

Los Bencenodiolos o DHB son un tipo de sustancias que recientemente se han observado en el medio ambiente, se pueden encontrar en aguas superficiales y subterráneas, y pueden sufrir cambios tanto en su estructura química como en sus características fisicoquímicas debido a las interacciones que pueden tener con otros compuestos presentes en las aguas residuales, generando así contaminación del suelo y el agua. Este tipo de sustancias en concentraciones elevadas pueden ser extremadamente tóxicas tanto para la flora, fauna como para la vida acuática (*Subramanyam, R., Mishra, I. M., 2013*).

En cuanto al Catecol si este dihidroxibenceno es absorbido en dosis subletales repetitivamente, puede causar trastornos tales como, metahemoglobinemia, leucopenia, y anemia (*Portillo, D. A., 2013*).

La dosis letal de resorcinol es de 0.37 g/kg en ratas y 0.75 g/kg en conejos mientras que las dosis letales de hidroquinona son 0.2 g/kg y 0.08 g/kg en conejos y gatos respectivamente (*Enciclopedia De Salud y Seguridad en el Trabajo*).

Los metabolitos del benceno como la hidroquinona tienen un impacto negativo en el medio ambiente, principalmente en los organismos acuáticos, pero también es tóxica en bacterias y hongos, aunque estos últimos pueden metabolizar a la hidroquinona en condiciones aerobias o anaerobias (*Enguita, F.J., 2013*).

Se han realizado estudios en donde se demuestra que la hidroquinona no es tóxica al 1 % causando sólo una débil despigmentación no irritante, a una concentración más alta (2 %) la hidroquinona causa conjuntivitis leve en algunos animales (*International Journal of Toxicology, 1986*).

A continuación, se presenta la tabla 9.0 que muestra los valores de toxicidad en animales como ratones y peces de los dihidroxibencenos catecol, hidroquinona y resorcinol, estos niveles son reportados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés). En esta tabla 3.0 se encuentra la Dosis letal media (LD<sub>50</sub>), ensayado con ratones (*Portillo, D. A., 2013*).

**Tabla 3.0.** Niveles tóxicos de los diferentes dihidroxibencenos (Portillo, D. A., 2013).

Isómeros/Parámetros	Catecol	Resorcinol	Hidroquinona
Olor umbral en agua	----	40 ppm	
LD <sub>50</sub> (orales ratones)	3.890 mg/Kg	301 mg/kg	320 mg/kg
Toxicidad en pez	0.8-5 ppm	----	-----
TLV	5 ppm	10 ppm	0.44 ppm

\*TLV →Valor Límite Umbral en donde se expresan concentraciones en aire de diversas sustancias por debajo de las cuales la mayoría de los trabajadores pueden exponerse sin sufrir efectos adversos

\*LD<sub>50</sub> Dosis letal media de una sustancia o la cantidad necesaria para matar al 50% de una población

La EPA y NAS/NAE establecen una concentración permisible de dihidroxibencenos de 1 microgramo/L, para el suministro de aguas domésticas (Portillo, D. A., 2013).

En la tabla 3.1 se muestran los valores de concentración mínima para una toxicidad aguda, es decir, los efectos tóxicos observados con una exposición única de corta duración (CMTA) y la concentración permisible estimada (CPE) con respecto a los valores de toxicidad reportados por la EPA de los diferentes dihidroxibencenos.

**Tabla 3.1.** Niveles tóxicos de CMTA y CPE para dihidroxibencenos (Portillo, D. A., 2013).

Parámetro/ Ambiente	Catecol (634)		Resorcinol		Hidroquinona	
	CMTA	CPE	CMTA	CPE	CMTA	CPE
Aire, Salud	5 ppm	-	10 ppm	-	0.44 ppm	-
Agua, Salud	5 ppb	-	5 ppb	-	5 ppb	-
Tierra, Salud	1 ppm	-	1 ppm	-	1 ppm	-
Aire, Ecología	---	-	-	-	-	-
Agua, Ecología	500 ppb	-	500 ppb	-	500 ppb	-
Tierra, Ecología	100 ppm	-	100 ppm	-	100 ppm	-
CPE <sub>AS1</sub>	-	48 µg/m <sup>3</sup>	-	107 µg/m <sup>3</sup>	-	4.76 µg/m <sup>3</sup>
CPE <sub>AS1a</sub>	-	0.01ppm	-	0.02 ppm	-	0.001 ppm
CPE <sub>AS1</sub>	-	720ppb	-	1.605 ppb	-	71.4 ppb
CPE <sub>AS2</sub>	-	280 ppb	-	621 ppb	-	27.6 ppb
CPE <sub>ASs</sub> (compuestos fenólicos)	-	1 ppb	-	1 ppm	-	1 ppb
CPE <sub>TE</sub>	-	0.2 ppb	-	0.2 ppm	-	0.2 ppm
CPE <sub>AE2</sub> (Para prevenir adulteración)	-	800 ppb	-	-	-	-
CPE <sub>AES</sub> (Compuestos fenólicos)	-	100 ppb	-	100 ppb	-	100 ppb
CPE <sub>TE</sub>	-	20 ppb	-	20 ppm	-	20 ppm

### 3.3. Daño a la salud humana

El incremento del desarrollo industrial ha provocado un aumento significativo en la emisión a las aguas residuales. A pesar de presentarse en el medio ambiente en bajas concentraciones pueden afectar a la salud de los seres vivos, ya sean humanos o animales dañando principalmente al sistema endocrino (García, C., 2011).

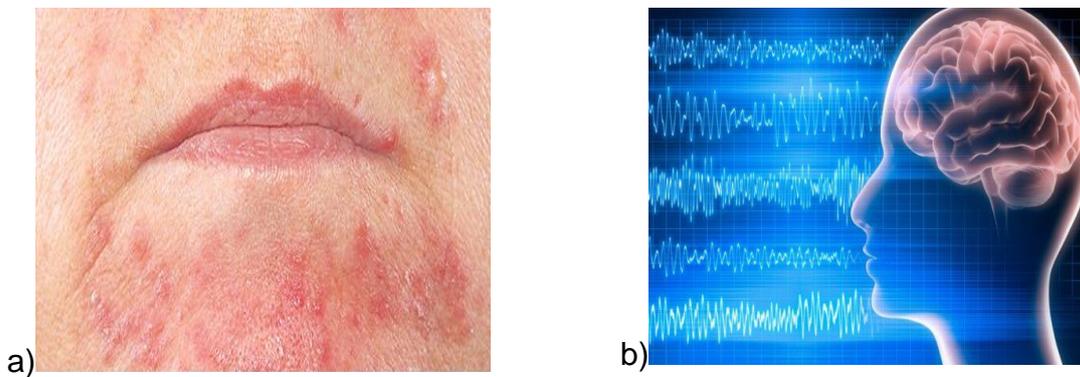
Las aguas residuales de la carbonización y gasificación del carbón contienen dihidroxibencenos en un rango de 10 - 2,000 mg/L. También las plantas de gasificación de lignito y de coquería (Fábrica donde se quema la hulla para la obtención del combustible conocido como coque) a baja temperatura contienen

catecol en un rango de concentración de 700 - 800 mg/L, asimismo resorcinol e hidroquinona con una concentración en un rango de 25 -50 mg/L. El catecol y el resorcinol tienen propiedades peroxidativas, siendo así, hematotóxicos y hepatotóxicos, provocando mutaciones y cáncer en los seres humanos y otros organismos (Subramanyam, R., Mishra, I. M., 2013).

- **Catecol**

El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en ingles), en 1999 clasificó al catecol dentro del grupo “2B” lo que significa como un posible carcinógeno para el ser humano (World Health Organization, 1999).

De acuerdo con investigaciones se ha observado que el catecol en contacto con la piel provoca dermatitis, y su absorción a través de la piel puede generar síntomas similares a una intoxicación por fenol (World Health Organization, 1999), así como provocar convulsiones y daños en la sangre (Portillo, D. A., 2013), como se observa en la figura 3.0.



**Figura 3.0.** Ejemplos ilustrativos de algunas afecciones al ser humano causadas debido al catecol, a) Dermatitis (AskMayoExpert, 2014), b) Convulsión (Maragal, J., 2021).

- **Resorcinol**

El IARC en 1999 clasifica al resorcinol dentro del grupo 3, sin embargo, ésta misma también describe que el resorcinol en altas concentraciones irrita la piel, su ingestión puede provocar hipotermia, hipotensión, disminución de la respiración, temblores, ictericia [figura 3.1] y hemoglobinuria en niños, asimismo se han observado después de su aplicación dérmica varios casos de intoxicación grave o mortal (World Health Organization, 1999).



**Figura 3.1.** Ictericia en adultos, tomada de (Tholey, D., 2020).

Un ejemplo se encuentra en el caso de un infante que consumió 4 gramos de este compuesto, presentó mareos y somnolencia. En otro infante, luego de consumir 8 g de resorcinol, presento hipertermia, disminución de la presión arterial, y disminución respiratoria, sin embargo, en un grupo de trabajadores de una industria que se expusieron a una concentración de 10 ppm de resorcinol, no presentaron ningún tipo de molestia o malestar (Portillo, D. A., 2013).

- **Hidroquinona**

La IARC publicó una “monografía sobre la evaluación de los riesgos cancerígenos para los seres humanos” en donde describe las características principales de una serie de compuestos y sus efectos sobre los seres humanos y animales. Dentro de estos compuestos se menciona a la hidroquinona, donde la clasifican en el grupo 3 que significa que no puede ser considerada respecto a su carcinogenicidad para el ser humano (World Health Organization, 1999).

Sin embargo, en el 2001 la hidroquinona fue prohibido su uso en cosméticos a pesar de haber sido aplicado durante décadas como agente aclarador de la piel, debido a que provoca mutaciones y altera los mecanismos de protección causando vitíligo a mediano plazo [figura 3.2] y cáncer a largo plazo. Uno de los metabolitos de la hidroquinona, la p-benzoquinona es uno de los principales responsables de estas enfermedades (Westerhof, W., 2005).



**Figura 3.2.** Fotografía de Vitíligo, tomada de (Pimentel, C., 2002).

Si se llega a consumir 1 g de este dihidroxibenceno puede provocar náuseas, aumento de la frecuencia respiratoria y colapso. Además, causa daños al contacto con los ojos ya que se han reportado daños en personas al estar expuestos en ambientes en concentraciones de 10 a 30 mg/m<sup>3</sup> y al ingerir entre 5 y 12 g puede ocasionar un paro respiratorio que puede desencadenar en la muerte de la persona (Portillo, D. A., 2013).

Por otra parte, en medida de lo posible, se debe de evitar el consumo del té de hojas de arándano, arándano rojo, debido a que las hojas pueden contener grandes cantidades de hidroquinona, dentro del cuerpo la hidroquinona es absorbida por el tracto gastrointestinal y puede ser oxidado por el organismo formando quinona (compuesto más tóxico que la hidroquinona) (Portillo, D. A., 2013).

- **Benzoquinona**

La IARC considera este compuesto también dentro del grupo 3, al no considerar que existe evidencia suficiente. En cuanto a su toxicidad, la IARC menciona que la 1,4-Benzoquinona puede ocasionar cambios en la piel como eritemas, decoloración, pápula, también puede ocasionar necrosis, estos efectos se ven ilustrados en la figura 3.3. La exposición a los vapores puede desencadenar alteraciones oculares (World Health Organization, 1999).

La exposición a la benzoquinona puede ocurrir a través de la dieta o de los contaminantes atmosféricos debido a que este compuesto se encuentra en plantas y

bacterias, ocasionando degeneración neuronal como la registrada en la enfermedad de Parkinson (Monks, T., 1992). La benzoquinona en contacto con los ojos puede producir visión reducida, los vapores de la benzoquinona pueden irritar los pulmones, opresión (DSSPMNJ., 2004).



**Figura 3.3.** Ejemplo de afecciones causadas por la benzoquinona, a) Fotografía de necrosis cutánea, tomada de (Bordils, A., 2010), b) Eritema (Valdeolivas, N., 2021), c) Pápula (De la Torre, L. M., 2021), d) Enfermedad de Parkinson (Junquera, I., 2021).

## **CAPÍTULO IV Tipos de tratamientos para aguas contaminadas con dihidroxibencenos.**

En general los contaminantes orgánicos tienen una gran estabilidad, lo que hace que su degradación por métodos convencionales sea muy difícil. En años recientes se han estudiado y desarrollado diversas técnicas para la eliminación de estos tipos de contaminantes (*Gogoi. A., 2017*). A continuación, se muestran algunos tratamientos desarrollados por distintos investigadores.

#### **4.1. Tratamientos fisicoquímicos**

El tratamiento fisicoquímico es el proceso primario para preparar el agua residual para un tratamiento secundario, generalmente el tratamiento biológico. Este tratamiento consta básicamente de dos etapas llamadas coagulación y floculación, el primero consiste en desestabilizar los componentes de una solución superando las fuerzas que lo mantienen creando coágulos y el segundo es el proceso en donde los coágulos se unen formando aglomerados o flóculos (*Aguilar, M.I., 2002*).

Para optimizar este tratamiento se emplean unos productos coadyuvantes que impiden la interferencia de algunos elementos en la coagulación y mejoran la formación de flóculos de mejor tamaño y densidad (*Aguilar, M.I., 2002*).

La sedimentación también forma parte del tratamiento fisicoquímico, se utiliza para separar sólidos basándose en la diferencia de peso entre el líquido y las partículas sólidas. Se puede utilizar una o varias veces durante el proceso completo de tratamiento de aguas residuales (*Ramalho, R.S., 2003*).

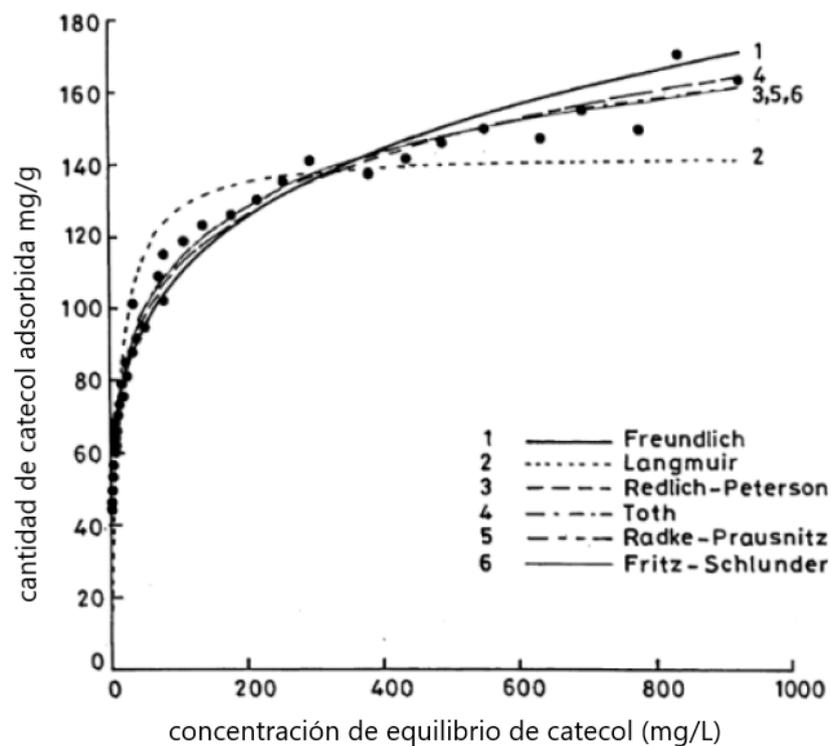
Durante la adsorción se fijan las moléculas orgánicas en la superficie de las sustancias que tienen contacto con ellas. En este proceso superficial intervienen una sustancia que retiene (adsorbente) y una que es retenida (adsorbato), influyen varios factores durante este proceso, por ejemplo, la superficie del contacto, concentración de la distancia a adsorber, consistencia de la unión contaminante-adsorbente. (Junta de Andalucía). El adsorbente más utilizado es el carbón activo el cual se usa para eliminar hidrocarburos aromáticos, derivados clorados, fenoles, etc. y para la eliminación de olor, color y sabor (*Troconis, A., 2010*). Una vez que se haya agotado la capacidad de adsorción del carbón activado, los compuestos orgánicos adsorbidos son eliminados completando así el proceso de potabilización de agua y por lo tanto el

carbón puede ser reactivado. Posteriormente es filtrado y generando lodos (Carbotecnia, 2021)

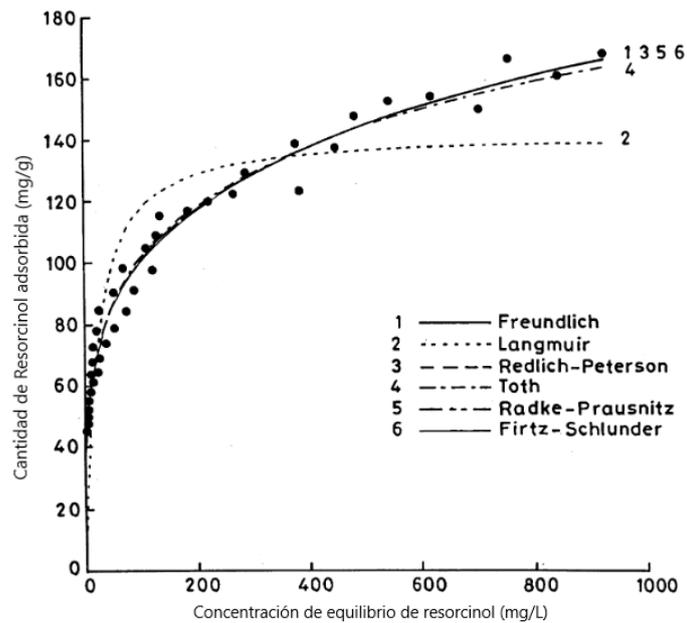
### ➤ Adsorción con carbón activado

#### ● Catecol y resorcinol

En el 2003 Kumar y colaboradores investigaron el comportamiento de adsorción del resorcinol y el catecol en varios lotes sobre carbón activado granulado en un medio salino a pH de 7.1, 30°C, con una dosis de adsorbente de 10 g/L durante 48 horas como tiempo de equilibrio, los datos de la isoterma de adsorción de estos compuestos se pueden correlacionar por los modelos de Redlich–Peterson, Radke–Prausnitz, Toth, Fritz–Schlunder, Freundlich y Langmuir en donde se utiliza una regresión lineal como se observa en las figuras 4.0 y 4.1 (Kumar, A., 2003).



**Figura 4.0.** Comparación de diferentes modelos de isoterma para la adsorción de catecol sobre carbón activado, a una temperatura de  $29.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 7.1$ . Tomado de (Kumar, A., 2003).



**Figura 4.1.** Comparación de diferentes modelos de isoterma para la adsorción de resorcinol sobre carbón activado, temperatura a  $29.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7.1$ . de (Kumar, A., 2003).

En la figura 4.0 se aprecia que los datos de la isoterma del catecol se adecúan a los modelos de Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz, Toth y Firtz-Schlunder (3, 4, 5, 6), los cuales tienen un comportamiento similar y presentan una desviación máxima del 12% según lo reportado por Kumar, por otro lado, en la figura 4.1 se observa que los datos de la isoterma del resorcinol pueden ser representados por los modelos de Freundlich, Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz y Firtz-Schlunder (1, 3, 5, 6) con una desviación máxima del 15%, aunque ambas gráficas tienen un comportamiento similar, la principal diferencia es que en la segunda la isoterma de Freundlich presenta un mejor comportamiento.

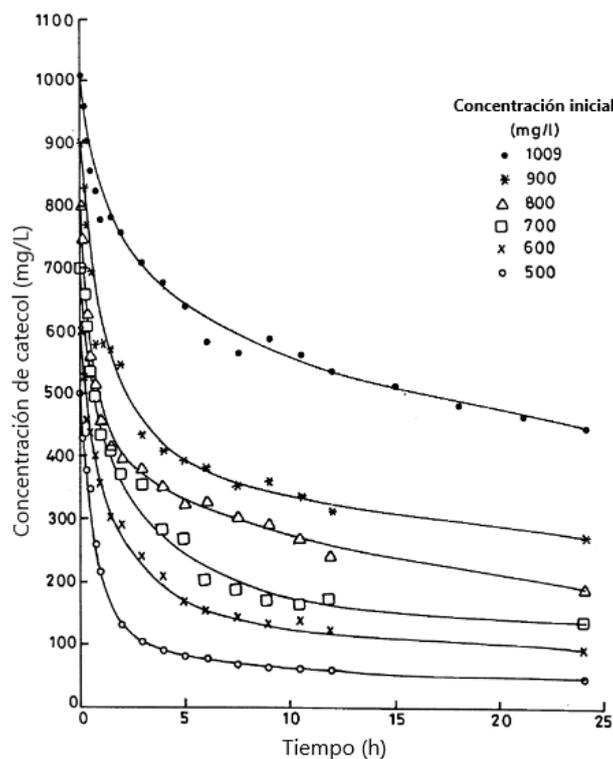
Para seleccionar el modelo que mejor se adecúa se hizo uso del coeficiente de correlación y la desviación máxima, después de analizar cada isoterma se obtuvo que el modelo de Langmuir no se adapta de manera correcta al tener un coeficiente de correlación en un rango de 0.8 a 0.88 y una desviación máxima del 67-261%, mientras que el coeficiente de correlación de los demás modelos es mayores o iguales a 0.98. Después de haber comparado ambas gráficas se concluyó que el catecol adsorbe más que el resorcinol, no sólo por el coeficiente de correlación y la desviación máxima, sino también por algunas de las propiedades como solubilidad (el resorcinol es hidrófilo al tener mayor afinidad al agua y por lo tanto presenta menor adsorbilidad), pH, densidad y la posición del grupo hidroxilo en posición orto del catecol aumentan las energías de adsorción (Kumar, A., 2003).

En estas condiciones el catecol se adsorbe más que el resorcinol debido a su solubilidad y a la posición del grupo -OH.

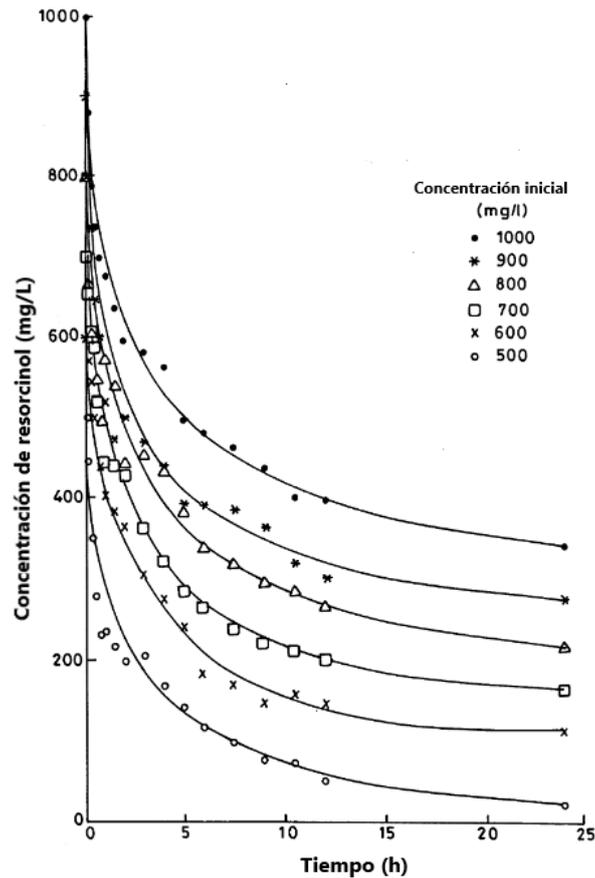
En el 2009, Richard encontró que las condiciones óptimas para la eliminación de catecol en aguas residuales son 16 g/L de carbón activado, pH=6.25 Temperatura 273°K durante 48 horas (*Richard, 2009*).

Por otro lado, Huang estudió la adsorción del catecol y la hidroquinona con 48 horas como tiempo de equilibrio a pH 7, 9 y 11 y observó que a mayor pH la cantidad de fenoles adsorbidos disminuye, por lo que la adsorción aumenta cuando hay más especies protonadas en disolución (*Kumar, A., 2003*).

A continuación, se presenta la curva de decaimiento de la concentración de catecol y resorcinol en las figuras 4.2 y 4.3 a partir de su adsorción en carbón activado, se puede observar que en ambas figuras con una concentración inicial de catecol de 1000 ppm se observa una disminución de concentración de contaminante, sin embargo al considerar una menor concentración de contaminantes, en este caso de 500 ppm se observa una degradación de contaminante casi del 100 % siendo así 500 ppm la concentración más favorable para degradar los contaminantes resorcinol y catecol en este caso.



**Figura 4.2.** Curva de decaimiento de la concentración para la adsorción de catecol en carbón activado (5 mg/L de carbón activado, temperatura  $29.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7.1$ ) Tomado de (Kumar, A., 2003).



**Figura 4.3.** Curva de decaimiento de la concentración para la adsorción de Resorcinol en carbón activado (5 mg/L de carbón activado, temperatura  $29.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7.1$ ) Tomado de (Kumar, A., 2003).

## ● Hidroquinona

En el 2019 Tyagi y sus colaboradores estudiaron el uso del carbón activado granular con hierro como adsorbente de la Hidroquinona, usando una concentración inicial ( $C_0$ ) de hidroquinona de 25-1,000 mg/L,  $\text{pH}$ 's 2-10, tiempos de contacto de 0-24 h, temperaturas ( $t$ ) de 15-45  $^\circ\text{C}$  y dosis de adsorbente ( $w$ ) de 5-50 g/L para la adsorción por lotes (Tyagi, A., 2019).

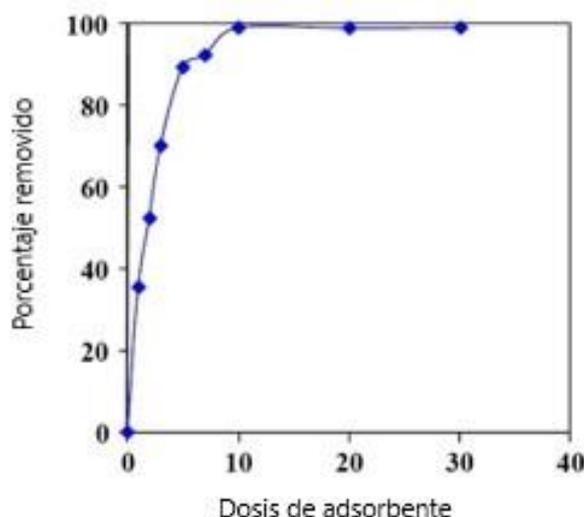
Después de varios estudios se determinaron las condiciones óptimas:  $\text{pH}=4$ ,  $w= 40$  g/L y  $t= 14$  h, obteniendo así una eficiencia del 75 % (Tyagi, A., 2019).

En el 2011 Sundaramurthy y su equipo realizaron experimentos en donde añadieron 100 mL de solución acuosa con concentración conocida de hidroquinona en un matraz con una cantidad conocida de carbón activado granular, dicho matraz se agitó a una velocidad de 150 rpm a una temperatura de 303  $^\circ\text{K}$  manteniendo constante el  $\text{pH}$  con

una solución tampón de dihidrógeno ortofosfato de potasio e hidróxido de sodio. Tomaron muestras a diferentes tiempos para centrifugarlas a 10000 rpm durante 5 minutos y usar el sobrenadante para el análisis.

Estudiaron el efecto del pH sobre la eliminación de hidroquinona para una concentración inicial de 0.91 mmol/L y para encontrar la cantidad de adsorbente óptima utilizaron diferentes cantidades de carbón activado (1-30 g/L) hasta alcanzar el equilibrio (Suresh, S., 2011).

En la figura 4.4 se muestra la eficiencia de la eliminación de la hidroquinona en función de la dosis de carbón activado (m) con una concentración inicial de 4.54 mmol/L y 24 horas como tiempo de equilibrio. La eficiencia aumenta del 35 % al 89 % al pasar de  $m= 1$  g/L a  $m= 5$  g/L y al utilizar  $m>10$  g/L la eficiencia se mantiene con un valor constante de 99 % de eficiencia, esto se debe a que a mayor  $m$  hay más sitios de adsorción, sin embargo, la dependencia de la eficiencia de eliminación de hidroquinona con  $m$  disminuye, tomando así  $m=10$  g/L como el valor óptimo para los experimentos (Suresh, S., 2011).



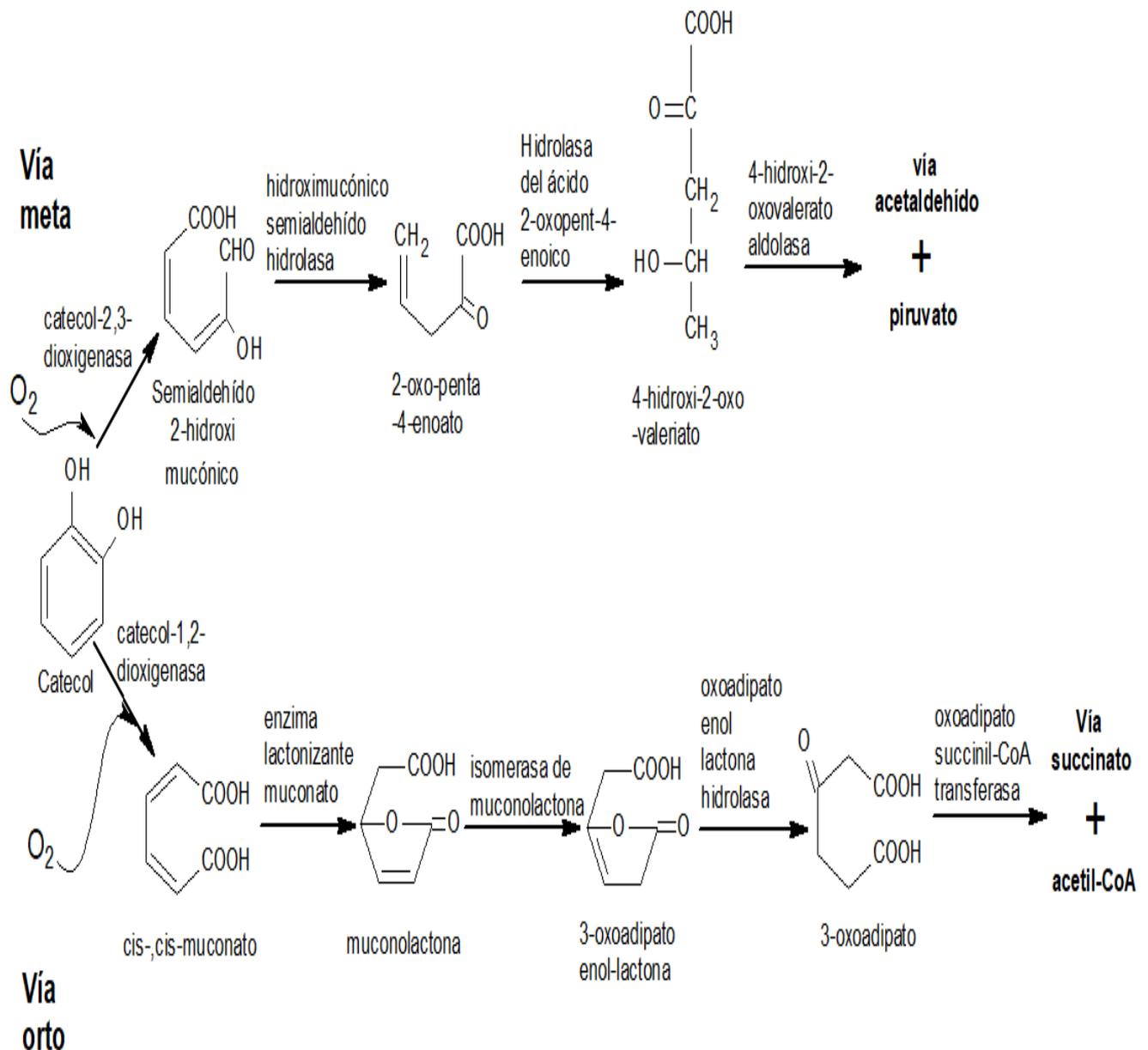
**Figura 4.4.** Efecto de la dosis de adsorbente en la adsorción de hidroquinona por el carbón activado granulado, obtenida de (Suresh, S., 2011).

## 4.2. Tratamientos biológicos

- **Catecol**

Bajo condiciones aeróbicas, las vías de división orto y meta son dos vías típicas para metabolizar al catecol, sin embargo, los microorganismos suelen preferir la vía orto debido a que tiene mayor efectividad que la meta al convertir el carbono en masa

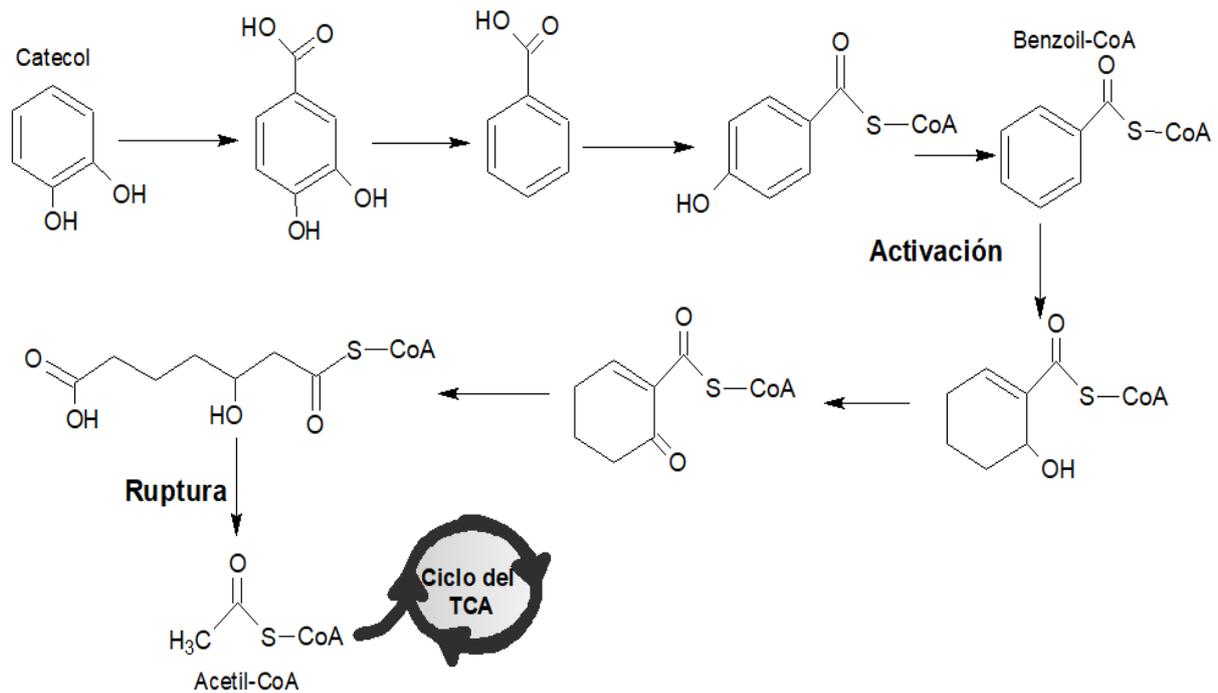
celular (Zhao, J., 2017). Al utilizar la vía orto, la fisión del anillo inicial el producto es el ácido cis, cis-mucónico mientras que al seguir la vía meta el producto es el semialdehído del ácido-2-hidroxi-mucónico (Aghapour, A., 2013). Algunos de los microorganismos que han sido reportados en la biodegradación del catecol bajo estas condiciones son las *Pseudomonas putida*, *Aspergillus awamori* y *Candida parapsilopsis*. El mecanismo de la degradación se muestra en la figura 4.5 (Zhao, J., 2017).



**Figura 4.5.** Las dos vías alternativas conocidas para la degradación aeróbica para el catecol, modificada de (Zhao, J., 2017).

Durante la degradación por vía anaerobia, el catecol se transforma para formar benzoil-CoA especie más reactiva, a través de la carboxilación, deshidroxilación y la

ligadura de la coenzima para posteriormente perder la aromaticidad de anillo y abrirse formando finalmente hidrocarburos de cadena corta, los cuales se mineralizan por etapas a CO<sub>2</sub>, y Acetil-CoA el cual participara posteriormente en el ciclo de los ácidos tricarboxílicos (TCA), véase figura 4.6 (Zheng, X., 2019).



**Figura 4.6.** Posible vía metabólica reconstruida de la degradación anaeróbica del catecol hacia el ciclo del ácido tricarboxílico (TCA), tomada de (Zheng, X., 2019).

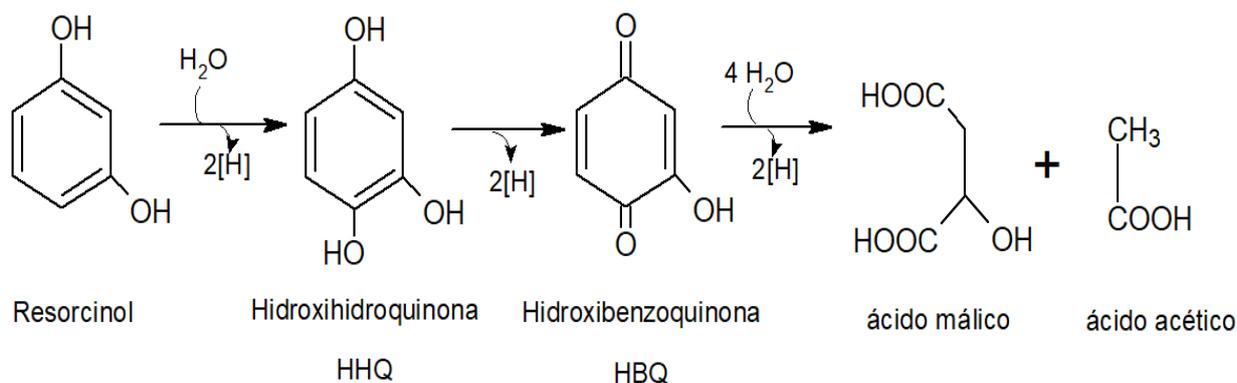
- **Resorcinol**

En 2009, Carmona y colaboradores estudiaron el catabolismo de algunos compuestos aromáticos como el resorcinol, la degradación de dicho compuesto se ha reportado en varios microorganismos como las bacterias reductoras de sulfato, bacterias fermentadoras y bacterias desnitrificantes. Sin embargo, ninguna de estas bacterias utiliza la vía del benzoil-CoA en el catabolismo del resorcinol.

Se han estudiado dos vías catabólicas principales para la degradación de resorcinol, una es la desaromatización reductora característica en bacterias reductoras de sulfato o fermentadora y la vía oxidativa de la hidroxihidroquinona, que es energéticamente favorable sólo para bacterias desnitrificantes (Carmona, M., 2009).

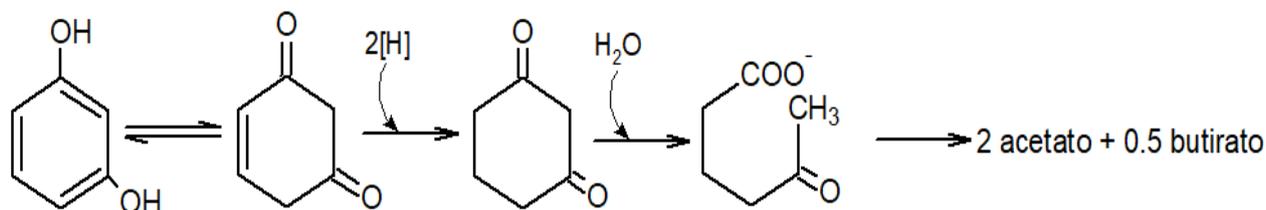
La bacteria gram-negativa *Azoarcus anaerobius* degrada el resorcinol a través de dos reacciones oxidativas consecutivas usando nitrato como aceptor final de electrones. El resorcinol es

hidroxilado en la posición 4 del anillo aromático para formar a la hidroxihidroquinona, el intermedio clave y muy común en la degradación aeróbica de compuestos aromáticos en una reacción catalizada por el resorcinol hidroxilasa y que se degrada a través de la vía del  $\beta$ -cetoadipato, posteriormente se forma la hidroxibenzoquinona que al degradarse forma a los ácidos málico y acético como se observa en la figura 4.7. (Darley, P. I., 2007).



**Figura 4.7.** Vía propuesta para el catabolismo anaeróbico del resorcinol en *Azoarcus anaerobius*, donde RhLS: putativa resorcinol hidroxilasa; BtdhLS: putativa HHQ deshidrogenasa, BqdhLSM: putativo complejo enzimático implicado en la escisión del anillo de HBQ, tomada de (Darley, P. I., 2007).

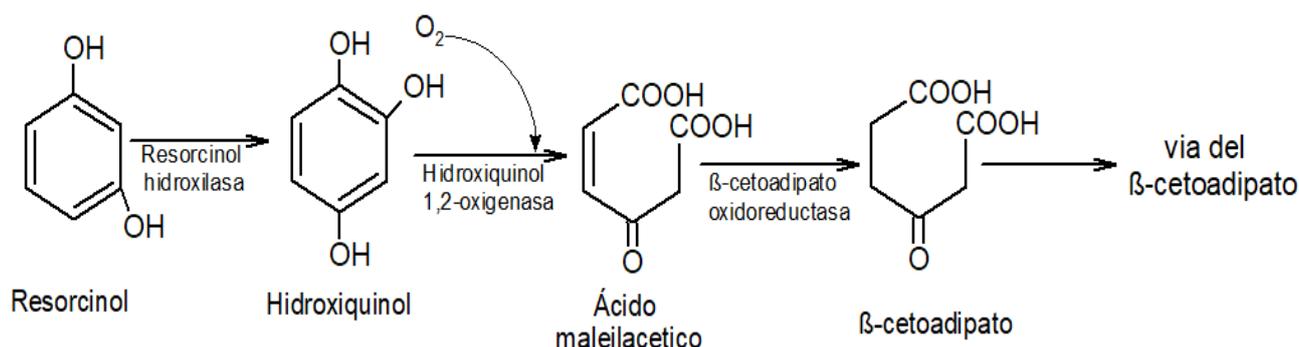
Otra bacteria estudiada para la degradación anaeróbica del resorcinol fue estudiada por Schink y colaboradores, esta bacteria fue la bacteria *Clostridium* cepa KN245 de, el mecanismo presenta en la figura 4.8 (Schink, 2000).



**Figura 4.8.** Vía de degradación del resorcinol de la cepa KN245 de *Clostridium*, tomada de (Schink, 2000).

Por otra parte, la degradación de resorcinol bajo condiciones aeróbicas fue estudiada por Chapman y Ribbons en 1976 utilizando *Pseudomonas putida* que introducen un tercer grupo hidroxilo en el resorcinol formando al hidroxiquinol, el producto de la división del anillo tenía las características del ácido maleilacético. La completa

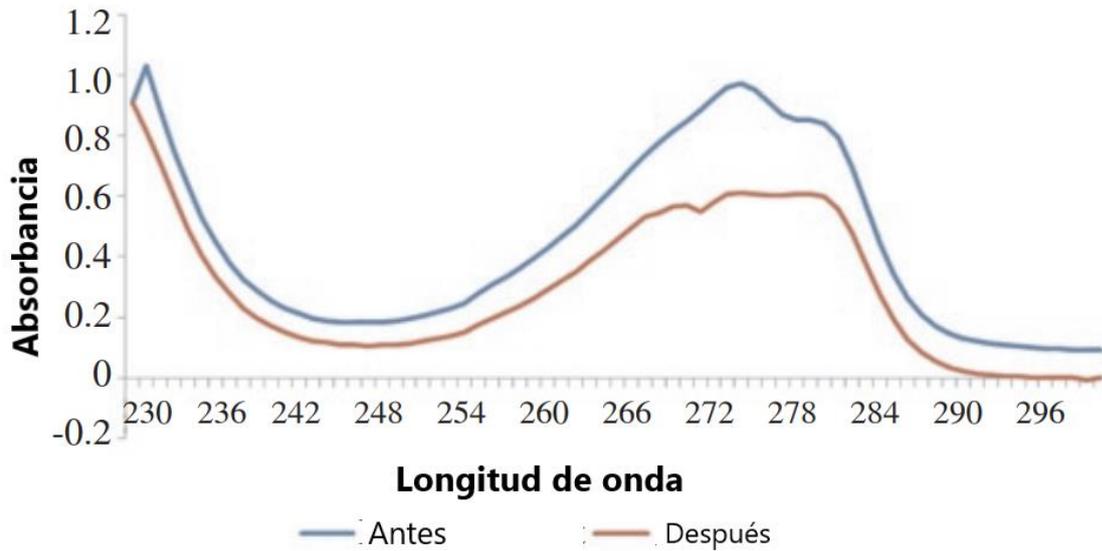
mineralización envuelve a la vía del  $\beta$ -cetoadipato como se aprecia en la figura 4.9 (Chapman, P. J., 1976).



**Figura 4.9.** Secuencia metabólica para el catabolismo del resorcinol utilizada por *Pseudomonas putida*, tomada de (Chapman, P. J., 1976).

En el 2016, Hajizadeh y colaboradores estudiaron la biodegradación del resorcinol en *Pseudomonas sp* aisladas de muestras de suelo de Irán. En primer lugar, las bacterias se cultivaron en agar Mueller-Hinton con 2 g de extracto de carne de vacuno, 17.5 g de hidrolizado ácido de caseína, 1.5 g de almidón y 17.0 g de agar por litro y se incubaron a 30°C durante un día para después transferirlas al medio de caldo Mueller-Hinton con las mismas cantidades por litro. Cuando el cultivo tuvo la turbidez adecuada se utilizaron 300  $\mu\text{L}$  de estándar de 0.5 McFarland para el procedimiento de degradación microbiana en medio mineral: 3 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 12 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.5 g de  $\text{NaCl}$ , 0.246 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 0.147 g de  $\text{CaCl}_2$  por litro ajustado el pH utilizando 0.1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los experimentos se realizaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL que contenían 200 mL de medio mineral reforzado con 40 mg/L de resorcinol esterilizado como única fuente de carbono (Hajizadeh, 2016).

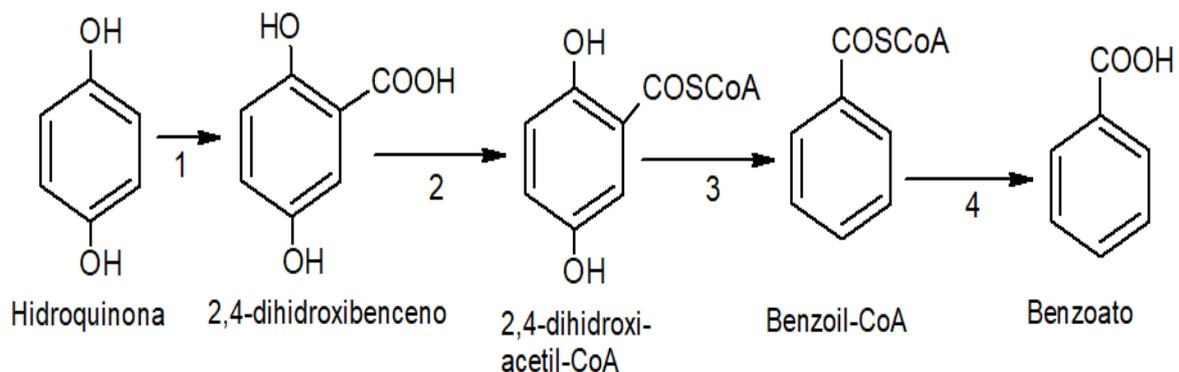
Para evaluar la biodegradación de resorcinol por *Pseudomonas sp.*, los tubos falcon se incubaron con 80 r/min a 30 °C durante 12 días. Después de 12 días, se pasaron 20 mL de las muestras a los tubos falcon y se centrifugaron a 13,000 r/min durante 15 min para eliminar los restos bacterianos. El sobrenadante (10 mL) se utilizó para la exploración espectroscopia ultravioleta-visible a longitudes de onda de 230-310 nm repitiendo al menos tres veces los experimentos, los resultados se muestran en la siguiente gráfica [figura 4.10] donde se ve la absorbancia antes y después de realizar la degradación (Hajizadeh, 2016).



**Figura 4.10.** Curvas espectrofotométricas del resorcinol antes y después de la degradación por *Pseudomonas sp.*, tomada de (Hajizadeh, 2016).

- **Hidroquinona**

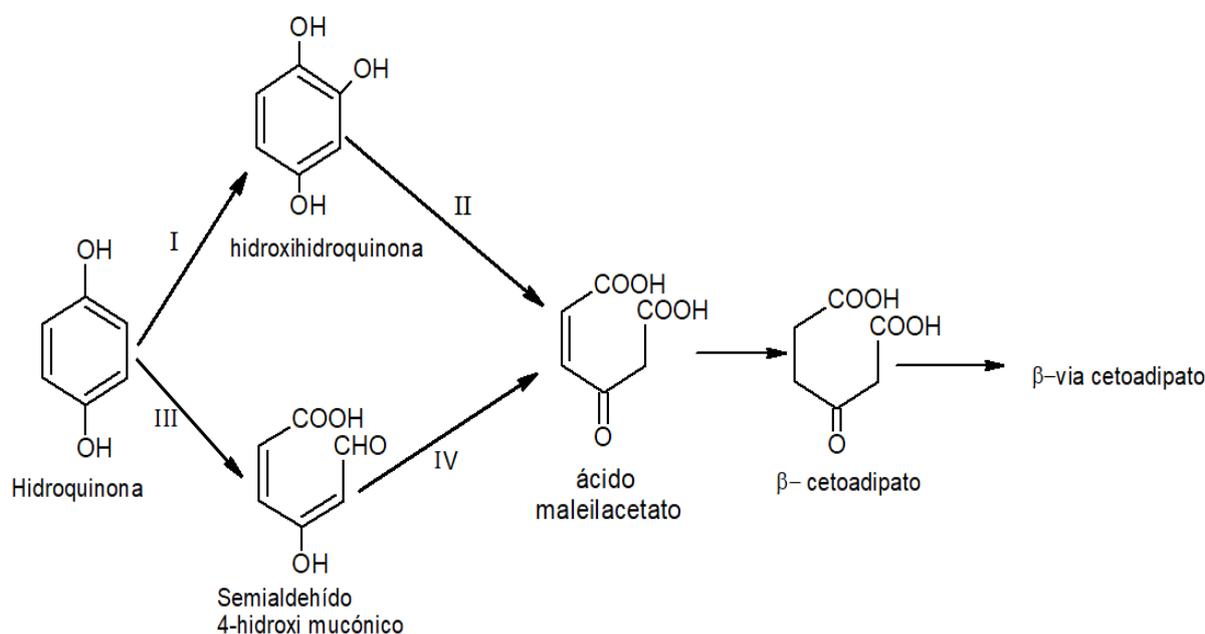
Este compuesto puede ser degradado por dos diferentes vías metabólicas dependiendo de la disponibilidad de oxígeno. La degradación anaerobia comienza con una carboxilación intermedia para producir 2,5-dihidroxibenzoato (gentisato) catalizada por una enzima carboxilasa que es inducible gracias a que la única fuente de carbono y energía es la hidroquinona (Gorny, N., 1994). Después de la síntesis del gentisato y al unirse al acetil-CoA este compuesto se activa, las células emplean al benzoato y a los metabolitos activados en la vía catabólica beta-oxidativa, este proceso se presenta en la figura 4.11 (Engüita, F. J., 2013).



**Figura 4.11.** Vía anaerobia de la metabolización de la hidroquinona, modificada de (Engüita, F. J., 2013).

No obstante, sólo existen pocos organismos capaces de degradar la hidroquinona reportados en la literatura, algunos ejemplos son las bacterias reductoras de sulfato del género *Desulfococcus* (Gorny, N., 1994) y las bacterias deshalogenadoras aisladas de consorcios del suelo junto con hongos filamentosos (Milliken, C. E., 2004).

En condiciones aeróbicas la hidroquinona tiene dos vías diferentes, canalizando hacia la vía del beta-cetoadipato. En la primera vía característica en bacterias y hongos se presenta la hidroxilación de la hidroquinona a hidroxihidroquinona seguida de una reacción de fisión del anillo catalizada por una 1-2-dioxigenasa. En la segunda vía, exclusiva de organismos procariotas, la degradación ocurre por la división del anillo por una hidroquinona específica (1,2-dioxigenasa) y el semialdehído generado es oxidado a maleilacetato, estas rutas se pueden observar en la figura 4.12 (Enguita, F. J., 2013).

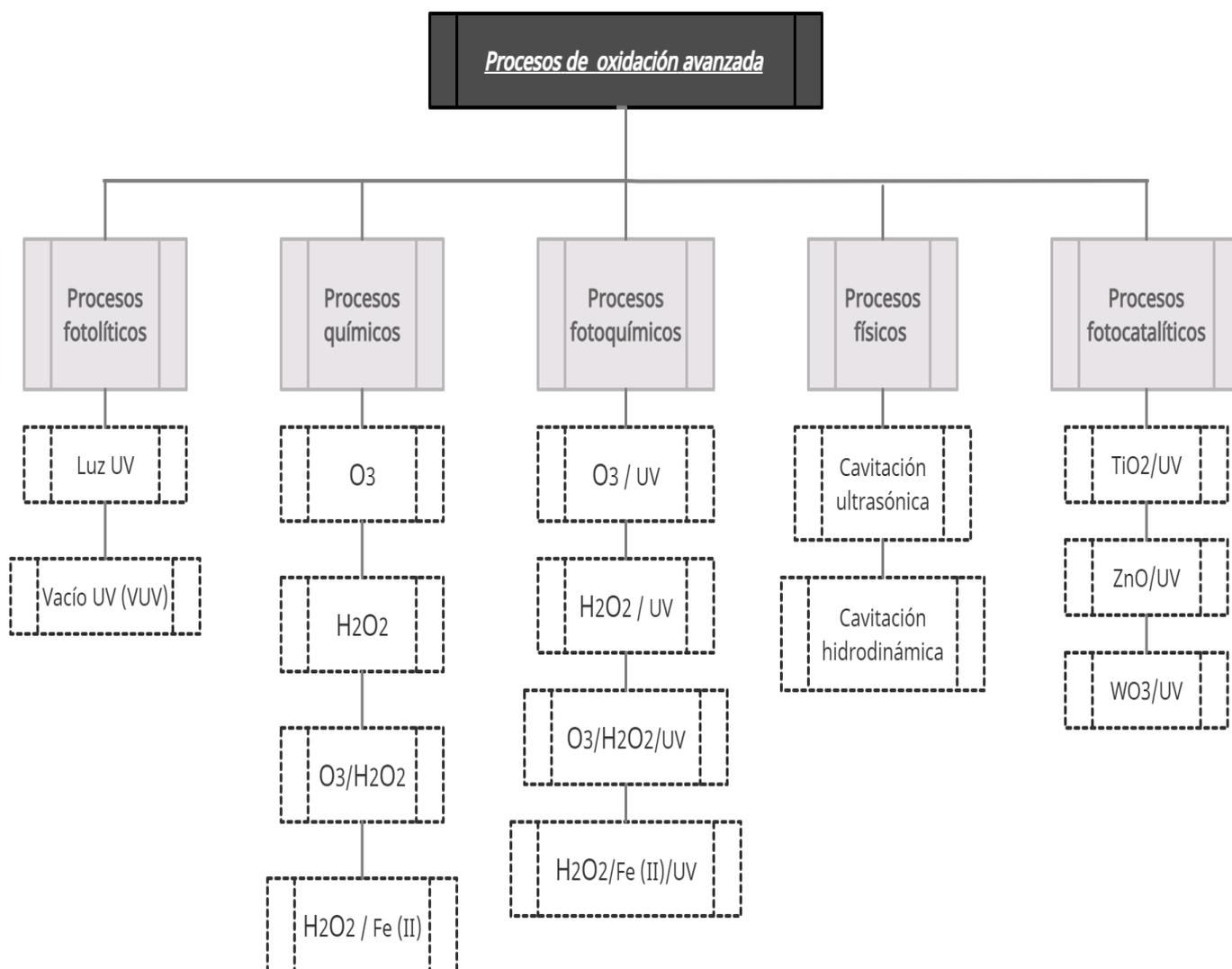


**Figura 4.12.** Dos vías de la biodegradación de la hidroquinona bajo condiciones aerobias, modificada de (Enguita, J. F., 2013).

### 4.3. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) resultan ser métodos eficientes que generan en un compuesto orgánico una oxidación casi completa a productos inocuos como el dióxido de carbono, agua, y ácidos minerales. Este tipo de proceso puede dividirse en oxidaciones fotoquímicas ( $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $Fe^{3+}/UV$ ), fotocatalisis de semiconductores ( $TiO_2/UV$ ), oxidaciones químicas ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) (Lam, W.

S., 2005) y procesos electroquímicos (Chiva, S., 2017). En la figura 4.13 se presenta un esquema sobre los principales tipos de tratamientos que pertenecen a los (POA) (Emili, E., Pemu, B., 2014).



**Figura 4.13.** Clasificación de los procesos de oxidación avanzada. Editado de (Emili, E., Pemu, B., 2014).

### 4.3.1. Tratamiento fotocatalítico

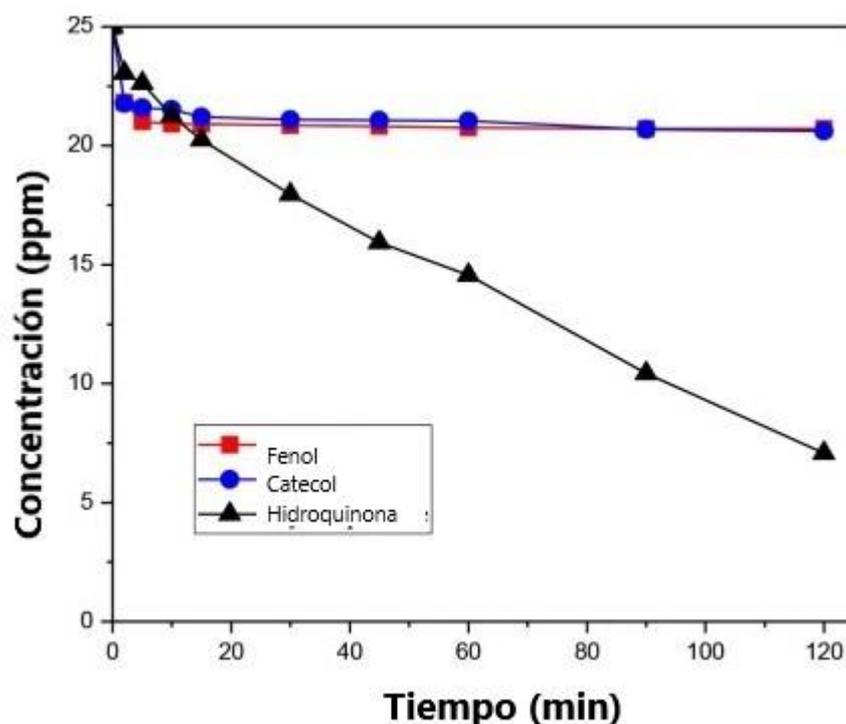
La fotocatalisis es un POA, en este tipo de tratamiento se realiza en condiciones ambientales, requiere de oxígeno atmosférico como oxidante y utiliza un catalizador semiconductor.

Dentro de las ventajas de este tratamiento se puede encontrar que no es necesaria la adición de productos químicos, así como que utiliza la luz ultravioleta cercana y la mineralización completa del contaminante.

El proceso de degradación por este tratamiento es a partir de la iluminación UV de partículas semiconductoras de  $\text{TiO}_2$  o de  $\text{ZnO}_2$  esto generará pares de electrones y huecos dentro de los semiconductores. Los huecos de la banda de valencia llevaran a la generación de radicales  $\cdot\text{OH}$ , estos radicales actúan como agentes oxidantes, los cuales darán paso a una degradación en este caso una degradación fotocatalítica (Pardeshi, S. K., 2009).

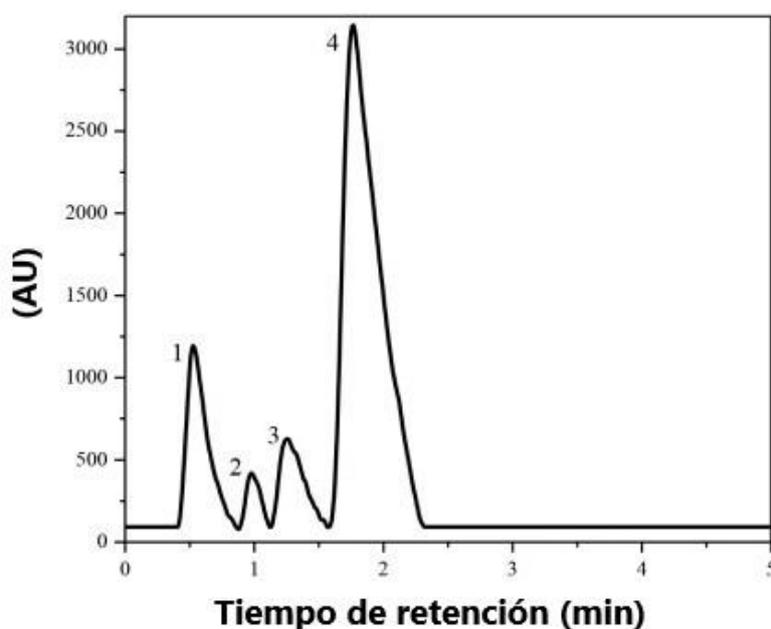
#### ● CATECOL E HIDROQUINONA

En un artículo de Mesa Murcia sobre la “Photocatalytic degradation of Phenol, Catechol and Hydroquinone over Au-ZnO nanomaterials”, se presenta la degradación de dos de los compuestos objeto de estudio en esta tesis. Antes de realizar la experimentación en condiciones fotocatalíticas, se llevaron a cabo experimentos de fotólisis, los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.14, se puede apreciar que a diferencia de los otros dos compuestos la hidroquinona presenta gran respuesta de degradación de 25 a 7 ppm bajo iluminación, esto se realizó con el propósito de generar una idea del comportamiento de los compuestos orgánicos durante la degradación fotocatalítica y observar si aún la hidroquinona seguiría siendo el contaminante que se degrada mejor (Murcia, J. J., 2020).



**Figura 4.14.** Ensayo de fotólisis para fenol y los dihidroxibencenos catecol e hidroquinona bajo luz UV-Visible. Tomado de (Murcia, J. J., 2020).

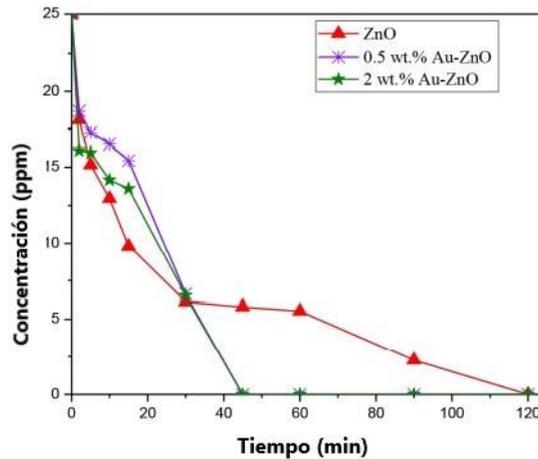
Después de 5 min de fotodegradación de fenol utilizando nano partículas de ZnO como fotocatalizador se procedió a analizar las muestras por HPLC, en la figura 4.15 se observan 4 señales indicando que durante la degradación de fenol se formaron 3 intermediarios donde se observa catecol e hidroquinona, en el caso del intermediario 3, se catalogó como otro intermediario, atribuyendo este posible intermediario a resorcinol o un ácido orgánico de cadena corta, basando esto en la referencia indicada por diferentes autores (Murcia, J. J., 2020).



**Figura 4.15.** Señales de HPLC identificadas para fotodegradación de fenol sobre ZnO. (1) Catecol; (2) Hidroquinona; (3) Otro intermediario y (4) fenol. Tomado de (Murcia, J. J., 2020).

- **CATECOL**

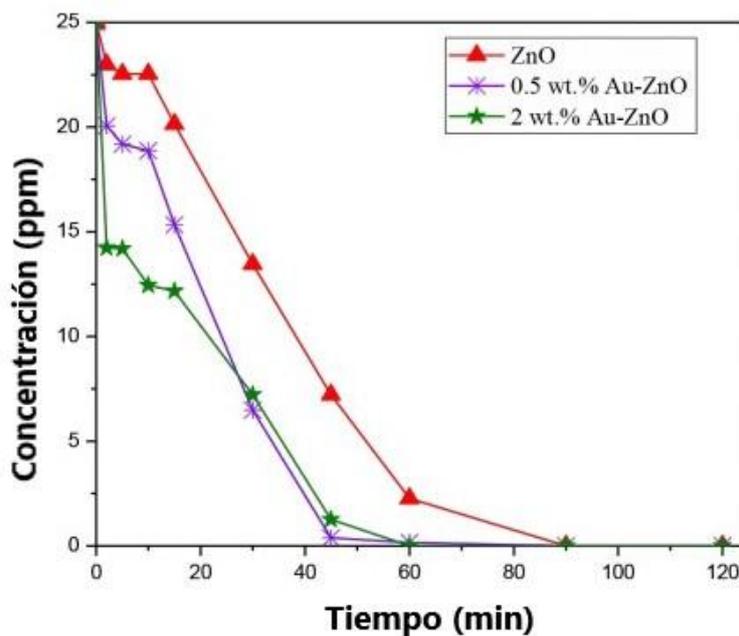
Para el caso específico en la degradación fotocatalítica con Au-ZnO de catecol, en la figura 4.16 se puede apreciar que la fotodegradación de catecol aumenta al utilizar el fotocatalizador modificado (Au-ZnO), sin embargo, entre los fotocatalizadores modificados preparados con 0.5 y 2 % de peso la diferencia es prácticamente nula, así mismo a los 45 min de la reacción se logró la mineralización completa de catecol (Murcia, J. J., 2020).



**Figura 4.16.** Evolución de la concentración de catecol después de la reacción fotocatalítica utilizando ZnO y los materiales modificados (Au-ZnO). Tomado de (Murcia, J. J., 2020).

● **HIDROQUINONA**

En este caso la hidroquinona se transforma en catecol durante la reacción fotocatalítica, en la figura 4.17 se observa el comportamiento de degradación de sustrato en presencia del fotocatalizador en distintas condiciones, mostrando que el catalizador modificado con oro presenta un mejor resultado de degradación, entre los fotocatalizadores modificados al 2 % y 0.5 % en peso en este caso se observa una ligera diferencia que es favorable en el caso del 2 % en peso de Au-ZnO (Murcia, J. J., 2020).



**Figura 4.17.** Evolución de la concentración de hidroquinona después de la reacción fotocatalítica utilizando ZnO y los materiales modificados (Au-ZnO). Tomado de (Murcia, J. J., 2020).

En comparación se pudo apreciar que el catecol y la hidroquinona presentan una mayor tasa de degradación del fenol, esto se atribuyó a que los primeros dos compuestos tienen presencia de dos grupos OH, y el enlace OH puede romperse dando lugar a la transformación de catecol y la hidroquinona, en el caso del fenol solo se tiene un grupo OH en su estructura.

En cada prueba de fotodegradación se calculó la velocidad de reacción total esto durante los primeros 60 min, en la tabla 4.0 se puede observar los resultados obtenidos, además, adicional a estos resultados se agregaron los resultados de velocidad de reacción de pruebas realizadas utilizando el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> en todo caso se observó una mejor eficiencia de fotodegradación en el caso de los fotocatalizadores modificados de Au-ZnO (Murcia, J. J., 2020).

**Tabla 4.0.** Tasa de degradación de compuestos fenólicos sobre fotocatalizadores de Au-ZnO, ZnO y TiO<sub>2</sub> tomado de (Murcia, J. J., 2020).

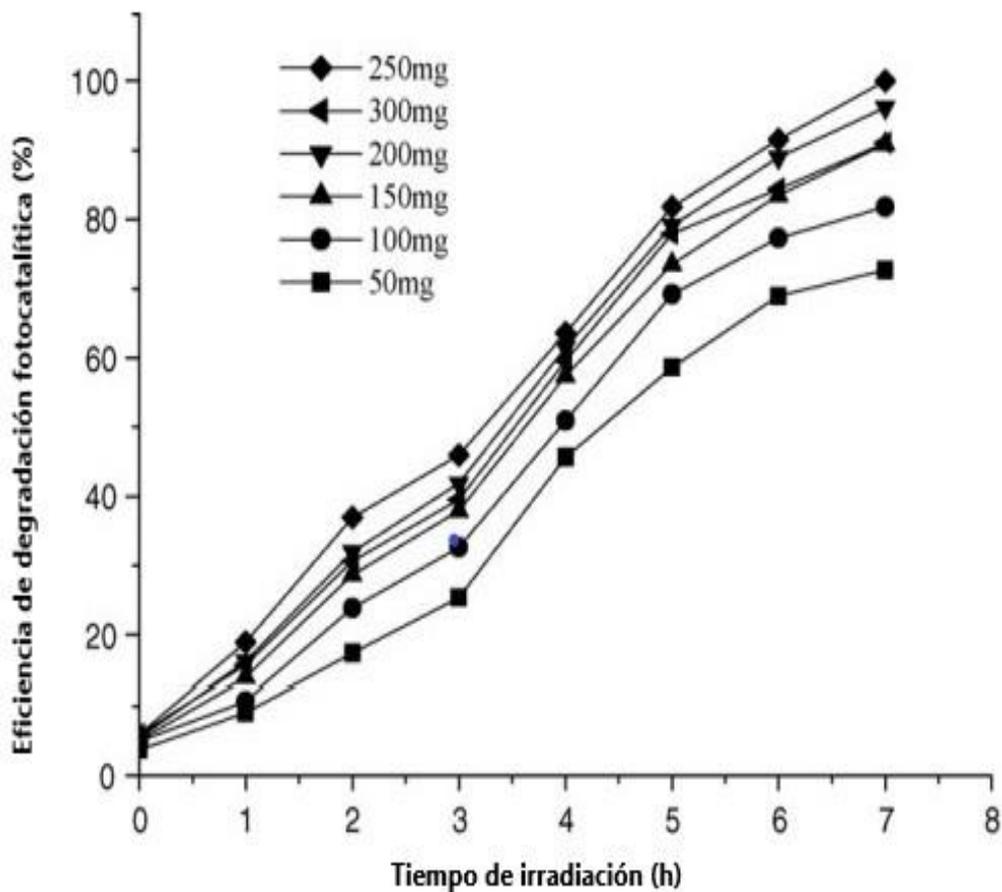
Compuesto fenólico	Tasa de degradación (mg L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )			
	TiO <sub>2</sub>	ZnO	0.5 % peso Au-ZnO	2 % peso Au-ZnO
Fenol	3.20 x10 <sup>-3</sup>	3.50 x10 <sup>-3</sup>	6.71 x10 <sup>-3</sup>	6.90 x10 <sup>-3</sup>
Catecol	3.98 x10 <sup>-3</sup>	4.74 x10 <sup>-3</sup>	7.70 x10 <sup>-3</sup>	7.70 x10 <sup>-3</sup>
Hidroquinona	3.92 x10 <sup>-3</sup>	6.81 x10 <sup>-3</sup>	7.13 x10 <sup>-3</sup>	7.30 x10 <sup>-3</sup>

#### ● RESORCINOL

S.K. Pardeshi, A.B. Patil hablan en su investigación “Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide” cómo llevaron a cabo una degradación fotocatalítica de resorcinol, en este caso se utilizó como semiconductor Óxido de Zinc (ZnO) y radiación UV natural a condiciones ambientales (Pardeshi, S. K., 2009).

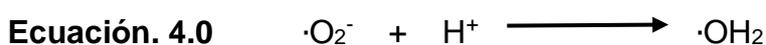
Se realizaron pruebas en ausencia del catalizador, no obteniendo ningún resultado de degradación fotocatalítica, posteriormente se realizaron pruebas con el fotocatalizador a diferentes concentraciones en la Figura 4.18 se observan los resultados obtenidos, tal como se aprecia al aumentar la cantidad de ZnO se mostró un aumento en la eficiencia de la degradación, esto hasta llegar a una cantidad de 250 mg, posterior a esta cantidad (300 mg) se observó una disminución en el porcentaje de eficiencia de degradación fotocatalítica. Esto puede ser debido a que la

cantidad de ZnO aumentó por encima del valor límite, posiblemente generando un aumento de turbidez afectando la penetración de luz solar, generando así una dispersión de la luz. En la tabla 4.1 se presenta el comportamiento de la DQO (cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica) y el porcentaje de eficiencia durante los diferentes tiempos de degradación hasta 7 h a distintas concentraciones, en esta tabla se puede observar que la DQO vuelve a presentar un aumento al tener una cantidad mayor de ZnO (300 mg) (Pardeshi, S. K., 2009).

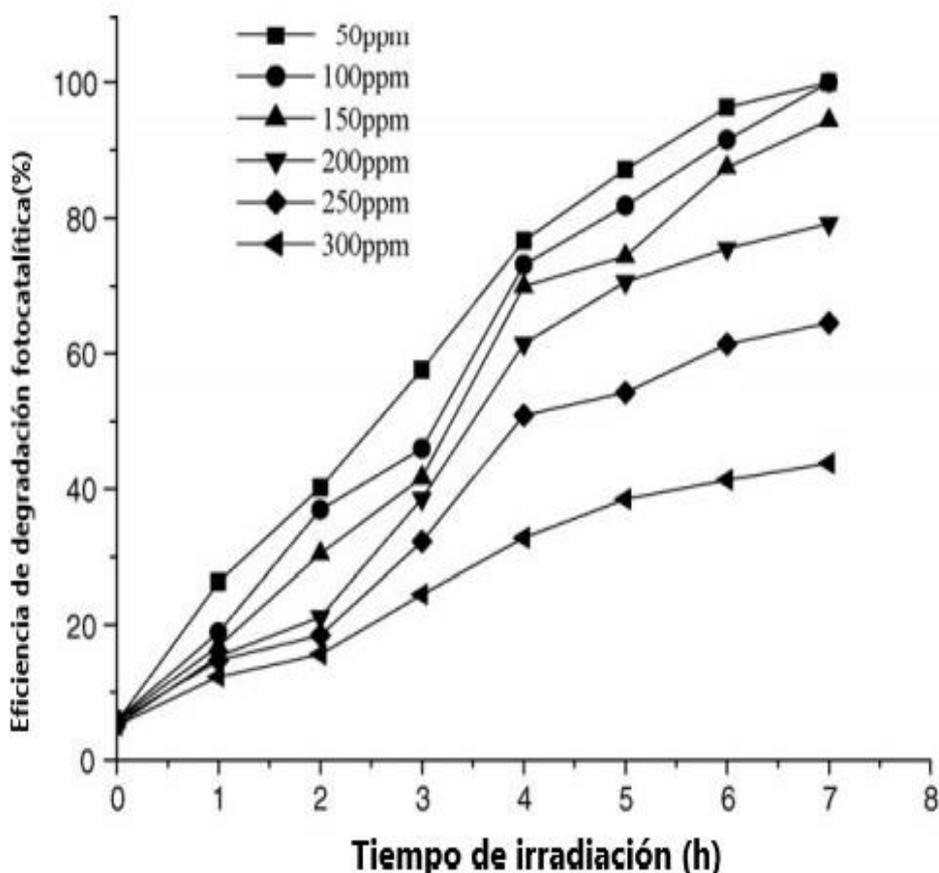


**Figura 4.18.** Efecto del aumento de fotocatalizador sobre la eficacia de degradación fotocatalítica [resorcinol] = 100 ppm; DQO inicial = 170.72 ppm; pH inicial = 6.8; Intensidad de luz solar =  $1.7 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1} cm^{-2}$ . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).





Tomando en cuenta las anteriores condiciones se estableció la cantidad de 250 mg de ZnO para realizar pruebas de degradación a diferentes concentraciones del contaminante resorcinol, en la figura 4.19 se muestran los resultados obtenidos donde se puede apreciar que el porcentaje de eficiencia es inversamente proporcional al aumento de la cantidad de concentración de resorcinol. Al aumentar la concentración de resorcinol, se absorben más moléculas de éste en la superficie de ZnO, sin embargo, el número de radicales hidroxilos,  $O_2$  (ecuaciones 2.0,3.0,4.0) se mantiene constante, así mismo los radicales hidroxilos y  $O_2$  que atacan el sustrato serán menores comparadas con las moléculas de resorcinol. A partir de las condiciones observadas en esta investigación se encuentra que la cantidad máxima de resorcinol degradada por 250 mg de fotocatalizador es de 100 ppm (*Pardeshi, S. K., 2009*).



**Figura 4.19.** Efecto de la concentración de resorcinol sobre la eficacia de degradación fotocatalítica [ZnO] = 250 mg/ 100 mL; pH = 6-7; Intensidad de luz solar =  $1.7 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1} cm^{-2}$ . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009)

Después de seleccionar 250 mg de fotocatalizador y una concentración de resorcinol de 100 ppm se procedió a establecer el parámetro de pH, en la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos a partir de distintos pH (de 4 a 10) a las condiciones de fotocatalizador y contaminantes ya mencionadas, se observa que la eficacia de la degradación fotocatalítica, así como la DQO no son tan eficientes a pH's ácidos, esto puede deberse a que a estos valores de pH el fotocatalizador presenta una ligera disolución, conforme se observa el aumento de pH se muestra una mejor eficacia de degradación fotocatalítica, así como la eliminación de DQO. La razón por la que no se llevó a cabo a un pH mayor es porque después del pH de 9 no se observaron cambios apreciables en la degradación fotocatalítica del contaminante, la figura 4.20 se puede observar de forma esquemática el comportamiento a los diferentes pH's presentados. Con respecto al parámetro de tiempo de irradiación es observable que a ciertas condiciones después de 7 h se observó una degradación fotocatalítica completa (Pardeshi, S. K., 2009).

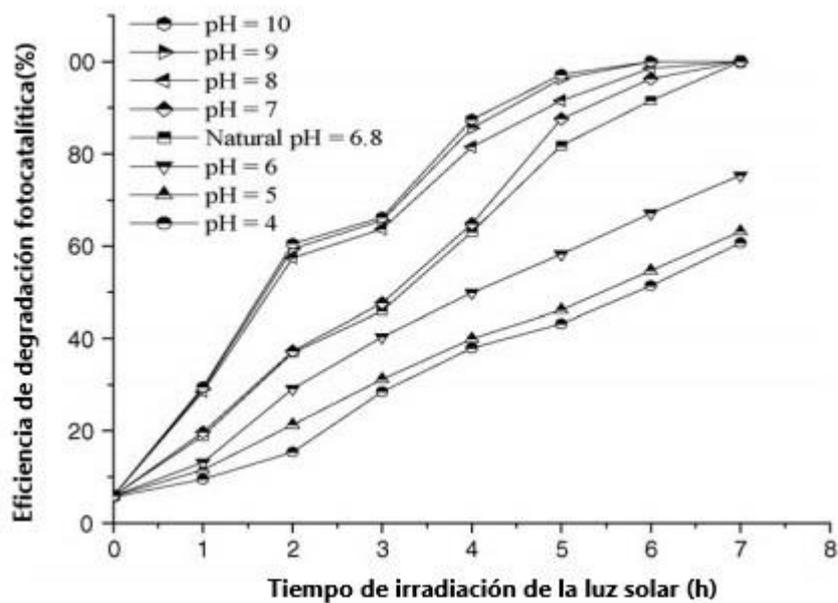
**Tabla 4.2.** Efecto del pH inicial sobre la eficiencia de PCD ([resorcinol] = 100 ppm; DQO inicial =170.72 ppm; [ZnO]= 250 mg/100 mL; intensidad de la luz solar =  $1.7 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1} cm^2$ . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).

pH		Tiempo de irradiación de la luz solar (h)							
		0	1	2	3	4	5	6	7
4	DQO (ppm)	161	154.5	144.5	122	106	97	83	67
	PCD (%)	5.6	9.5	15.4	28.5	38	43	51.4	61
5	DQO (ppm)	160.8	151	134.4	117.5	102.5	92	77.4	63
	PCD (%)	6	11.5	21.3	31.2	40	46.2	54.7	63
6	DQO (ppm)	160.6	148.3	121	102	85.6	71.4	56.2	42
	PCD (%)	6	13.2	29	40.4	50	58	67	75.3
6.8	DQO (ppm)	160.6	138.4	108	92	62	31	14.4	0
	PCD (%)	6	19	37	46	64	82	91.6	100
7	DQO (ppm)	160.6	137	107	89.4	60	21	6.4	0
	PCD (%)	5.9	19.7	37.3	47.7	64.8	87.6	96.3	100
8	DQO (ppm)	160.6	122	73	62	31.6	14.4	2.4	0
	PCD (%)	6	28.5	57.4	63.7	81.5	91.6	98.6	100
9	DQO (ppm)	161	121	69.4	58.8	24.6	6.4	0	0
	PCD (%)	6	29	59.4	65.5	85.6	96.4	100	100
10	DQO (ppm)	161	120.4	67.4	57.7	21.4	4.8	0	0
	PCD (%)	6	29.5	60.5	66.2	87.5	97.2	100	100

\*Degradación fotocatalítica - PCD

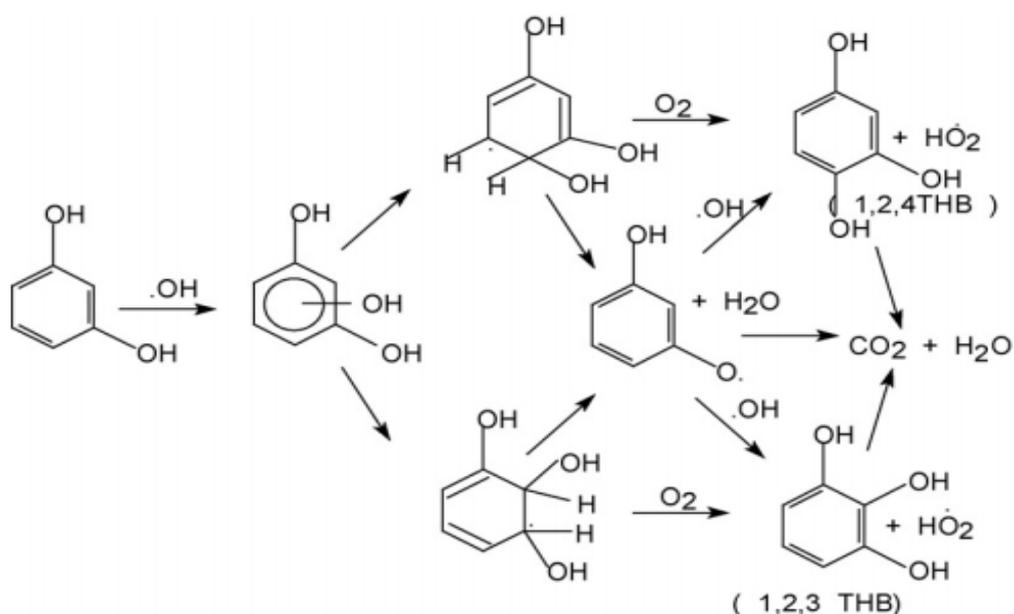
\*Demanda Química de Oxígeno - DQO

\*pH natural de una solución de resorcinol de 100 ppm.



**Figura 4.20.** Efecto del pH inicial sobre la eficacia de degradación fotocatalítica [resorcinol] = 100 ppm; DQO inicial= 170.72 ppm; [ZnO] 250mg/100mL; Intensidad de luz solar =  $1.7 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1} cm^{-2}$ . Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009)

Por otra parte, esta investigación presenta una propuesta de mecanismo de degradación presentada en la figura 4.21 donde se puede observar las posibles rutas que pueden llevarse a cabo en la degradación foto catalítica del resorcinol, se puede apreciar que independientemente de las dos posibles rutas el producto de degradación continúa siendo  $CO_2$  y  $H_2O$  (Pardeshi, S. K., 2009).

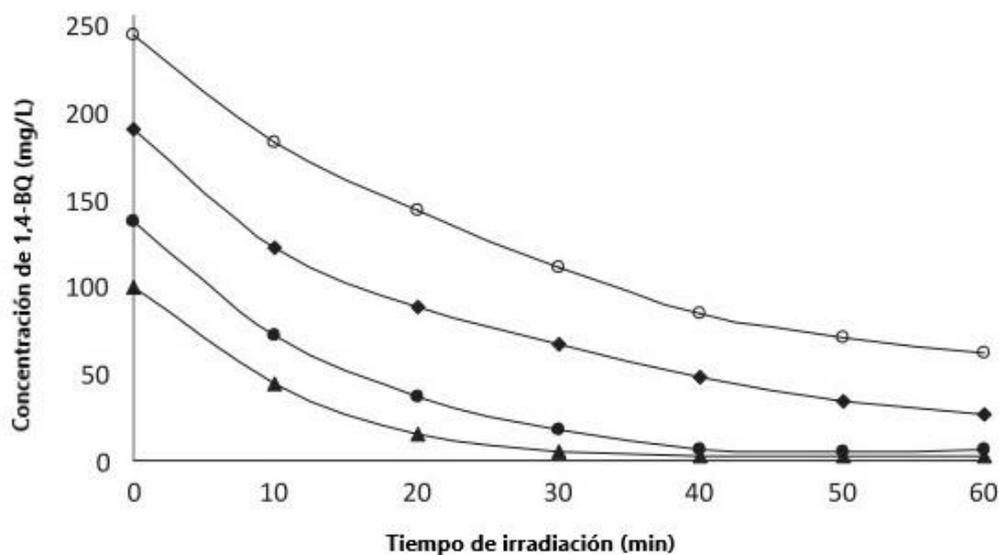


**Figura 4.21.** Mecanismo de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica con radiación solar de resorcinol con ZnO. Tomado de (Pardeshi, S. K., 2009).

## • BENZOQUINONA

En una investigación prestan atención a la degradación de 1,4-benzoquinona como contaminante, aunque generalmente la benzoquinona es presentada como un intermediario. Se decidió no usar el fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  ya que se identificó que la tasa de eliminación de benzoquinona utilizando este fotocatalizador es muy lenta, encontraron que solo el 14 % de benzoquinona inicial se mineralizó en 240 min mientras que el resto se convirtió en intermediarios, principalmente hidroquinona. Así mismo, se decidió tomar la decisión de llevar a cabo la investigación utilizando  $\text{ZnO}$  esperando obtener un mejor proceso de mineralización (Abdollahi, Y., 2012).

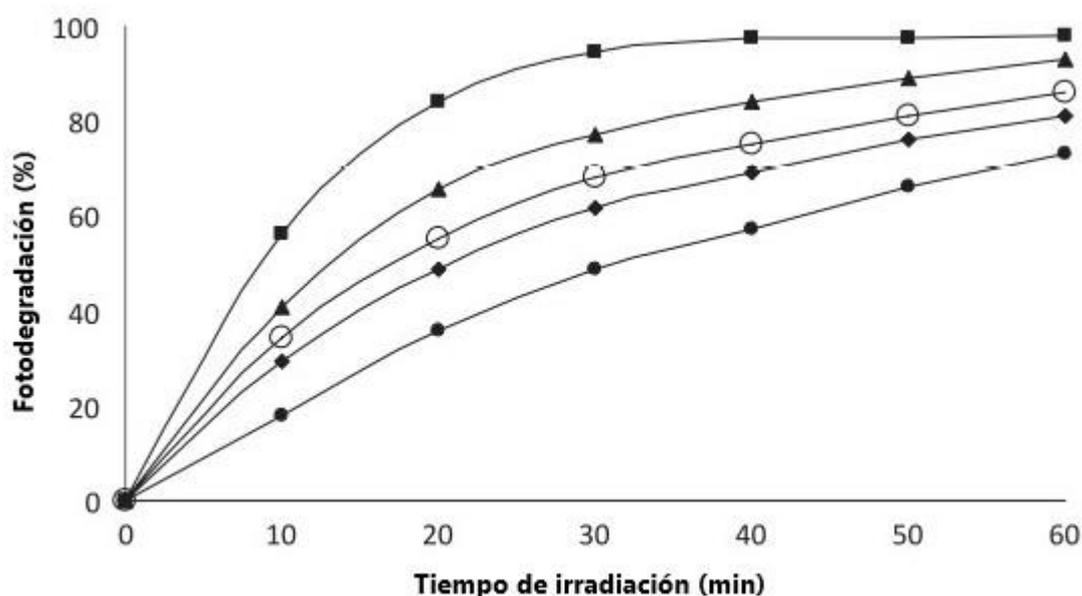
Primero realizaron un estudio del comportamiento de degradación del sustrato a diferentes concentraciones, así como se muestra en la figura 4.22 se variaron concentraciones de benzoquinona de 100 mg/L hasta 250 mg/L, se observa que la degradación de benzoquinona disminuye conforme se aumenta la concentración de la misma, este comportamiento puede ser debido a que al aumentar el sustrato se va reduciendo la fotoabsorción por parte del catalizador (Abdollahi, Y., 2012).



**Figura 4.22.** Efecto de la concentración de 1,4-Benzoquinona en la eficiencia de degradación, (▲) 100 mg/L, (●) 150 mg/L, (◆) 200 mg/L, (○) 250 mg/L, condición inicial:  $[\text{ZnO}] = 1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 7.55$  y  $25^\circ\text{C}$ . Tomado de (Abdollahi, Y., 2012).

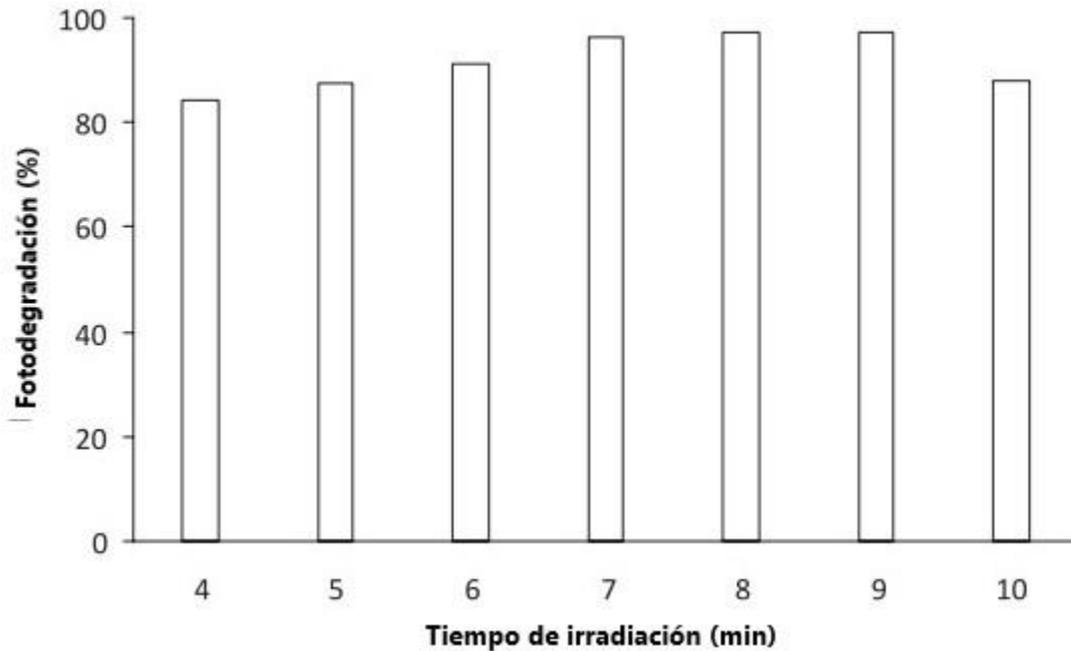
Posteriormente llevaron a cabo experimentos a diferentes concentraciones de catalizador, en la figura 4.23 se observa que el aumento de la concentración hasta 1 g/L mejora el porcentaje de degradación, sin embargo, al igual que en el caso de la investigación anterior a concentraciones mayores de determinada cantidad (en este

caso 1 g/L) se observa un efecto inverso en el porcentaje de degradación del sustrato. Ellos atribuyen este comportamiento a un efecto de cribado por exceso de partículas ZnO en la solución (Abdollahi, Y., 2012).



**Figura 4.23.** Efecto de la concentración de fotocatalizador en la degradación de 1,4-Benzoquinona a 25°C. [benzoquinona]= 100mg/L, pH<sub>inicial</sub>= 7.55, (◆) 0.5 g/L, (■) 1 g/L, (▲) 2 g/L, (○) 3 g/L, (●) 4 g/L. Tomado de (Abdollahi, Y., 2012).

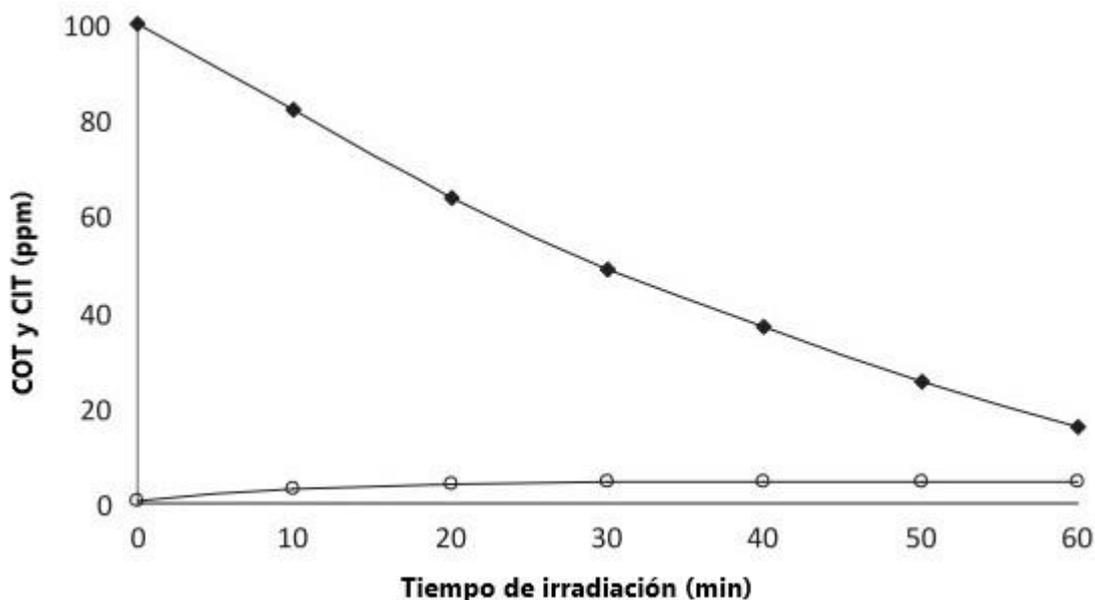
Con los parámetros anteriores establecidos, se continuó con el estudio del efecto del pH, en la figura 4.24 se aprecia que el pH que presentó mayor porcentaje de fotodegradación (100 %) fue el pH 9, los valores de pH menores y mayores a este valor presentan un menor porcentaje de fotodegradación, sin embargo, es observable que la diferencia de pH en las condiciones de estudio es casi insignificante, atribuyendo esto a que el pH en condiciones alcalinas de pH de 8 a 9 es más factible que los radicales hidroxilo se regeneren en la superficie del fotocatalizador, el caso de la disminución de porcentaje de degradación a pH 10 se atribuyó a la posibilidad de que la presencia de captadores de radicales hidroxilo pudieran generar especies oxidantes más débiles (Abdollahi, Y., 2012).



**Figura 4.24.** Efecto del pH en la fotodegradación de 1,4-Benzoquinona a temperatura ambiente, [BQ]= 100 mg/L, [fotocatalizador] 2= 1g/L, tiempo de irradiación 60 min (Abdollahi, Y., 2012).

En este estudio durante la degradación de benzoquinona solo se detectó como intermediario de degradación la hidroquinona, como se ha presentado en tratamientos anteriores expuestos en esta tesis y en diversas referencias que la benzoquinona forma el borde de la apertura del anillo durante la degradación de compuestos como catecol, resorcinol, etc. Por otra parte, que se identificara hidroquinona como intermediario no resulta ser algo erróneo ya que se sigue respetando el orden de formación de intermediario debido a que la formación de hidroquinona a partir de benzoquinona es un proceso reversible (Abdollahi, Y., 2012).

La mineralización del compuesto orgánico es uno de los objetivos principales de la fotodegradación, esta puede ser seguida a través del valor de Carbono Orgánico Total (COT). Durante este proceso de degradación fotocatalítica también se tomaron los valores de COT y carbono inorgánico total CIT, los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.25, se observa la disminución de COT conforme aumenta el tiempo de irradiación, indicando así la desaparición de los intermediarios de la benzoquinona, así mismo se concluye que el 84 % de carbono orgánico es eliminado en forma de CO<sub>2</sub>, el 16 % de COT residual se atribuye a la presencia de productos no identificados como ácidos carboxílicos (Abdollahi, Y., 2012).



**Figura 4.25.** Evolución temporal de COT y CIT durante la fotodegradación de 1,4-Benzoquinona, (  $\blacklozenge$  ) COT (  $\circ$  ) CIT. Condiciones iniciales:  $[BQ]= 100 \text{ mg/L}$ ,  $[ZnO]= 1\text{g/L}$  y  $\text{pH}= 7.55$ . Tomada de (Abdollahi, Y., 2012).

### 4.3.2. Tratamiento por reacción tipo Fenton

Algunos investigadores han analizado la eficacia de diferentes procesos oxidativos relacionados con la Fenton, como: tipo - Fenton, solar-Fenton, y UV-Fenton, mediante la degradación de fenol en la figura 39.0 se presentan la comparativa de estos distintos procesos. En esta figura se muestran 4 diferentes procesos de degradación tipo Fenton en función del tiempo, como se puede observar los resultados obtenidos de estos investigadores que el tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no resultó ser tan efectivo como los otros tratamientos para degradar fenol, ya que con este tratamiento permanece en solución casi el 99 % del fenol después de 120 min.

Para el caso del tratamiento Fenton al añadir el ion ferroso a una solución acuosa de peróxido de hidrógeno se generan radicales hidroxilos, los cuales atacan al sistema aromático, teniendo una degradación del 82 % de fenol (Kavitha, V., 2003).

La reacción Fenton se da utilizando el reactivo de Fenton, el cual consiste en una mezcla de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con Fe (II), para así generar una reacción catalítica homogénea.

Antes de finalizar el tratamiento el hierro utilizado deberá ser eliminado, para así evitar que se formen lodos al final de la degradación. Para evitar que suceda esto, a partir del proceso de oxidación catalítica heterogénea se permitirá recuperar el catalizador mediante filtración o magnéticamente. Por lo tanto, la síntesis de los catalizadores

Fenton mediante el uso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el soporte de óxidos metálicos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  etc., son convenientes debido a su alta actividad, rentabilidad y tratamiento más ecológico. Esta formación en solución acuosa puede descomponerse con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y producir radicales hidroxilos, el cual degrada el contaminante orgánico de la solución (Ec. 5.0) (Gogoi. A., 2017).



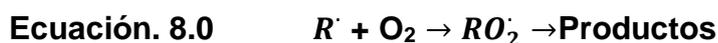
En cuanto a los últimos dos procesos el tratamiento Fenton con irradiación con rayos UV y luz solar natural, presentó una degradación del 95 % al 99 %, esta reacción generó un suministro continuo de radicales hidroxilos.

La reacción con la presencia de luz solar natural y rayos UV (290 a 400 nm) el ion férrico generado se reducirá para así formar el ion ferroso y radicales hidroxilos (Ec. 6.0) (Kavitha, V., 2003).

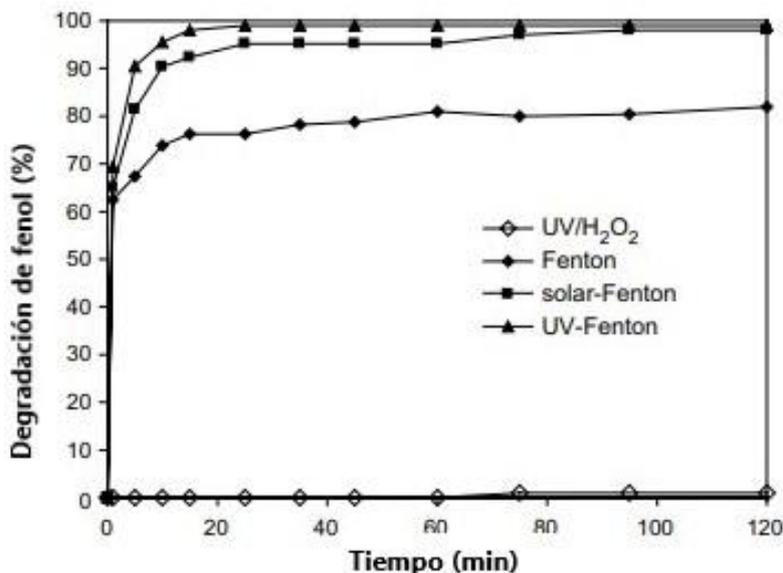


Otra reacción presenta una foto descarboxilación de carboxilatos férricos, los iones Fe (III) forman complejos estables y/o pares de iones que se asocian con carboxilatos y policarboxilatos, estos son complejos fotoquímicamente activos así mismo generan iones ferrosos por irradiación (Ec. 7.0).

El radical  $\text{R}\cdot$  puede reaccionar con el oxígeno y degradarse aún más (Ec. 8.0). Los iones ferrosos Fe (II) pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno y generar radicales hidroxilos (Ec. 5). Los carboxilatos se forman durante la oxidación fotocatalizada de contaminantes orgánicos (Safarzadeh-amiri A., 1997).

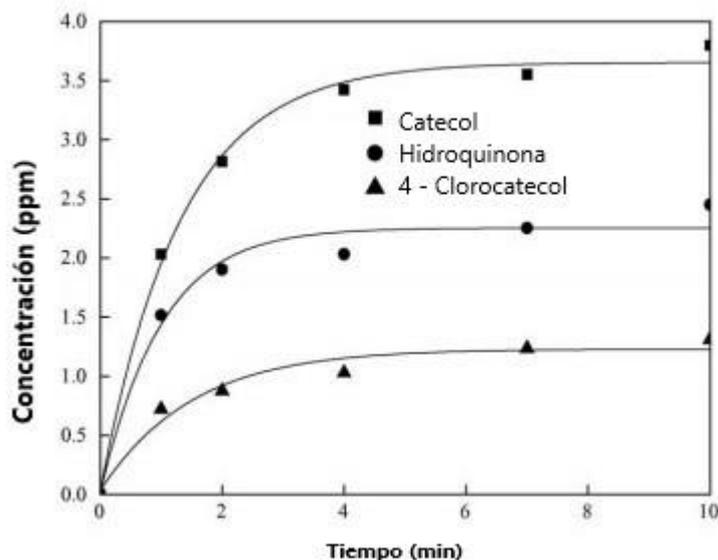


El ion ferroso generado participa en la reacción de Fenton, así como se muestra en la figura 4.26, formando radicales hidroxilos adicionales, generando así el proceso de degradación en comparación con los otros tratamientos (Kavitha, V., 2003).



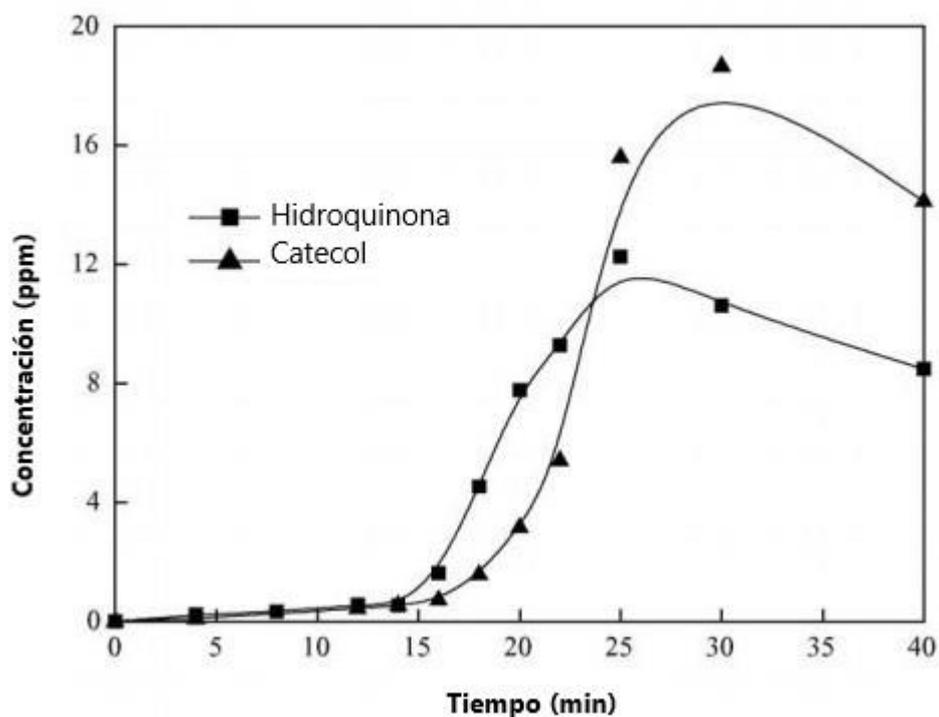
**Figura 4.26.** Degradación de fenol por diferentes procesos Fenton (condiciones: fenol = 212 mM, pH = 3.0 (Kavitha, V., 2003).

Por otra parte, Yingxun Du y colaboradores muestran el comportamiento de algunos intermediarios del fenol durante una reacción tipo Fenton en la figura 4.27 se muestra la formación de hierro (II) a partir de la reducción de hierro (III) por estos intermediarios (Du, Y., Zhou, M., Lei, L., 2006).



**Figura 4.27** Formación de Fe<sup>2+</sup> a partir de la reducción de Fe<sup>3+</sup> por los intermediarios: [4-clorocatecol, catecol, hidroquinona] = 5 mg/L, [Fe<sup>3+</sup>] = 5.6 mg/L, pH = 3, T = 25°C (Du, Y., Zhou, M., Lei, L., 2006).

En la figura 4.28 se presenta la formación de intermediarios del fenol durante el proceso de degradación por reacción Fenton.



**Figura 4.28.** Formación de intermediarios del fenol durante el proceso de degradación. [fenol]=1.0 mM, [Fe<sup>3+</sup>]=0.125 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=2.50 mM, pH=3.0, T=25°C (Du, Y., Zhou, M., Lei, L., 2006).

La reducción de Fe<sup>3+</sup> por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es muy pequeña para generar Fe<sup>2+</sup> rápidamente, por ende, la degradación del fenol en el periodo inicial es lenta, sin embargo, con los intermediarios como hidroquinona reducen el Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, así se promueve la degradación, como la formación de intermediarios y viceversa (Du, Y., Zhou, M., Lei, L., 2006).

- **Catecol**

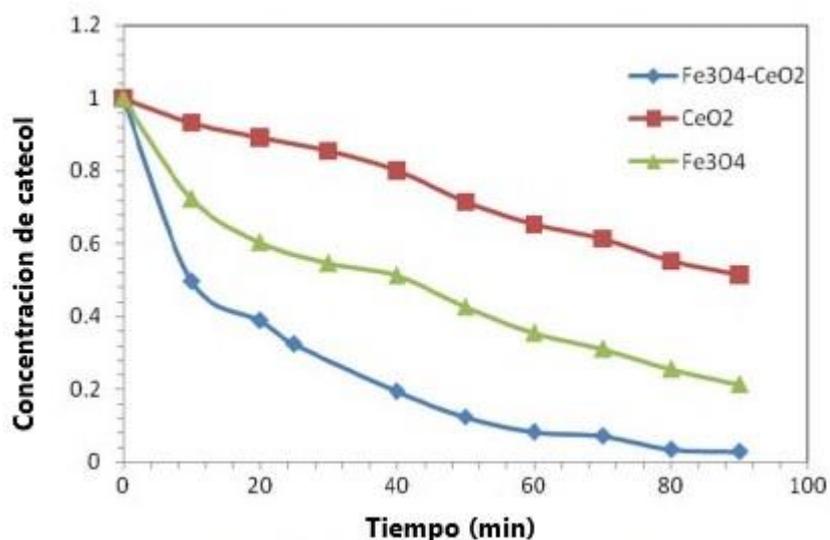
En un artículo publicado se muestran los resultados de un análisis experimental donde se observa cómo se llevó a cabo el proceso de degradación de catecol mediante el tratamiento de reacción Fenton.

En la tabla 4.3 se puede observar las variaciones obtenidas en diferentes condiciones, donde no se utilizó catalizador ni H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, donde solo no se utilizó catalizador y donde se utilizaron diferentes catalizadores, lo que es importante mencionar de esta tabla es la variación del porcentaje de degradación a partir de las distintas condiciones catalíticas, así como el cambio de la cantidad de DQO antes y después del proceso de degradación (Gogoi. A., 2017).

**Tabla 4.3.** Degradación catalítica del catecol sobre el catalizador CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Gogoi. A., 2017).

Catalizador	(DQO) mg/L		Degradación de catecol (%)
	Antes	Después	
Sin catalizador, sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	279	276	1.07
Sin catalizador, Solo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	258	250	3.10
CeO <sub>2</sub>	245	162	33.8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	247	91	63.1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	252	27	89.2

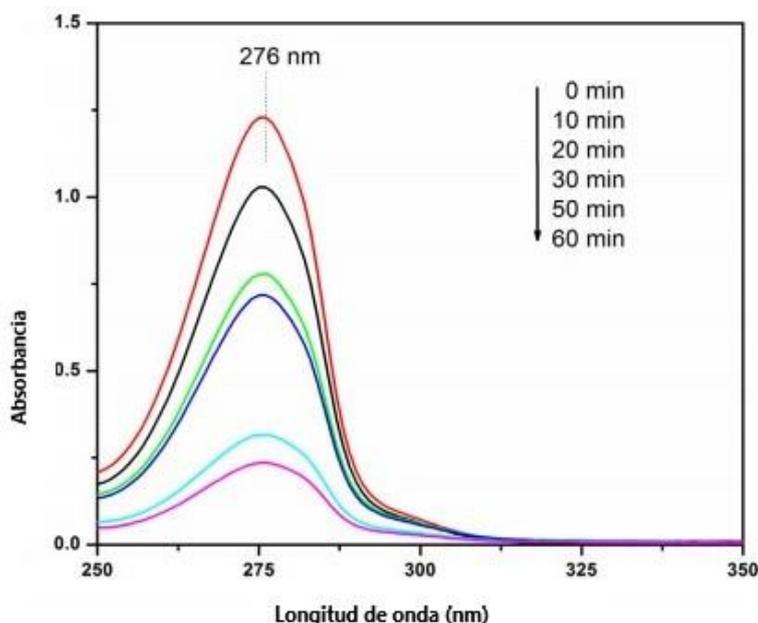
En la figura 4.29 se muestran los resultados obtenidos de la degradación de catecol con diferentes catalizadores en con una concentración de catecol de 10 mM y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 30 mM a un pH de 2.4. Se puede observar que la degradación con el catalizador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> los investigadores reportan un 89.2 % de degradación de catecol después de 1 h, esto lo atribuyen principalmente la disponibilidad de los sitios más activos con mayor superficie, disminuciones en el tamaño de las partículas (Gogoi. A., 2017).



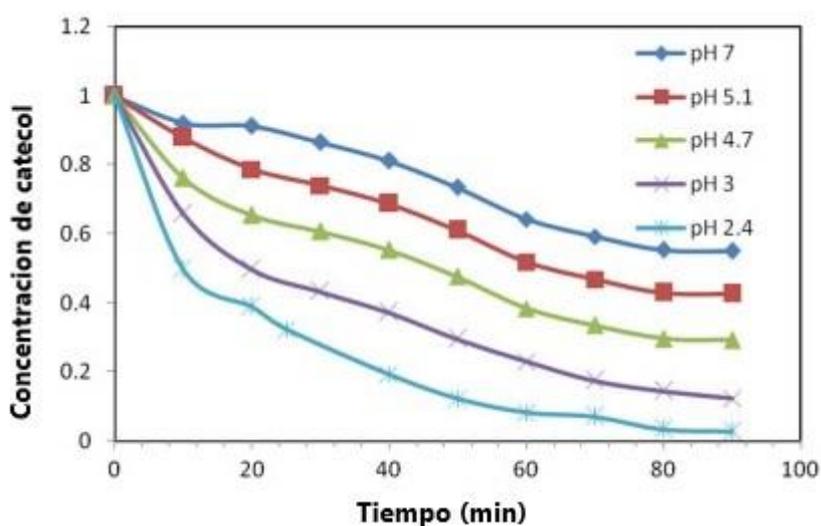
**Figura 4.29.** Comparativa de degradación de catecol por CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Gogoi. A., 2017).

En el artículo también presentan como cambio su absorbancia a partir de la degradación llevada a cabo a diferentes tiempos [figura 4.30]. En la figura 4.31 se observan los resultados que obtuvieron a diferentes variaciones de pH, donde se obtuvieron los mejores resultados de degradación a pH ácido de 2.4. Llevar la reacción en medio ácido genera radicales hidroxilos altamente oxidativos y que

degradan rápidamente los contaminantes orgánicos. La presencia de  $\text{CeO}_2$  potencia la disolución del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el  $\text{Ce}^{4+}$  se reduce a  $\text{Ce}^{3+}$  por la transferencia de  $1\text{ e}^-$  desde el  $\text{Fe}^{2+}$ , así mismo el  $\text{Ce}^{3+}$  cataliza una reacción similar a la de Fenton formando  $\cdot\text{OH}$  (Gogoi. A., 2017).

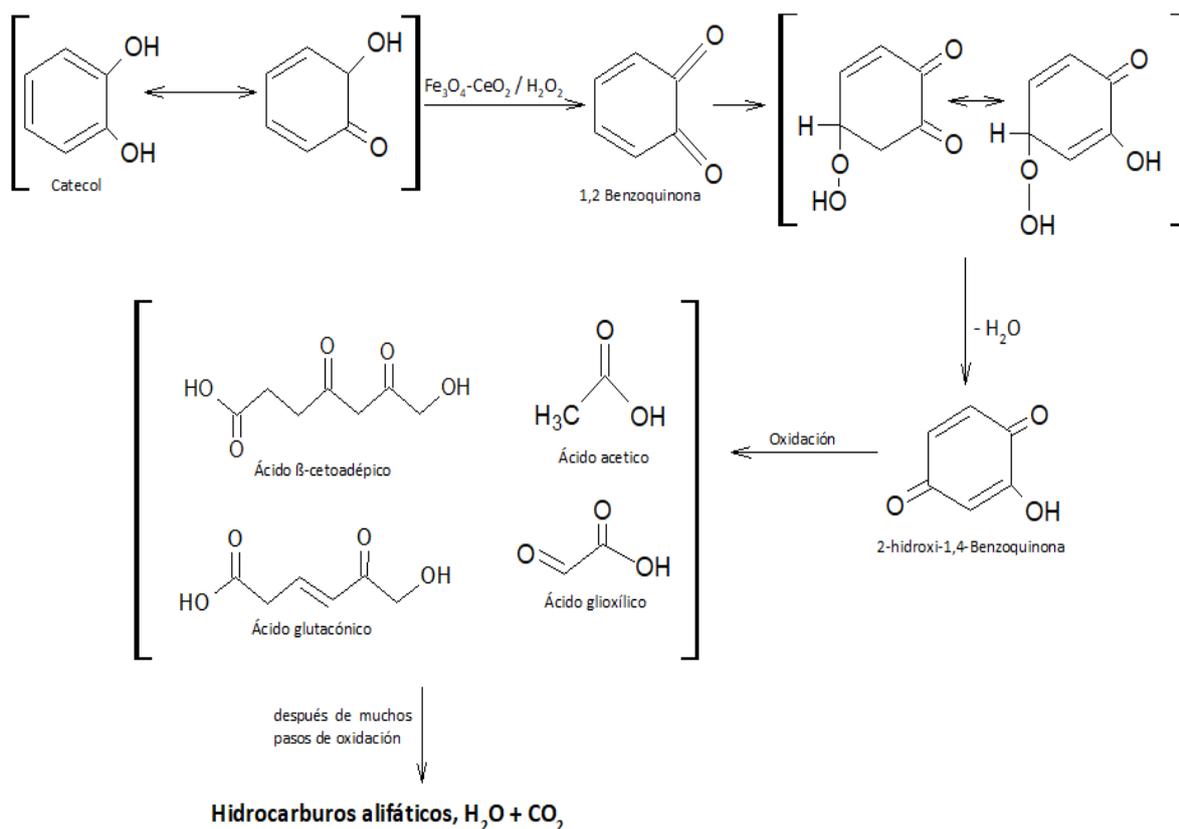


**Figura 4.30.** Espectro UV-vis muestra la degradación de catecol a  $\lambda_{max}=276\text{ nm}$  por  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]= 30 mM, [catecol]= 10 mM, catalizador = 50 mg pH = 2.4. Tomado de (Gogoi. A., 2017).



**Figura 4.31.** Efecto del pH en la degradación de catecol por  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]= 30 mM, [catecol]= 10 mM, catalizador = 50 mg a temperatura ambiente. Tomado de (Gogoi. A., 2017).

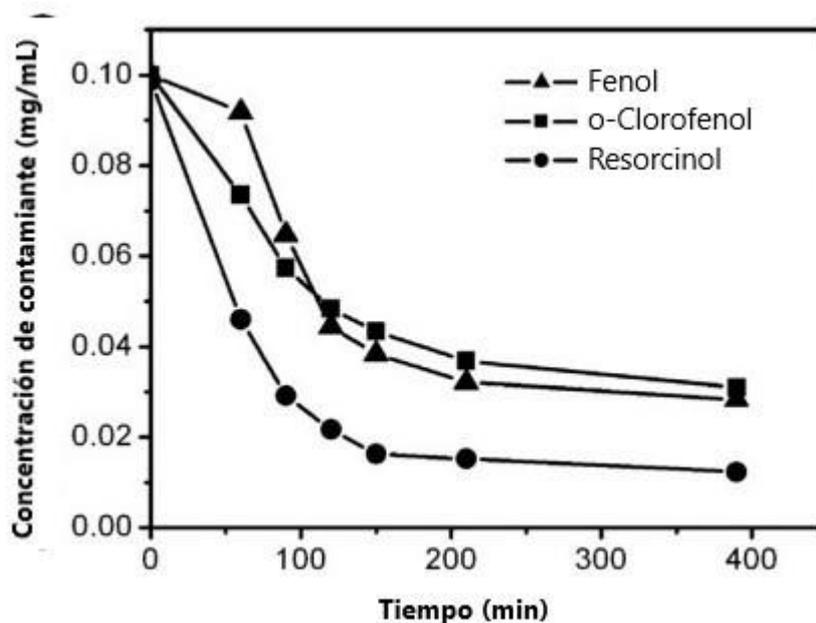
En la figura 4.32 se presenta un esquema propuesto para la degradación de catecol mediante este tipo de reacción, en donde se forma el intermediario 2-hidroxi-1,4-benzoquinona y consecuentemente se da la oxidación de hidrocarburos alifáticos, agua y dióxido de carbono (Gogoi. A., 2017).



**Figura 4.32.** Esquema de reacción propuesto para la degradación de catecol, mediante reacción tipo Fenton. Editado de (Gogoi. A., 2017).

### ● Resorcinol

En una investigación realizada por Qiu Liao y colaboradores, publicada con el nombre de “Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, al final de su investigación realizaron la degradación con reacción Fenton de otros compuestos fenólicos para investigar la posibilidad de eliminar otros contaminantes por el mismo método, en la figura 4.33 se muestra la degradación en donde también se usaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), se puede observar el caso particular del resorcinol, donde es muy apreciable el efecto de degradación por este método, el cual es mucho mayor que los otros, esto se debe a que el resorcinol se oxida más fácil (Liao, Q., 2009).

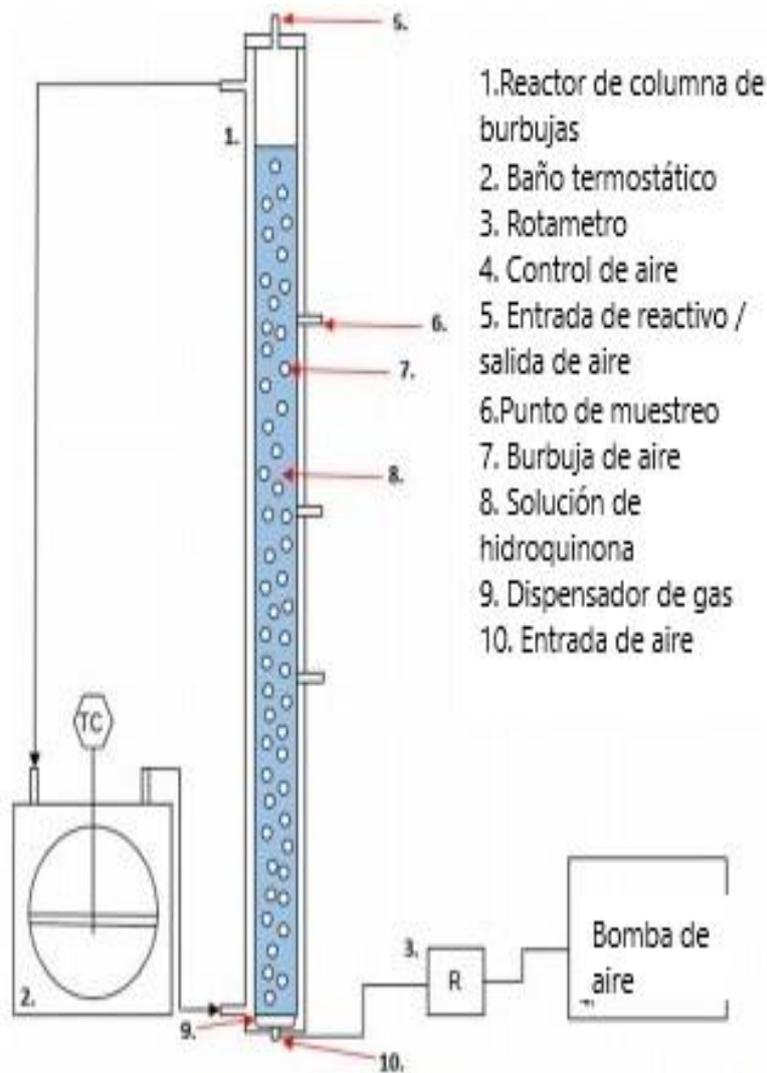


**Figura 4.33.** Degradación de contaminantes fenólicos (fenol, orto-clorofenol y resorcinol) por reacción Fenton (0.02g  $Fe_2O_3$ /MWCNTs, 9.5 mmol  $H_2O_2$ , 80°C (Liao, Q., Sun, J., Gao, L., 2009).

Con la recopilación de estos artículos se pretende mostrar la eficacia de este tipo de tratamiento para eliminar contaminantes fenólicos tales como catecol, resorcinol, hidroquinona y benzoquinona.

### ● Hidroquinona y benzoquinona

N. Lima y colaboradores en su artículo publicado realizaron una investigación sobre la degradación de hidroquinona mediante la reacción Fenton en un reactor de columna de burbuja (BCR) en la figura 4.34 se puede observar el diagrama experimental, este tipo de reactor es una importante configuración para la industria química ya que resulta ser una alternativa atractiva, la agitación responsable de la mezcla es promovida por el burbujeo de gas en el líquido, así no requiere ningún agitador mecánico. El BCR ha sido utilizado para tratamiento de aguas residuales, así mismo es útil para promover una mejor interacción entre los reactivos y los contaminantes durante la reacción (Lima, V., 2018).



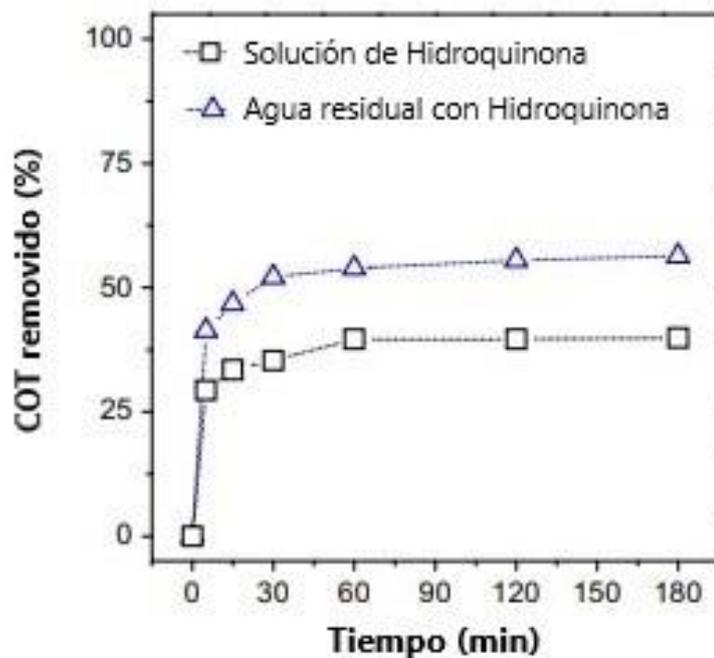
**Figura 4.34.** Diagrama de montaje experimental del reactor de columna de burbujas (Lima, V., 2018).

En la tabla 4.4 se muestran los valores de las aguas residuales reales (WW) adicionadas con hidroquinona antes y después del proceso Fenton en BCR. Estas aguas residuales fueron tomadas de efluentes domésticos recogidos tras el tratamiento secundario de una planta de tratamiento de aguas residuales (Lima, V., 2018).

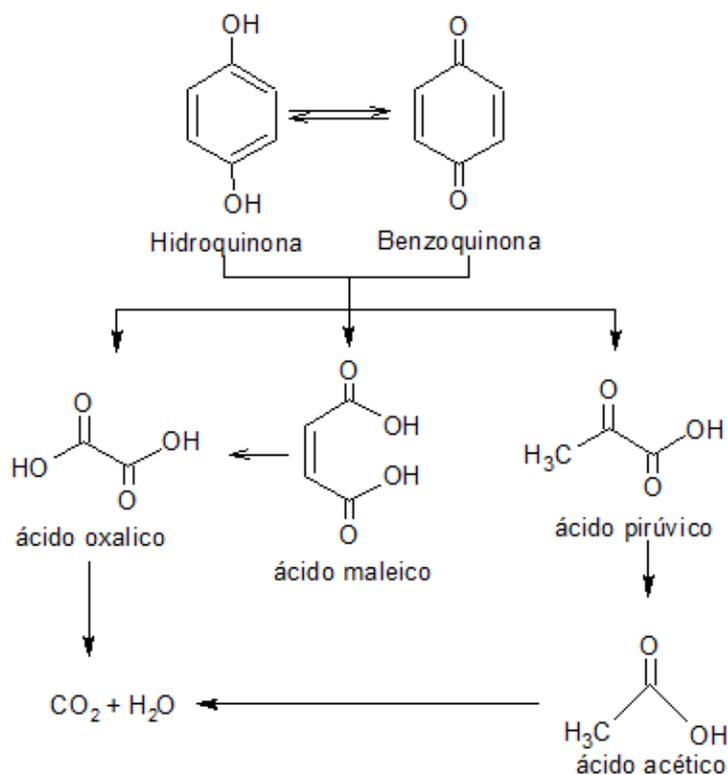
**Tabla 4.4.** Descripción de las aguas residuales reales (WW) adicionadas con hidroquinona (100 mg/L) antes y después de la aplicación del proceso Fenton en el BCR. Editada de (Lima, V., 2018).

Parámetros	Aguas residuales antes	Aguas residuales después	Eliminación (%)
pH	7.60	7.02 (después de neutralizar)	-
Carbono orgánico total (TOC)	88.9	39.2	55.9
Turbidez	30	26	13.3
DQO	3308.7	127.8	58.6
TSS	22	18	18.2
VSS	18	16	11.1
Fósforo total	13.22	12.72	3.8
Nitrógeno total	12.14	11.68	3.8
Nitrógeno amoniacal	1.04	1.02	1.9
Nitrito	0.007	0.006	14.3
Nitrato	<0.18	<0.18	-
Inhibición del Vibrio Fischer (%)	100	0	100

En la figura 4.35 se presenta la comparación del porcentaje removido de hidroquinona en agua destilada y en aguas residuales con hidroquinona. Los investigadores mencionan que el compuesto se degradó totalmente en los primeros 5 min de la reacción y se produjo una eliminación rápida del carbono orgánico total en los primeros 30 min. En la figura 4.36 se muestra el mecanismo presentado por estos investigadores, el cual encontraron reportado en la literatura, se observa que durante la oxidación de hidroquinona se presenta la formación de 4-Benzoquinona, así como de ácidos carboxílicos, ácido maleico, fumárico, oxálico, propiónico, glioxílico, acético y fórmico. Para el experimento, los investigadores no lograron detectar la 4-Benzoquinona, esto lo atribuyeron a la posibilidad de que este intermediario se oxida con facilidad por los radicales hidroxilos formados en la reacción de Fenton (Lima, V., 2018).



**Figura 4.35.** Comparación de la eliminación de COT (carbono orgánico total) en agua destilada (solución HQ) y en aguas residuales adicionadas con HQ.  $[H_2O_2]= 500$  mg/L;  $[Fe^{2+}]= 45$  mg/L; pH= 3;  $Q_{aire}= 2.5$  mL/min;  $T=24^{\circ}C$ ,  $V= 5$  L (Lima, V., 2018).



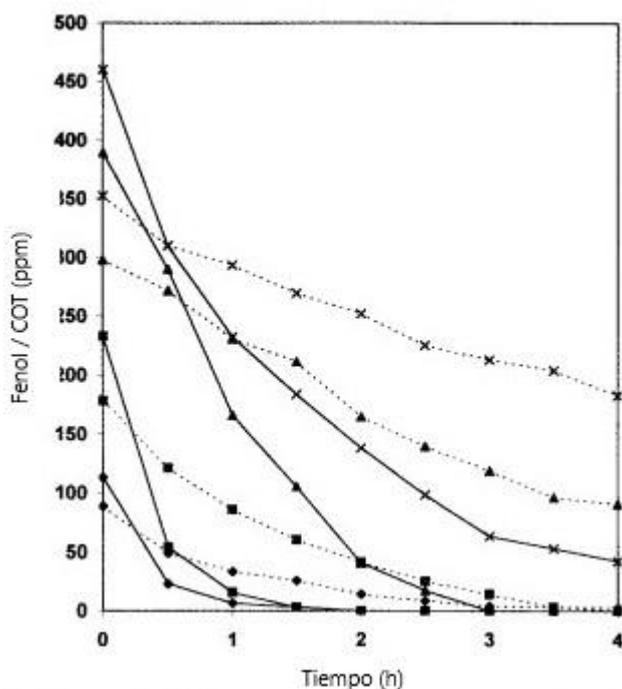
**Figura 4.36.** Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de hidroquinona por el proceso Fenton. Editado de (Lima, V., 2018).

### 4.3.3. Tratamientos fotoquímicos

La degradación fotocatalítica y fotoquímica de contaminantes orgánicos usando radiación solar puede ser más económica que las que utilizan radiación UV artificial, ya que esta última requiere un alto aporte de energía eléctrica (Yawalkar, A. A., 2001).

Yawalkar y un grupo de investigadores realizaron una investigación sobre la degradación de fenol, en donde uno de los procedimientos es realizado por tratamiento fotoquímico asistida por radiación solar (Yawalkar, A. A., 2001).

Las concentraciones de fenol y sus intermediarios fueron medidas por HPLC, empleando una columna C-18 y un detector UV-vis para la desintoxicación fotoquímica se utilizó la proporción metanol: agua (40: 60 % v/v). En la figura 4.37 se puede observar en general la degradación de fenol a diferentes concentraciones. Así mismo, en la tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos de la degradación fotoquímica de fenol a diferentes concentraciones (Yawalkar, A. A., 2001).

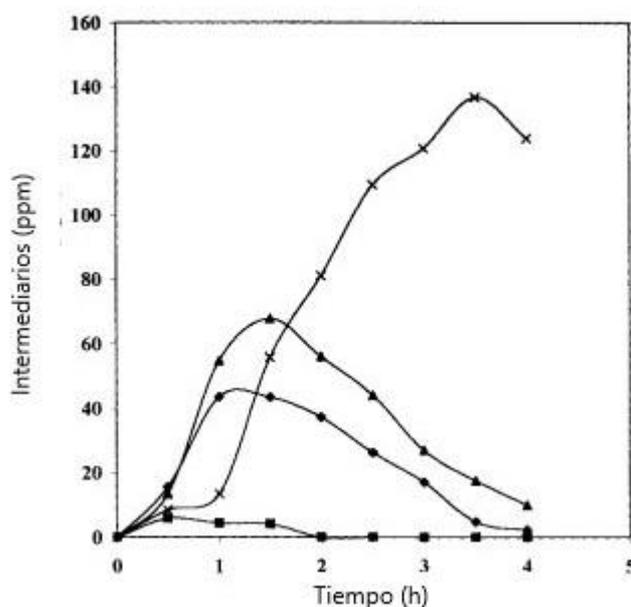


**Figura 4.37.** Degradación fotoquímica de una solución acuosa de fenol. Progreso de degradación en términos de concentración de fenol y COT. (x)  $[Fenol]_i = 460 \text{ mg/dm}^3$ , (▲)  $[Fenol] = 388 \text{ mg/dm}^3$ , (■)  $[Fenol] = 232 \text{ mg/dm}^3$ , (◆)  $[Fenol] = 112 \text{ mg/dm}^3$ , ---x---  $[COT] = 460 \text{ mg/dm}^3$ , ---▲---  $[COT] = 388 \text{ mg/dm}^3$ , ---■---  $[COT] = 232 \text{ mg/dm}^3$ , ---◆---  $[COT] = 112 \text{ mg/dm}^3$ . Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001).

**Tabla 4.5.** Resultados de la degradación fotoquímica del fenol. Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001).

Concentración inicial mg/L	Fenol removido	COT removido
112	100 % en 2 h	100 % en 4 h
232	100 % en 3 h	99 % en 4 h
388	99 % en 4 h	69 % en 4 h
460	99 % en 4 h	48 % en 4 h

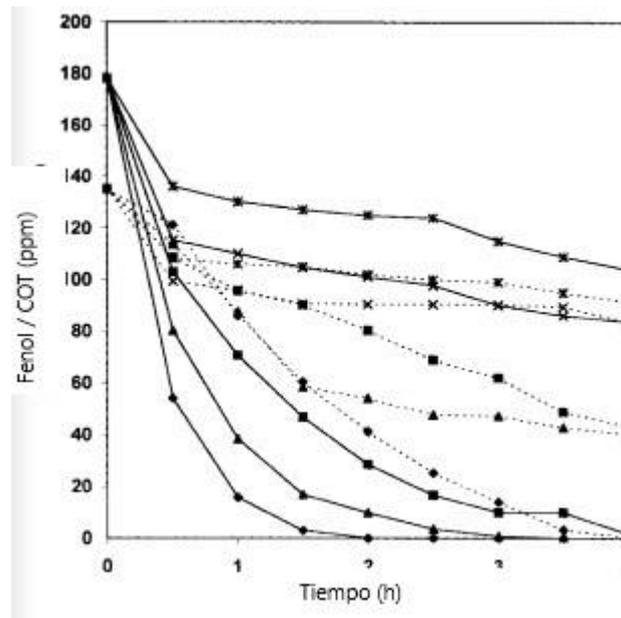
Durante la degradación se formaron intermediarios en la figura 4.38 se observa a los intermediarios que se formaron, estos compuestos son benzoquinona, pirocatecol, resorcinol e hidroquinona (Yawalkar, A. A., 2001).



**Figura 4.38.** Concentración de los intermediarios por degradación fotoquímica, [fenol]= 460 mg/L. (X) Benzoquinona, (▲)= Pirocatecol, (■) Resorcinol, (◆) Hidroquinona. Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001).

Adicional a esto se llevó a cabo una degradación fotoquímica de fenol a una concentración de 178 mg/L en presencia de aniones, la presencia de aniones genera un efecto perjudicial sobre la degradación fotoquímica. En ausencia de los aniones el fenol se degradó totalmente en 2 h. Por otra parte, en presencia de sulfato la degradación total de fenol se dio en 3.5 h, en presencia de iones cloro se elimina el 99 % de fenol en 4 h, en presencia de carbonato y bicarbonato se degradó un 53 % y 41.5 % en 4 h respectivamente. Para el caso del COT cuando se tenía ausencia de los aniones éste se eliminó completamente en 4 h y en presencia de los aniones sulfato, cloruro, carbonato y bicarbonato el porcentaje de eliminación fue de 70.3 %,

67.8 %, 38 %, 32 % respectivamente después de 4 h [figura 4.39] (Yawalkar, A. A., 2001).



**Figura 4.39.** Degradación fotoquímica de fenol en presencia de aniones (concentración de fenol y TOC): (\*), 0.1M NaHCO<sub>3</sub>(conc de fenol); (X) 0.1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (conc de fenol); (▲), 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc fenol); (■), 0.1M NaCl (conc fenol); (◆), sin aniones (fenol conc); (\*-), 0.1M NaHCO<sub>3</sub> (TOC conc); (X-), 0.1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (TOC conc); (▲-), 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (TOC conc); (■-), 0.1M NaCl (TOC conc); (◆-), sin aniones (TOC conc). Tomado de (Yawalkar, A. A., 2001).

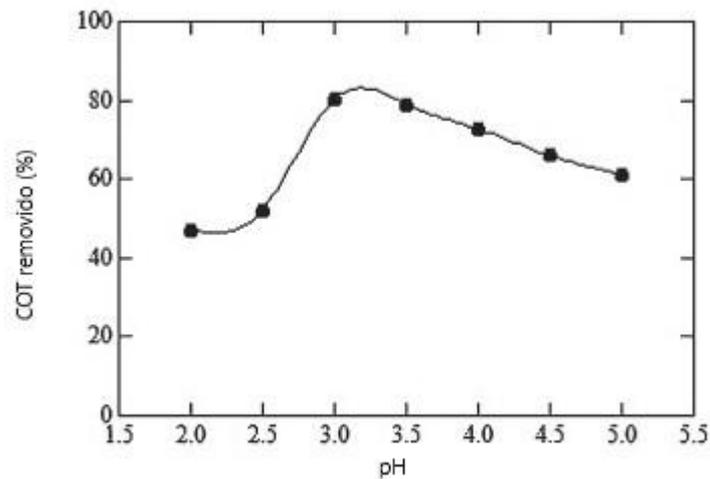
- **CATECOL (FOTO FENTON)**

- **Comparación del proceso Fenton y foto Fenton para la degradación de catecol**

Los tratamientos por foto Fenton a diferencia de los Fenton utilizan luz ultravioleta, la utilización de este tipo de radiación aumenta el porcentaje de degradación al estimular la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. muestran un estudio en donde se puede observar mejores resultados de degradación con el tratamiento foto Fenton (M'hemdi, A., 2012).

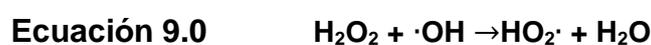
Se explica que con el proceso foto Fenton, la presencia de luz UV hace que el ataque químico se vea favorecido. Además, se menciona la importancia del pH ya que controlara la tasa de producción de radicales hidroxilos, en este caso el pH óptimo se considera que sea cercano a 3, sin embargo, informan que se puede establecer un rango de pH de 3-5. Se utilizaron valores iniciales de pH entre 2 y 5, conforme avanzaba el proceso de mineralización se detectó la disminución de pH atribuyendo esto a la probable formación de ácidos carboxílicos, así mismo, para evitar su disminución se fue ajustando el pH con la adición en gotas de NaOH 1 M. En la figura

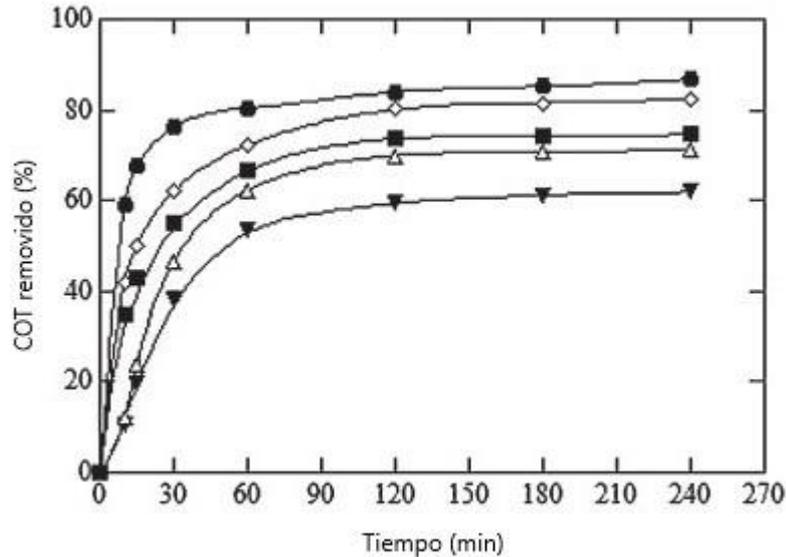
4.40 se muestra el porcentaje de remoción de COT, en un tiempo de 60 min, se puede observar que el grado de mineralización aumentó de forma considerable desde el 47.2 % a un pH 2 hasta aproximadamente 80 % a pH 3-3.5, posterior a esto se observa una disminución hasta 61.2 % a pH 5, el comportamiento a pH mayor a 3.5 es relacionado con la formación de especies férricas como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que inhiben la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$ . Así mismo, se estableció en Fenton un pH óptimo de 3-3.5 (*M'hemdi, A., 2012*).



**Figura 4.40.** Cambio de la eliminación de COT a diferentes pH's con 200 mL de catecol a 1.44 mM después de 60 min de tratamiento Fenton utilizando 0.1 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  y 7.09 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 25°C. Tomado de (*M'hemdi, A., 2012*).

Seleccionando un pH de 3 se procedió a variar la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 2.36 y 11.81 mM {figura 4.41}. Se puede observar que durante la primera hora se degrada a diferentes concentraciones, después de este tiempo ya no se observa un comportamiento favorable de degradación, así mismo no se alcanzó una mineralización total. Conforme aumentan los valores de concentración se aumenta el porcentaje de degradación de COT, ya superando la concentración de 7.09 mM se observa que el porcentaje de COT removido comienza a tener un efecto inverso esto es atribuido a la mejora de reacciones parásitas de radicales  $\cdot\text{OH}$  que causa menos oxidaciones orgánicas como su reacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando lugar al oxidante más débil  $\text{HO}_2\cdot$  como se muestra en la ecuación 9.0 (*M'hemdi, A., 2012*).

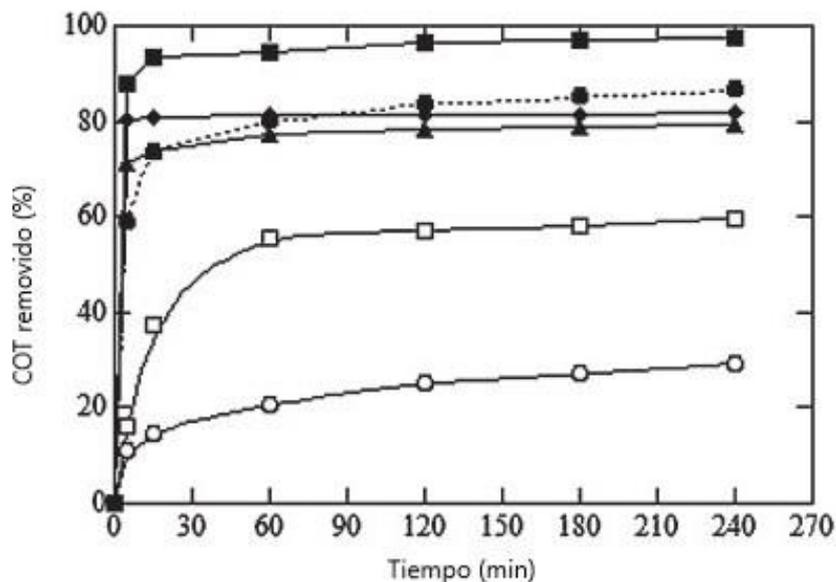




**Figura 4.41.** Influencia de la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la reducción de COT en función del tiempo para la degradación de Fenton de 200 mL de catecol 1.44 mM con Fe<sup>2+</sup> 0.1 mM a pH 3 y 25°C. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>: (■) 2.36 mM, (◇) 4.72 mM, (●) 7.09 mM, (△) 9.45 mM y (▼) 11.81 mM. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).

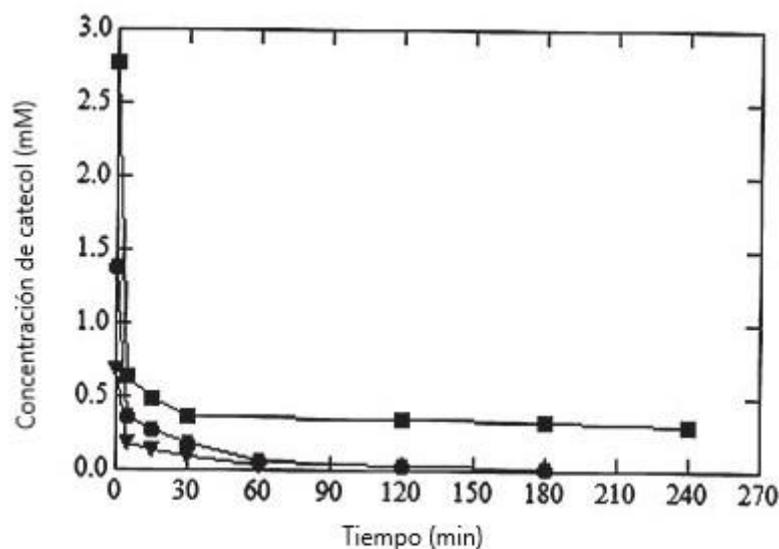
Continuando con el análisis para la reacción Fenton teniendo un pH 3 una concentración de catecol de 1.44 mM y una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aproximada de 7, se decidió variar la concentración de Fe<sup>2+</sup> entre 0.05 y 0.3 mM los resultados se pueden observar en la figura 4.42 Cuando la concentración de Fe<sup>2+</sup> varía entre 0.05 y 0.2 mM, se puede observar un aumento del porcentaje de COT removido proporcional al aumento de la concentración, sin embargo, a concentraciones mayores a los 0.2 mM se observa un efecto inverso, este comportamiento se explica que es debido al consumo más rápido de ·OH por la reacción parásita (ec. 9) (M'hemdi, A., 2012).





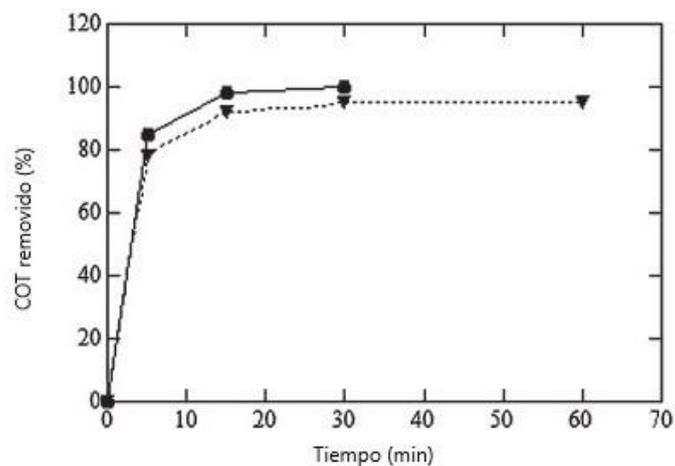
**Figura 4.42.** Efecto de la concentración inicial de  $Fe^{2+}$  sobre la desintegración del COT en función del tiempo para 200 mL de catecol 1.44 mM tratados con reactivo de Fenton con  $[H_2O_2]= 7.09$  mM a  $pH= 3$  y  $25^\circ C$ . (○) sin  $Fe^{2+}$ ,  $[Fe^{2+}]_0$ : (□) 0.05 mM, (●) 0.1mM, (■) 0.2 mM, (◆) 0.25 mM y (▲) 0.3 mM. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).

Para concluir con los estudios del tratamiento Fenton se realizó el estudio a diferentes concentraciones de catecol, se utilizaron concentraciones entre 0.69 y 2.78 mM, los resultados se muestran en la figura 4.43, se puede observar que para la concentración de 0.69 el catecol se elimina a los 60 min y para la concentración de 1.38 mM la eliminación se da a los 180 min, para el caso de la solución de 2.78 mM se degrada hasta una concentración aproximada de 0.3 mM, así mismo se observa que se necesitan tiempos más cortos para degradar el contaminante a medida que se disminuye la concentración, sin embargo todas las concentraciones muestran un gran porcentaje de degradación durante los primeros 5 min, esto es atribuido a la formación de  $\cdot OH$  que ataca al catecol al comienzo de la reacción generando así una rápida degradación. Conforme se aumenta el tiempo, la reacción va desacelerando porque se produce menos concentración de  $\cdot OH$  debido a la lenta regeneración de  $Fe^{2+}$  (M'hemdi, A., 2012).



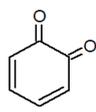
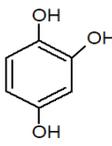
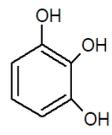
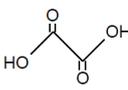
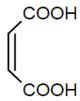
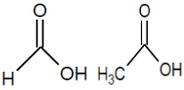
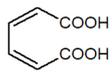
**Figura 4.43.** Decaimiento de la concentración de catecol con el tiempo para el tratamiento Fenton de 200 mL de solución con 0.2 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  y 7.09 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH de 3 y 25°C.  $[\text{catecol}]_0$ : (▼) 0.69 mM, (●) 1.38 mM y (■) 2.78 mM. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).

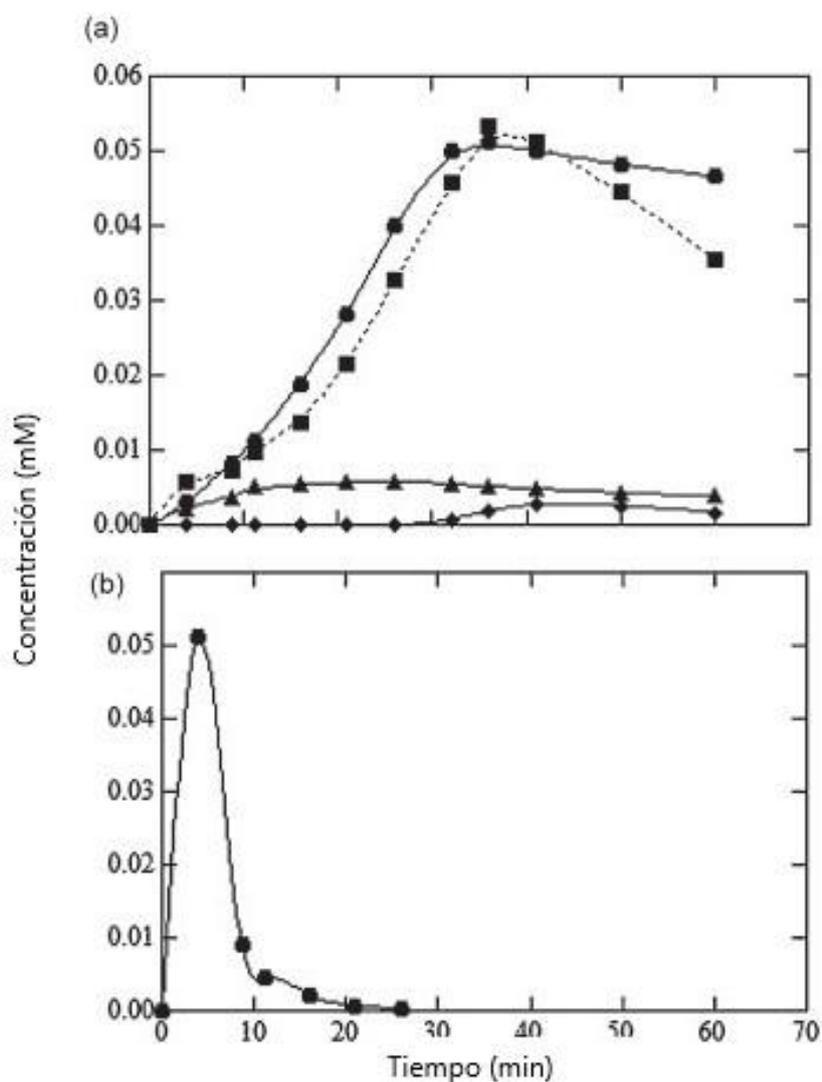
Por otra parte, se realiza el tratamiento foto Fenton para la degradación de catecol y así poder establecer una comparativa entre ambos procesos. En la figura 4.44 se observa la eliminación de COT para una solución de catecol 0.69 Mm a pH de 3 concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0.2 mM y  $[\text{H}_2\text{O}_2]= 7.09$  mM en ambos tratamientos. Se puede observar que en Fenton se obtuvo un 95.2 % de mineralización en 30 min, no registrándose ningún cambio hasta los 60 min, sin embargo, para el caso del tratamiento foto Fenton alcanzó rápidamente la mineralización total en menos de 30 min. Esto se atribuye a que la radiación UV puede fotocatalizar todos los subproductos recalcitrantes formados en el tratamiento. En tabla 4.6 se puede observar los compuestos identificados durante la degradación Fenton. Finalmente, en la figura 4.45 se expone la evolución de los ácidos carboxílicos de cadena corta formados durante los dos tratamientos (M'hemdi, A., 2012).



**Figura 4.44.** Eliminación de COT en función del tiempo para la degradación de 200 mL de catecol 0.69 mM con 0.2 mM de  $Fe^{2+}$  y 7.09 mM de  $H_2O_2$  a pH de 3 y a 25°C. Método: (▼) Fenton y (●) foto-Fenton. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).

**Tabla 4.6.** Intermediarios aromáticos y ácidos carboxílicos identificados durante la degradación del catecol por el proceso Fenton. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).

Compuesto	Molécula	Técnica analítica	Tiempo de retención	Masa molecular (g/mol)
O-Benzoquinona		GC-MS	9.2	108 (picos moleculares: 108, 80, 61, 52)
1,2,4-Trihidroxibenceno		GC-MS	10.2	126 (picos moleculares: 126, 108, 97, 80, 52)
1,2,3-Trihidroxibenceno		GC-MS	11.7	90
Ácido oxálico		HPLC de exclusión iónica	7.8	116
Ácido maleico		HPLC de exclusión iónica	8.6	104
Ácido malónico		HPLC de exclusión iónica	11.6	46
Ácido fórmico Ácido acético		HPLC de exclusión iónica	15.2 17.4	60
Ácido mucónico		HPLC de exclusión iónica	17.8	142



**Figura 4.45.** Evolución temporal de los ácidos carboxílicos de cadena corta: (●) oxálico, (■) fórmico, (▲) maleico y (◆) malónico detectados durante los tratamientos a) Fenton y b) foto-Fenton durante la degradación de catecol en las condiciones de la figura anterior. Tomado de (M'hemdi, A., 2012).

#### 4.3.4. Tratamientos electroquímicos

El tratamiento electroquímico en comparación con los tratamientos basados en tecnologías analíticas, resultan ser una técnica atractiva para llevarse a cabo in situ, ya que generalmente consisten en instrumentación barata, funcionamiento sencillo, así como alta sensibilidad. Otra cualidad muy importante de este tipo de tratamiento es que es muy amigable con el medio ambiente, y casi no requiere disolventes orgánicos (Zhang M., 2019).

- **Catecol, Resorcinol e Hidroquinona.**

En estos tipos de tratamientos podemos encontrar los que POA que generan oxidantes, tales como el radical hidroxilo. Varios estudios han demostrado que la naturaleza del material del ánodo tiene cierta influencia, normalmente se conocen dos tipos de materiales de ánodos:

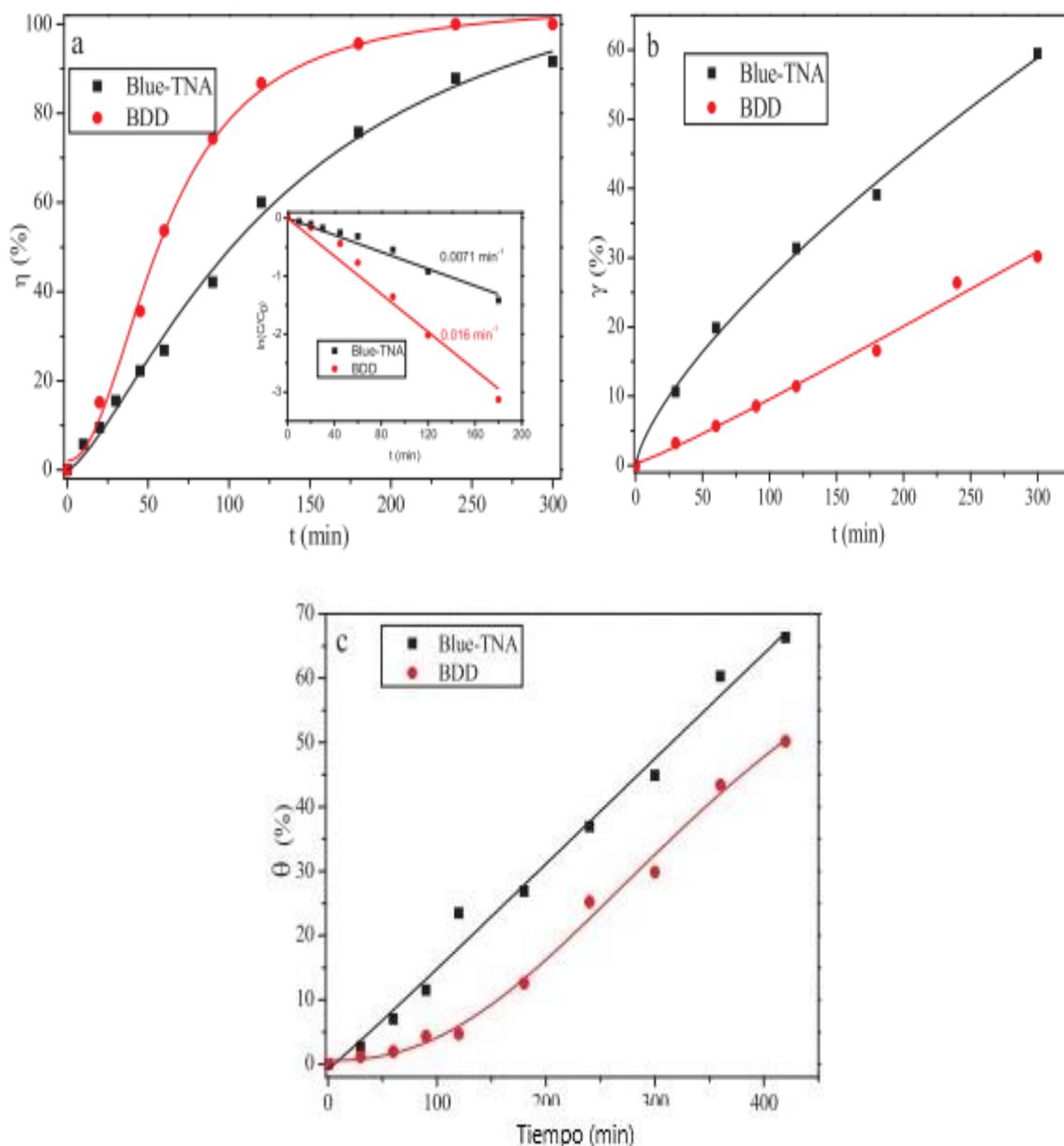
- Ánodos activos: Pt, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>; Con bajo sobrepotencial de O<sub>2</sub>.
- Ánodos no activos: SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> y diamante Dopado con Boro (BDD) con alto sobrepotencial de O<sub>2</sub>.

El ánodo (M) reacciona con H<sub>2</sub>O para así producir el radical hidroxilo fisisorbido (Ecuación 10), esto producirá la degradación o mineralización de contaminantes orgánicos. La superficie del ánodo activo interactúa con el radical hidroxilo para formar superóxido (MO) (Ecuación 11). La superficie de un ánodo inactivado tiene una interacción débil con el radical hidroxilo lo que dará lugar a que se lleve a cabo una reacción directa de contaminantes orgánicos (R) con M(·OH) para dar una reacción completa de oxidación (Ecuación 12) (Cai J., 2019).



El BDD es el ánodo inactivo más ideal para los procesos de oxidación electroquímica avanzada por su alta estabilidad química, pero la fabricación de éste resulta ser muy cara y compleja.

Jingju Cai y colaboradores muestran la degradación de ciertos dihidroxibencenos utilizando un ánodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> azul (blue-TNA) más rentable que el de BDD, en la figura 59.0 se observa la comparativa entre los ánodos de BDD y blue-TNA en la eliminación de fenol en donde en BDD se observa la eliminación completa de fenol a 240 min y en Blue-TNA se observa un 87% de eliminación de fenol, en la figura 4.46 (a) se observa que la constante de velocidad de degradación de BDD es mayor que la de blue-TNA, en cambio para la eliminación de COT y DQO en Blue-TNA fue del 44 % y 59 % a 300 min respectivamente, siendo estos porcentajes más altos que con BDD que fue de 29 % y 30 % (figura 4.46 b) y 4.46 c) (Cai J., 2019).

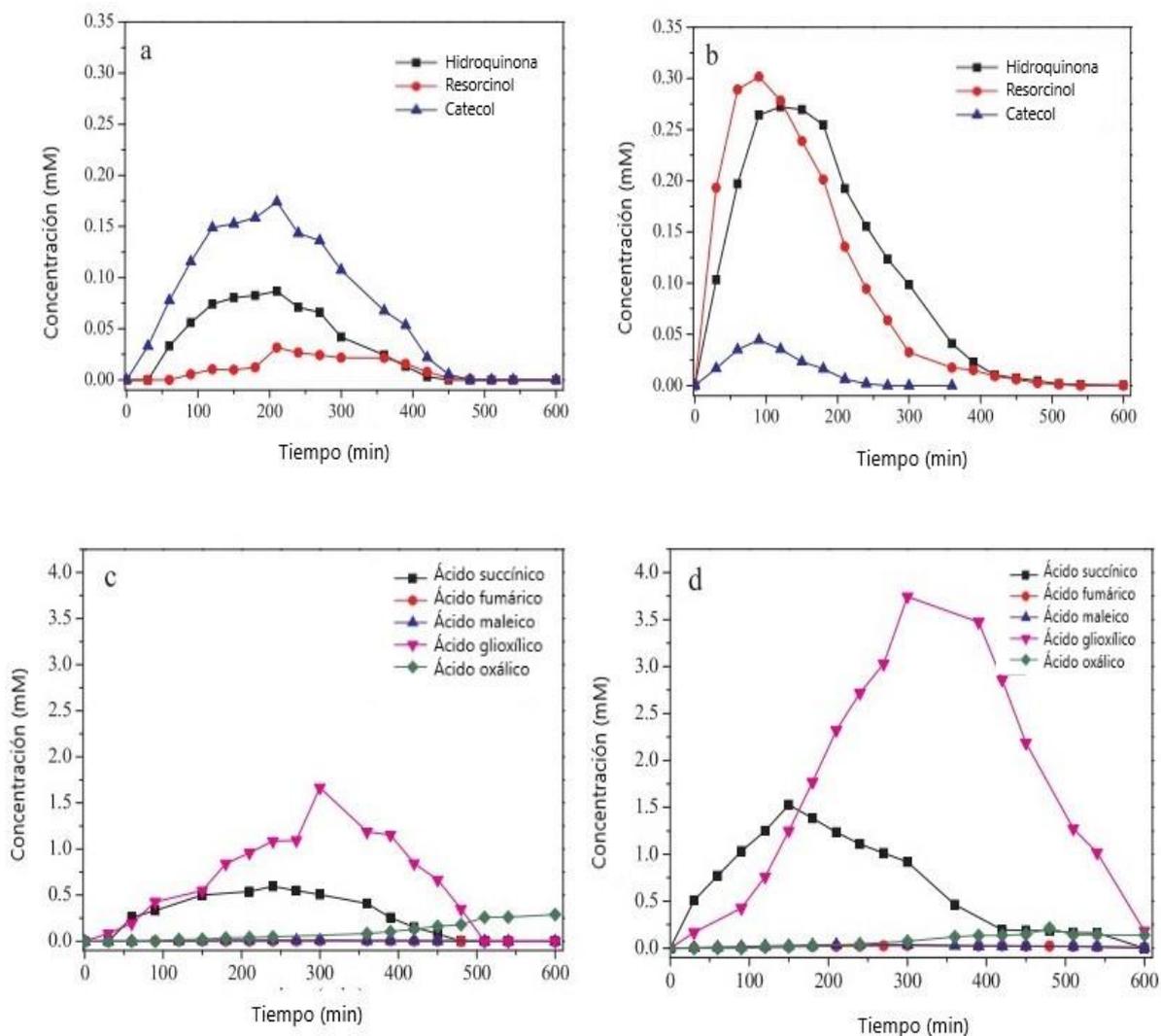


**Figura 4.46.** Comparación entre Blue-TNA y BDD. (a) Tasa de eliminación de fenol, (b) Tasa de eliminación de DQO, (c) Tasa de eliminación de COT. Tomado de (Cai J., 2019).

El artículo menciona sobre que se ha descubierto que el electrodo de  $\text{TiO}_2$  aut dopado mejora la conductividad del  $\text{TiO}_2$ , en éste el titanio se oxida anódicamente a TNA y posteriormente el color del TNA cambia de gris a azul dando lugar así al Blue-TNA.

Durante la degradación de fenol se identificó la formación de los dihidroxibencenos catecol, resorcinol e hidroquinona, así como ácidos carboxílicos, en la figura 4.47 se observan los resultados de esta degradación, en las figuras 4.47 a) y 4.47 b) se presentan los principales intermediarios durante la degradación por ambos tipos de

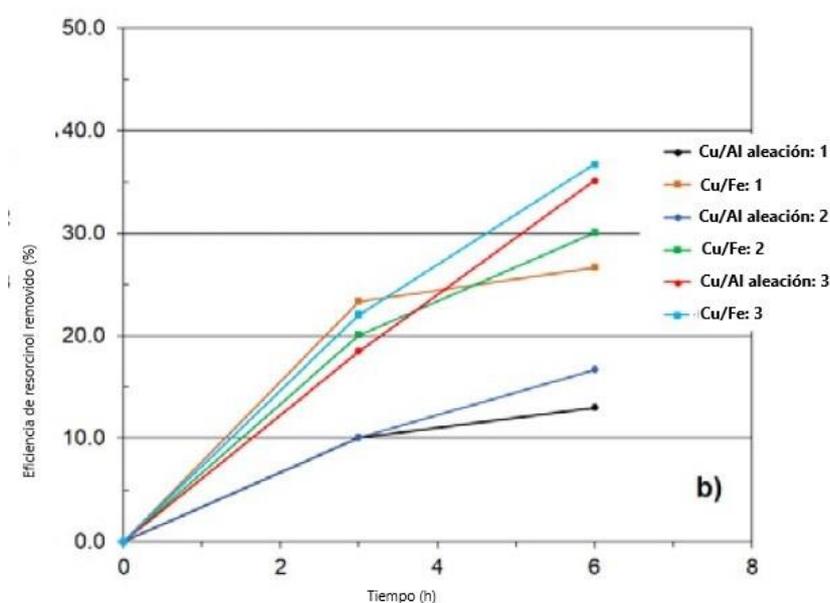
ánodos BDD y blue-TNA. En las figuras 4.47 c) y 4.47 d) se observan los ácidos carboxílicos formados de igual manera utilizando la comparativa entre ambos ánodos. En la figura 4.48 se muestra el mecanismo utilizando el ánodo blue-TNA (Cai J., 2019).



**Figura 4.47.** Intermediarios en (a) sistema blue-TNA, (b) sistema BDD; ácidos orgánicos en (c) sistema blue-TNA (d) sistema BDD, condiciones: [fenol]= 10 mg/L, densidad de corriente= 2.5 mA/cm<sup>2</sup>, pH= 5, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 0.1M. Tomado de (Cai J., 2019).

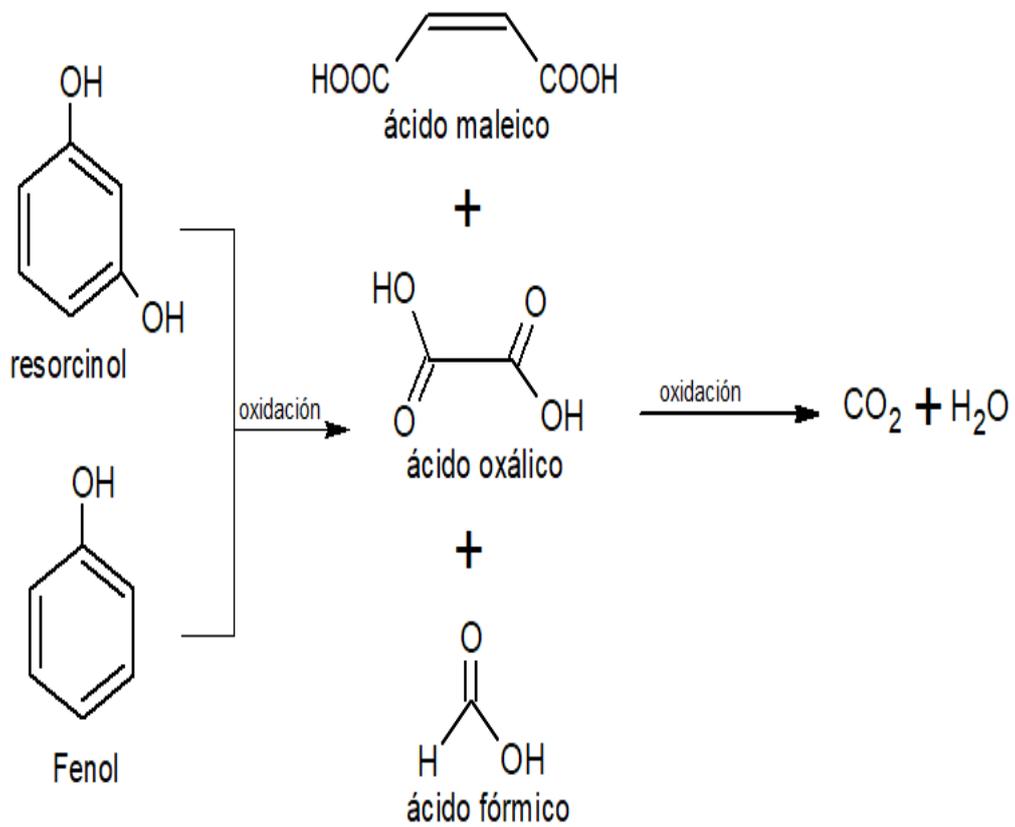


En la figura 4.50 se presenta una gráfica en donde se muestra la degradación de resorcinol de aguas residuales sintéticas obtenida en ánodos de sacrificio de aleación de aluminio y acero dulce, las celdas galvánicas de aleación Cu/Al y Cu/Fe mostraron una remoción de 13 % y 27 % respectivamente, después de 6 h. Posteriormente se aumentó la conductividad del electrolito al doble obteniendo un valor de remoción de resorcinol de 17 % para la aleación Cu/Al y 30 % para la celda de Cu/Fe. Por otra parte, al aumentar la concentración de resorcinol 10 veces ( $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) se observó un aumento en la eficiencia de eliminación del resorcinol, obteniendo así un porcentaje de remoción de 35 % para la aleación Cu/Al y 37 % para la celda de Cu/Fe (Pierozynski, B., 2018).



**Figura 4.50.** Eficiencia de remoción de resorcinol de aguas residuales preparadas sintéticamente ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mediante el empleo de aleación de Cu/Al y pares galvánicos de Cu/Fe, con las siguientes condiciones: 1)  $[\text{resorcinol}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $k = 5 \text{ mS/cm}$ ,  $\text{pH} = 7$ ; 2)  $[\text{resorcinol}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $k = 10 \text{ mS/cm}$ ,  $\text{pH} = 7$ ; 3)  $[\text{resorcinol}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $k = 5 \text{ mS/cm}$ ,  $\text{pH} = 7$ . Tomado de (Pierozynski, B., 2018).

En la figura 4.51 se muestra una ruta de degradación por el método electroquímico, donde el resorcinol y el fenol mediante una oxidación pasa por diferentes ácidos orgánicos, como el ácido maleico, ácido oxálico y ácido fórmico para finalmente llegar a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.51.** Ruta tentativa para la electrodegradación de fenol y resorcinol. Tomado de (Pierozynski, B., 2018).

## Conclusiones

Con esta tesis se mostró con algunos sectores como las industrias durante años han generado residuos, con esta investigación de tratamientos desarrollados durante los últimos 45 años se pudo constatar como bien lo mencionan algunos artículos, que la principal atención a los contaminantes emergentes se vino a desarrollar en años más recientes. Con el avance de las tecnologías y el aumento de la población se producen más cantidad de residuos en la actualidad, sin embargo, se ha podido constatar que anteriormente no se regulaban estos en su totalidad o correctamente lo que nos lleva a la problemática de la contaminación de agua que tenemos actualmente.

Las emisiones de contaminantes emergentes a los cuerpos de agua no solamente corresponden a los residuos de las industrias, también gran parte es aportada por los residuos domésticos.

Los dihidroxibencenos, aunque tienen importantes utilidades en la industria, resultaron ser una clase de contaminantes potenciales de acuerdo con sus características. Su impacto en el ambiente es nocivo, además también generan daño a la salud, durante esta investigación se recopilaron enfermedades causadas por estos contaminantes como Parkinson, eritemas, vitíligo y muerte de especies acuáticas.

En esta investigación bibliográfica se mostraron trabajos de tratamiento que diversos investigadores desarrollaron con el objetivo de degradar estos compuestos, como se pudo observar en cuanto a los tratamientos existe una gran variedad, en esta tesis se destacaron 6 tipos de tratamientos donde su mayoría pertenece a procesos de oxidación avanzada. Entre los tratamientos se puede observar una variedad en cuanto a costos, tiempo, porcentaje de degradación etc. Se descubrió que aparentemente el tratamiento fotocatalítico es el que degrada en mayor cantidad, además de que existe una amplia variedad de información de degradación de dihidroxibencenos por este método, contrario a esto se encontró escasa información de otros tratamiento como el electroquímico o el fotoquímico, la mayoría de investigaciones encontradas hablan sobre la degradación del fenol, sin embargo, en estos artículos aparecen como intermediarios desde uno o más dihidroxibencenos no obstante se consideró importante mencionarlos ya que con su información y las

observaciones pueden incitar a desarrollar nuevas investigaciones para degradar dihidroxibencenos por estos métodos.

Finalmente, la información sobre este tipo de degradaciones no es la suficiente en México, por lo que en esta tesis se mostraron datos e informar sobre la importancia de los tratamientos así como de la eliminación de los contaminantes emergentes en general, pero además con este trabajo se pretendía generar interés en futuras generaciones para próximos proyectos de investigación y la ampliación en cuanto a conocimientos sobre tratamientos de dihidroxibencenos y con ello procurar dos cosas fundamentales para la vida, la salud y el medio ambiente.

## Referencias

- Abdollahi, Y., Abdullah, A. H., Gaya, U. I., Ahmadzadeh, S., Zakaria, A., Shameli, K., Zainal, Z., Jahangirianb, H., Yusof N. A., (2012), Photocatalytic Degradation of 1,4 Benzoquinone in Aqueous ZnO Dispersions, *Journal Sociedad Brasileira Química*, Brasil, 23 (2), 236-240.
- Aghapour, A. A., Moussavi. G., (2013), Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR), *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, Irán, 11 (3), 1-10
- Aguilar, M.I., Sáez, J., Llorens, M., Soler, A., Ortuño, J.F., (2002), Tratamiento físico químico de aguas residuales. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN. Universidad de Murcia, España.
- Alvariño, C., (2006), Los residuos en la industria farmacéutica, *Revista CENIC, Ciencias Biológicas*, Cuba, 37 (1), 25-31.
- AskMayoExpert, (2020), Contact Dermatitis, Rochester, Minn: Foundation for Medical Education and Research. Recuperado de: <https://www.mayoclinic.org/es-es/diseases-conditions/dermatitis-eczema/multimedia/dermatitis/sls-20076203?s=6>, (11 de Marzo del 2020).
- Baolin Hou, Hongjun Han, Shengyong Jia, Haifeng Zhuang Peng Xu, Dexin Wang., (2015), Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Kinetics with the fermi's equation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, China, 56, 138-147.
- Barcelo L., Lopez M. J., (2020), Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Panel científico de seguimiento de la política de aguas, convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de medio ambiente. Fundación Nueva Cultura del Agua. España, 1-27.
- Barrera, A., (2012), Alternativas para cadena de suministro verde: El caso del aceite mineral en la industria química cosmética de México, *Revista Química hoy, Chemistry Sciences*, México, 2(A), 9-13.
- Becerril J., (2009), Contaminantes emergentes en el agua, *Revista digital universitaria*, México, 10 (8), 1-7
- Bolívar, Gabriel., (2021), Quinonas: propiedades, clasificación, obtención, reacciones, Liferder. Recuperado de <https://www.liferder.com/quinonas/>, (03 de Mayo del 2021).
- Bordils, A., Fonseca J.A., McClean R., Campos, C., (2010), Necrosis cutánea de localización antebraquial tras reconstrucción de una fístula arteriovenosa en paciente en hemodiálisis, *Revista de Nefrología*, España, 30(4), 1-486.
- Botello, A.V., (2005), Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. (2 ed.). México: Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, México.
- Brañes, M., Gutiérrez, R., Pérez, R., Uribe, C., Valle, P., (2018), Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil, *Revista Campus*, Perú, 23 (26), 129 143.
- Cai, J., Zhou, M., Pan, Y., Du, X., Lu, X., (2019), Extremely efficient electrochemical degradation of organic pollutants with co-generation of hydroxyl and sulfate radicals on Blue-TiO<sub>2</sub> nanotubes anode, *Journal Applied Catalysis B: Environmental*, China, 257, 1-13.
- Calva, L., & Torres, M., (1998), Plaguicidas organoclorados, *Revista Contacto*, 30, 35-46.

- Carbotecnia, (2021), Reactivación de carbón agotado, México. Recuperado de: <https://www.carbotecnia.info/reactivacion-de-carbon-agotado/> (04 de Noviembre del 2021).
- Carmona, M., Zamarro, M. T., Blázquez, B., Durante-Rodríguez, G., Juárez, J. F., Valderrama, A., Barragán, M. J. L., García, J. L., Díaz, E., (2009), Anaerobic Catabolism of Aromatic Compounds: a Genetic and Genomic View, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, España, 73(1), 71-133.
- Carod, E., (2002), Insecticidas organoflorados “De la guerra química al riesgo laboral y domestico”, *Medifam*, España, 12 (5), 333-340.
- Castro, F. M., (2003), Estudio de los residuos industriales líquidos y evaluación de las alternativas de mejoras para la industria Cervecera Valdivia, Tesis de licenciatura, Universidad Austral de Chile, Chile.
- Castro, Soto, G., (2013), La minería y consecuencias en México, *Manual la mina nos extermina, otros mundos*, 7 (30), 9 pág., México.
- Centro de Estudios para el Desarrollo Rural Sustentable y la Soberanía Alimentaria (CEDRRSA), (2021), Uso y regulación de herbicidas en México, Informe, Palacio legislativo de San Lázaro, México. Recuperado de <http://www.cedrssa.gob.mx/files/b/13/76Herbicidas.pdf> (30 de Julio del 2021).
- Chapman, P. J., Ribbons, D. W., (1976), Metabolism of resorcinylic compounds by bacteria: alternative pathways for resorcinol catabolism in *Pseudomonas putida* *Journal of Bacteriology*, EE. UU., 125(3), 985-998.
- Cortázar Martínez, A., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, A., & González Ramírez, C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica Boletín Científico De La Escuela Preparatoria No. 4*, México, 2(3).
- Darley, P. I., Hellstern, J. A., Medina-Bellver, J. I., Marqués, S., Schink, B., Philipp, B., (2007), Heterologous expression and identification of the genes involved in anaerobic degradation of 1, 3-dihydroxybenzene (resorcinol) in *Azoarcus anaerobius*. *Journal of bacteriology*, EE. UU., 189(10), 3824-3833.
- De la Torre, L. M., (2021), Pústula y Pápula, INFOMED. Recuperado de: [http://galeria.sld.cu/main.php?g2\\_itemId=107484](http://galeria.sld.cu/main.php?g2_itemId=107484) (22 de Mayo del 2021).
- Departamento de Salud y Servicios para Personas Mayores de New Jersey, (2004), Hoja informática sobre sustancias peligrosas, Estados Unidos. Recuperado de: <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1460sp.pdf> (23 de Mayo del 2021).
- Du, Y., Zhou, M., Lei, L., (2006), Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials*, China, B136, 859-865.
- Durairaj, R. B., (2005), *Resorcinol Structure and Physical Properties*, Alemania: Editorial Springer.
- Emili, E., Pemu, B., (2014), Photocatalytic degradation of phenolic compounds and algal metabolites in water, thesis submitted in fulfilment of requirements for the degree of Doctor, Faculty of Engineering, built environment and information technology, University of Pretoria, South Africa, 1-174.
- Enguita, F. J., Leitão, A. L., (2013), Hydroquinone: environmental pollution, toxicity, and microbial answers. *BioMed research international*, Portugal.
- Fondo para la comunicación y la Educación Ambiental A.C., (2020), Contaminación del agua. Recuperado de: <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua/#:~:text=De%20acuerdo%20a%20la%20Organizaci%C3%B3n,total%20de%20os%20r%C3%ADos%20del> (20 de Febrero del 2020)

- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), (1986), International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Roma: FAO.
- García, C., Gortáres P., Drogui P., (2011), Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción, *Revista Química Viva*, Argentina, 2(10), 96-115.
- García, J. A., (2007), Biodegradación de un fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- García, J., (1996), Operación de plantas discontinuo-secuenciales para tratamiento biológico de aguas residuales de industrias lácteas, *Información Tecnológica*, Colombia, 7(2), 23-30.
- Gil, M. J., Soto, A.M., Usma, J. I., Gutiérrez, O. D., (2012), Contaminantes emergentes en agua, efectos y posibles tratamientos, *Revista Producción + Limpia*, México, 7(2), 52-73.
- Gogoi, A., Navgire, M., Sarma, K. C., Gogoi, P., (2017), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> metal oxide nanocomposite as a fenton - like heterogeneous catalyst for degradation of catechol, *Journal Chemical Engineering*, India, 311, 153 - 162.
- Gómez, C., Peláez J., (2020), Minería en México: Despojo, contaminación, conflictos y movilización, Gobierno de México, SEMARNAT, recuperado de: <https://www.gob.mx/semarnat%7Cdialogosambientales/articulos/mineria-en-mexico-despojo-contaminacion-conflictos-y-movilizacion> (16 Noviembre del 2020).
- Gorny N, Schink B., (1994), Complete anaerobic oxidation of hydroquinone by *Desulfococcus* sp. strain Hy5: indications of hydroquinone carboxylation to gentisate. *Archives of Microbiology*, Germany, 162(1-2), 131–135.
- Hahn, S., Kielhorn, J., Koppenhöfer, J., Wibbertmann, A. Mangelsdorf, I., (2006), Resorcinol, Alemania: World Health Organization, Switzerland.
- Hajizadeh, N., Shirzad, N., Farzi, A., Salouti, M., Momeni, A., (2016), Biodegradation of resorcinol by *Pseudomonas* sp. *Journal of Coastal Life Medicine*, Iran, 4(12), 932-934.
- Hervás. L., (2000), Tomo 1, capítulo 9; Tratamientos fisicoquímicos, *Técnicas de prevención en la generación de suelos contaminados: la gestión de los residuos peligrosos*, España: Junta de Andalucía.
- Industria del Cuidado Personal y del Hogar, (2021), BALANZA COMERCIAL del Sector de Cuidado Personal y Cuidado del Hogar Enero-Diciembre 2020, recuperado de: <https://canipec.org.mx/estadisticas/> (6 de Marzo del 2021).
- Instituto Tecnológico Agroalimentario AINIA, (2021), Mejores técnicas disponibles en el sector cervecero, *Informe Cerveceros de España*, España, 1-100.
- Junquera, I., (2021), Fisioterapia y el Parkinson: objetivos y métodos de tratamiento, *Fisionline todo sobre fisioterapia*. Recuperado de: <https://www.fisioterapia-online.com/articulos/fisioterapia-y-el-parkinson-objetivos-y-metodos-de-tratamiento> (12 de Mayo del 2021).
- Kavitha, V., Palanivelu, K., (2004), The role of ferrous ion in Fenton and photo Fenton processes for the degradation of phenol, *Journal Chemosphere*, India, 55, 1235 - 1243.
- Kermani, M., Kakavandi, B., Farzadkia, M., Esrafil, A., (2018), Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies, *Journal of Cleaner Production*, Iran, 192, 597-607.
- Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., (2003), Adsorption of resorcinol and catechol on activated carbon: equilibrium and kinetics. *Carbon* 41, 3015–3025.
- Lam, W. S., Chiang, K., Lim, T. M., Amal, R., Low, G. K., (2005), The role of ferric ion in the photochemical and photocatalytic oxidation of resorcinol, *Journal of catalysis*, Australia, 234, 292 - 299.

- Liao, Q., Sun, J., Gao, L., (2009), Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts, *Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, China, 345 (1-3), 95-100.
- Lima, V., Rodrigues, C., Madeira, L., (2018), Application of the Fenton's process in a bubble column reactor for hydroquinone degradation, *Environmental Science and Pollution Research*, Germany, 25, 34851-34862.
- Lozano, C., (2017), Industria farmacéutica, entre la cura y la enfermedad: Contaminación en la Ciudad de México, documental, Colegio Alemán Alexander Von Humboldt Plantel Sur.
- M'hemdi, A., Dbira, B., Abdelhedi, R., Brillas, E., Ammar S., (2012), Mineralization of Catechol by Fenton and Photo-Fenton Processes, *Journal CLEAN–Soil, Air, Water*, China, 40(8), 878-885.
- Manahan, S.E., (2006), *Introducción a la Química Ambiental*, México: Reverté.
- Maragal, J., (2021), Primeros auxilios en convulsiones, *Sociedad Española de Medicina de Urgencias y Emergencias (SEMES) España*. Recuperado de: <https://www.semes.org/semes-divulgacion/primeros-auxilios-en-convulsiones/> (13 de Mayo del 2021).
- Mendes, E. L., Napoleao D. C., Rodríguez, J. M., Rodríguez, Y., Benachour, M., Lins da, V., (2015), Degradación de fenol vía foto-fenton utilizando un reactor fotoquímico anular, *Revista centro azúcar*, Universidad Federal de Pernambuco, Brasil, 42, 63-70.
- Milliken C-E., Meier G. P., Sowers K. R., May H. D., (2004), Chlorophenol production by anaerobic microorganisms: transformation of a biogenic chlorinated hydroquinone metabolite. *Applied and Environmental Microbiology*, EE. UU, 70(4), 2494–2496.
- Monks, T.J., Hanzlik, R.P., Cohen, G.M., Ross, D., Graham, D.J., (1992), Quinone chemistry and Toxicity, *Toxicology and Applied Pharmacology*, London, 112(1), 2-16.
- Murcia, J. J., García, J. A., Rojas, H. A., Eliecer, O., (2020), Degradación fotocatalítica de Fenol, Catecol e Hidroquinona sobre nanomateriales Au-ZnO, *Revista Facultad de Ingeniería*, Universidad de Antioquia, Colombia, 94, 24-32.
- National Center for Biotechnology Information, (2021), PubChem Compound Summary for CID 785, Hydroquinone. Recuperado de: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydroquinone>. (23 de mayo 2021).
- National Center for Biotechnology Information, (2021), PubChem Compound Summary for CID 4650, 1,4-Benzoquinone. Recuperado de: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1\\_4-Benzoquinone](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_4-Benzoquinone). (22 de mayo 2021).
- National Center for Biotechnology Information, (2021), PubChem Compound Summary for CID 289, Catechol. Recuperado de: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Catechol>. (23 de mayo del 2021).
- Pachés, M. A. V., (2020), Contaminantes emergentes, documental, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, España.
- Padilla-Camberos E., Flores-Valdes, M., García-Fajardo, J., Urzúa-Esteva E., Lugo-Cervantes E., García-Carvajal, Z., (2015), Cosméticos y cosmeceúticos en México, *Revista Médico-Científica de la Secretaría de Salud Jalisco*, México, 2(2), 89-95
- Pardeshi, S. K., Patil A. B., (2009), Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide, *Journal of Hazardous Materials*, India, 163, 403 - 409.
- Pereda, J., (1991), Depuración anaerobia de vertidos lácteos de alta alcalinidad, *Revista Alim. Equip. y Tecnol.*, España, 133-138.
- Pierozynski, B., Piotrowska, G., (2018), Electrochemical Degradation of Phenol and Resorcinol Molecules through the Dissolution of Sacrificial Anodes of Macro Corrosion Galvanic Cells, *Journal water*, Poland, 10, 770, 1-10.

- Pimentel, C., Puig, L., Alomar, A., (2002), Vitíligo. Despigmentación cutánea, *Revista farmacia profesional*, Elsevier, Barcelona, 16(4), 61-68.
- Portillo, D. A., (2013), Síntesis de nuevos fotocatalizadores y estudio de su eficiencia en la eliminación de contaminantes fenólicos, Tesis Doctoral, Departamento de Química, Universidad de las Palmas de Gran Canaria, España.
- Primo, Y., (2019), *Química Orgánica Básica y Aplicada Vol. II*. Barcelona: Editorial Reverté, España.
- Quesada, I., Jáuregui, U. J., Wilhelm, A., Delmas, H., (2009), Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática, *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, Cuba, 40 (3), 173-179.
- RAE Real Academia Española., (2021), Cerveza, recuperado de: <https://dle.rae.es/cerveza?m=form>. (17 de Enero 2021).
- Ramalho, R.S., Lora, F., Jiménez, D., (2003), *tratamiento de aguas residuales*, Barcelona: Editorial Reverté, España.
- Ramírez, J., (2001), Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición, *Archivos de prevención de riesgos laborales*, México, 4(2), 67-75.
- Ramírez, O., (2021), Quinonas e hidroquinonas, Universidad de Chile. Recuperado de <https://www.uchile.cl/noticias/76121/quinonas-e-hidroquinonas-investigacion-dr-oney-ramirez#>; (18 de Marzo 2021).
- Reinoso, J. C., Serrano. C. Y., Orellana. D. F., (2017), Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Revista de la Facultad de Ciencias Médicas*, 35 (2), 55-59.
- Richard, D. Núñez, M., Schweich, D., (2009), Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Adsorption capacity and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, france, 148(1), 1-7.
- Rincón, S. X., Duque, V., (2014), Desarrollo de la técnica por cromatografía de gases (GC FID) y extracción en fase sólida (SPE) para la determinación de contaminantes emergentes de tipo productos de cuidado personal, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.
- Rodríguez, R., García, Á., (2006), *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*, España: Editorial Instituto Geológico y Minero de España, España.
- Safarzadeh-amiri A., Bolton J. R., Cater S. R., (1997), Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, Canada, 31(4), 787-798.
- Salas C., (2010), Tratamiento por oxidación avanzada (Reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil, *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, Peru, 13(1), 30-38.
- Salvador, G. I., (2017), Diseño de un sistema de tratamiento de aguas residuales para la industria cosmética envapress cía. Ltda., a través de la caracterización de los efluentes para el cumplimiento ambiental de la normativa vigente, Plan de Investigación de Fin de Master. Universidad Internacional SEK, Facultad de Ciencias Naturales y Ambientales. Ecuador.
- Scarpetta, L., Mariño, A., Bolaños, K., Leiva, Y., Castiblanco, P., Nagles, E., (2015), Determinación de hidroquinona usando un electrodo de carbono vítreo modificado con quitosano, nanotubos de carbono de pared múltiple y líquido iónico. Posible uso como sensor, *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, Colombia, 44 (3), 311-321.
- Schink, B., Philipp, B., Müller, J., (2000) Anaerobic Degradation of Phenolic Compounds, *Naturwissenschaften*, Germany, 87, 12–23.

- Secretaría de Economía., (2021)., Avance de Guías y Protocolos para una minería sustentable. Recuperado de: <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria> (15 de Febrero del 2021).
- SEMARNAT, (2020), Agua: Calidad, recuperado de: [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe\\_resumen14/06\\_agua/6\\_2\\_3.html](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_2_3.html). (21 de Agosto 2021).
- Soto Galera, E., Mazarí Hiriart, M., & Bojórquez Tapia, L. A. (2000). Entidades de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México propensas a la contaminación de agua subterránea. *Investigaciones geográficas, México*, 43, 60-75.
- Stellman, J. M., (2001), *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, 3, (3 ed.), España: Chantal Dufresne B.A.
- Subramanyam, R., Mishra, I. M., (2013), Critical Review of Anaerobic Biodegradation of Benzenediols: Catechol, Resorcinol, and Hydroquinone. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 17(3), 218-229.
- Suresh, S., Chandra Srivastava, V., Mani Mishra, I., (2011), Adsorption of Hydroquinone in Aqueous Solution by Granulated Activated Carbon, *Journal of Environmental Engineering, India*, 137 (12), 1145-1157.
- Tholey, D., (2021), Ictericia en adultos, Manual MSD, Thomas Jefferson University Hospital. Recuperado de: <https://www.msdmanuals.com/es/hogar/trastornos-delh%C3%ADgado-y-de-la-ves%C3%ADcula-biliar/manifestaciones-cl%C3%ADnicas-de-las-enfermedades-hep%C3%A1ticas/ictericia-en-adultos>. (20 de Febrero 2021).
- Troconis, A., (2020), Tratamiento de Aguas Residuales. Belzona Inc. Recuperado de: [https://www.belzona.com/es/solution\\_maps/wastewater/money\\_map.pdf](https://www.belzona.com/es/solution_maps/wastewater/money_map.pdf) (04 de Septiembre 2020).
- Tyagi, A., Das, S., Chandra Srivastava, V., (2019), Removal of toxic hydroquinone: comparative studies on use of iron impregnated granular activated carbon as an adsorbent and catalyst, *Environmental Engineering Research, India*, 24 (3), 474-483.
- Valdeolivas, N., (2021), Eritema Multiforme, hospital fuensanta. Recuperado de: <https://hospitalfuensanta.com/especialidades/dermatologia/eritema/> (12 de Enero 2021).
- Westerhof, W., kooyers, T.J., (2005), Hydroquinone and its analogues in dermatology-a potential health risk. *Journal of Cosmetic Dermatology*. 4, 55-59.
- World Health Organization & International Programme on Chemical Safety, (2010), The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009, report, World Health Organization, Switzerland.
- World Health Organization, (1999), Evaluation of carcinogenic risks to humans, International Agency for Research on Cancer/ Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide, 71. Francia: IARC Press.
- Yawalkar, A. A., Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A., (2001), Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, India*, 76, 369 - 370.
- Zaragoza, A., Valladares, B., Ortega, C., Zamora, J., Velazquez, V., Aparicio, J., (2016), Repercusiones del uso de los organoclorados sobre el ambiente y salud pública, *Revista abanico veterinario, México*, 6 (1), 43-55.
- Zhang, M., Ye, J., Fang, P., Zhang Z., Wang C., Wuen G., (2019), Facile electrochemical preparation of NaOH nanorods on glassy carbon electrode for ultrasensitive and simultaneous sensing of hydroquinone, catechol and resorcinol, *Journal Electrochimica Acta, China*, 317, 618-627.

- Zhao, J., (2017), Biodegradation of dihydroxibenzenes (Hydroquinone, catechol, and resorcinol) by granules enriched with phenol in an aerobic granular sequencing batch reactor, Tesis de maestría en ciencias, Cornell University, Nueva York, United States.
- Zheng, X., Zhou, C., Liu, Z., Long, M., Luo, Y-H., Chen, T., Ontiveros-Valencia, A., Rittmann, B. E., (2019), Anaerobic Biodegradation of catechol by sediment microorganisms: Interactive roles of N reduction and S cycling. *Journal of Cleaner Production*, EE. UU., 230, 80-89.