

RECYT

Año 22 / N° 34 / 2020 / 61–66

# Degradación de residuos líquidos obtenidos en ensayos de dureza del agua mediante el proceso foto-Fenton

## Degradation of liquid residues obtained in water hardness test using photo-Fenton process

Anderson J. Angarita Villegas<sup>1</sup>

1- Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Carabobo Av. Universidad,  
Bárbula, UC. Naguanagua Edo. Carabobo. C.P: 2005. Venezuela.

\* E-mail: Andersonangarita56@gmail.com

Recibido: 23/06/2020; Aprobado: 21/10/2020

### Resumen

La presente investigación se basó en la degradación de los residuos líquidos obtenidos en los ensayos de determinación de la dureza del agua realizados en el Laboratorio de Química Analítica (LQA) de la Facultad de Ingeniería en la Universidad de Carabobo, estado Carabobo, Venezuela, mediante el proceso foto-Fenton. Para lograrlo, se recolectaron y caracterizaron muestras resultantes de las mediciones de dicha propiedad, determinándose una demanda química de oxígeno (DQO) inicial de  $(6750 \pm 226) \text{ mg O}_2/\text{L}$ . Luego de esto, se aplicó un diseño de experimentos central compuesto tipo estrella, con el cual, se obtuvo un modelo cuadrático que permitió conocer el comportamiento del proceso en los rangos de concentración evaluados. Acto seguido, se verificó que el mayor porcentaje de degradación de la DQO se obtenía al emplear 25,24 % de peróxido de hidrógeno y 2,21 % de iones ferrosos. Por último, se estimaron los parámetros cinéticos que rigen el proceso de oxidación, tomando la DQO como un indicador que agrupa la contribución de todas las especies que participan en el proceso.

Palabras clave: demanda química de oxígeno, foto-Fenton, oxidación, aguas residuales, dureza del agua.

### Abstract

The present investigation was based on the degradation of wastewater obtained in the water hardness determination test carried out in the Analytical Chemistry Laboratory (ACL) of the Faculty of Engineering at the University of Carabobo, Carabobo state, Venezuela, through the photo-Fenton process. To achieve this, samples resulting from measurements of this property were collected and characterized, determining an initial chemical oxygen demand (COD) of  $(6750 \pm 226) \text{ mg O}_2/\text{L}$ . After this, a star-type composite central experiment design was applied, with which a quadratic model was obtained that allowed to know the behavior of the process in the concentration ranges evaluated. It was verified that the highest percentage of COD degradation was obtained by using 25.24 % of hydrogen peroxide and 2.21 % of ferrous ions. Finally, the kinetic parameters governing the oxidation process were estimated taking COD as an indicator that groups together the contribution of all species that participate in the process.

Keywords: chemical oxygen demand, photo-Fenton, oxidation, wastewater, water hard.

### Introducción

La dureza del agua viene dada por la cantidad de cationes metálicos presentes en ella y que pueden existir como carbonatos y bicarbonatos, debido a que la concentración de iones de calcio y magnesio son normalmente mucho mayor a la de los demás cationes, se asume que la dureza del agua está representada solo por el contenido de estos dos iones [1].

La importancia de esta propiedad radica en el hecho de que el agua es utilizada por casi la totalidad de las industrias y en un muy variado número de procesos. En este sentido,

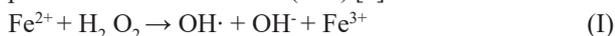
para aguas de uso industrial, el contenido de sales de calcio y magnesio es de un interés particular, debido a la posible deposición del exceso de dichas sales cuando el agua es calentada, lo que constituye un gran inconveniente para equipos como calderas e intercambiadores de calor [1].

Monitorear y controlar constantemente esta propiedad conlleva a la generación de importantes cantidades de un tipo de desecho denominado complejo métrico, con presencia de indicadores metalocrómicos, sales metálicas de magnesio y calcio, ácido etilendiaminotetracético (EDTA), entre otros compuestos. Estos desperdicios muchas veces son almacenados o vertidos directamente por el desagüe

hacia las redes cloacales, sin ningún tratamiento previo, obviando que en ellos se encuentran sustancias potencialmente cancerígenas para el ser humano y en general tóxicas para el medio ambiente [2].

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se muestran como una atractiva solución para el tratamiento de una gran variedad de residuos. Dichos procesos se basan en la generación de especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) con la intención de degradar la materia orgánica contaminante [3].

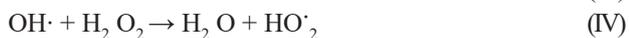
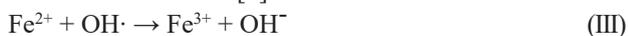
Entre los PAO más destacados se encuentran los de tipo Fenton, en los cuales se producen los radicales  $\text{OH}\cdot$  mediante la descomposición de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en presencia de iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) [4].



A su vez, dentro de la familia de procesos Fenton figuran aquellos cuya eficacia es mejorada con la incidencia de radiación en las longitudes de onda entre los 200 y 410 nm, pues dicha radiación externa permite la fotoreducción de los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) producidos en la ecuación I, haciendo que estos puedan seguir reaccionando con el peróxido de hidrógeno presente y convirtiéndose así en un proceso foto-Fenton [4,5].



Una parte sensible en la implementación de los procesos Fenton es la dosificación correcta de los reactivos, ya que los excesos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{Fe}^{2+}$  pueden inducir una serie de reacciones indeseadas que disminuyen notablemente la eficiencia del mismo [6].



Una herramienta muy útil para ajustar las concentraciones iniciales de los reactivos en los procesos Fenton son los diseños de experimentos, ya que estos toman en cuenta tanto los efectos principales provocados por la modificación de cada una de las variables como las interacciones entre ellas, brindando con esto una mayor precisión al determinar las cantidades óptimas de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno [7,8].

En este contexto la presente investigación tiene como objetivo, la implementación del proceso foto-Fenton en el tratamiento de los residuos líquidos generados en las determinaciones de la dureza del agua, con la intención de degradar los contaminantes presentes y disminuir de la demanda química de oxígeno de estos desechos, permitiendo reducir la peligrosidad que los mismos pueden representar para las personas y el medio ambiente.

## Materiales y métodos

### Recolección

Se recolectaron y almacenaron 4 litros de desechos provenientes de la práctica titulada “determinación de la

dureza del agua a una muestra problema” realizadas en el LQA de la Universidad de Carabobo, Estado Carabobo, Venezuela. A este residuo se le determinó el pH inicial con un medidor tipo Orion 420-a y posteriormente se le añadió ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hasta obtener un pH apropiado para el proceso foto-Fenton.

### Caracterización

La muestra fue caracterizada en términos de DQO siguiendo, siempre que fuera necesario medir esta propiedad, lo establecido en el Standard Methods 5220-B (método de reflujado abierto).

### Diseño experimental

Aunque el pH ideal para el tratamiento foto-Fenton se encuentra alrededor de 3, se decidió disminuir hasta 2, para asegurar la correcta conservación de la muestra entre el periodo de recolección y el inicio de los experimentos. [4,9] también se estableció un tiempo de reacción de 2 horas (tomando como punto de partida lo reportado en diversas investigaciones anteriores).

Para evaluar los efectos de las concentraciones de  $\text{HO}_2\cdot$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  se seleccionó un diseño de experimentos central compuesto tipo estrella (también conocido como superficie de respuesta), el cual consta de tres partes. (i) un diseño factorial puro  $2^k$  (donde k es igual al número de variables a estudiar), para  $k=2$  se requieren 4 experimentos, que serían todas las posibles combinaciones entre los niveles alto y bajo de cada variable. (ii) 2 puntos axiales y (iii) 2 réplicas del punto central del diseño [8,10].

Los niveles a estudiar se fijaron en 1 y 2 % de  $\text{Fe}^{2+}$ , inferior y superior respectivamente, mientras que para el se establecieron 18 y 24 % de esta decisión se basó en los resultados obtenidos en experimentos previos realizados y siempre tomando como variable de respuesta el porcentaje de degradación de la DQO, determinado mediante la ecuación VI.

$$\%DQO = \frac{DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}}}{DQO_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (\text{VI})$$

### Proceso de oxidación

La metodología para cada uno de los tratamientos consistió en diluir la masa correspondiente de sulfato ferroso heptahidratado (en la tabla 1 se reportan las concentraciones de reactivos por experimento) en (50,0±0,5) mL del desecho a tratar y añadirlos a un balón de tres bocas (marca Kimax de 250 mL) junto con un agitador magnético. Dicho balón se colocó sobre una plancha de agitación y se le acopló un condensador para evitar la posible fuga de compuestos volátiles, un embudo de adición para la carga de peróxido de hidrógeno y un termómetro de (300 ± 1) ,

todo esto sujeto con pinzas metálicas a un soporte universal y expuesto a la luz solar como se muestra en la figura 1.



**Figura 1:** Montaje experimental utilizado para las reacciones foto-Fenton.

El peróxido de hidrógeno se adicionó en tres cargas, la primera al iniciar el proceso, a un tiempo de 0 minutos, la segunda a los 30 minutos y la tercera cuando habían transcurrido 60 minutos de reacción. Una vez pasadas las dos horas se detenía la agitación, se desmontaba el sistema, se agregaba hidróxido de sodio 6 M para obtener un pH cercano a 8, precipitando el hierro presente, y se filtraba el contenido del balón con papel de filtro. Por último, se disminuía a 2 el pH de la muestra tratada, agregando ácido sulfúrico concentrado, y se almacenaba para su posterior estudio, ya que la medición de la DQO no se realizó inmediatamente sino al tener la totalidad de las muestras tratadas.

Todos los experimentos fueron realizados entre el 20/02/2018 y el 13/04/2018 en la ciudad de Maracay, estado Aragua, Venezuela (10,255731 latitud norte y -67,612854 longitud oeste), en un horario comprendido entre las 11:00 am y la 1:00 pm.

### Estudio cinético

Para el estudio cinético se realizaron experimentos con tiempos de reacción de 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos, empleando en cada uno de ellos las mejores condiciones de operación conseguidas por medio del diseño experimental. Dichos procesos fueron realizados el día 29 de abril de 2018 en un horario de 11:00 am a 1:00 pm, siguiendo la metodología descrita anteriormente para los montajes foto-Fenton. Se registraron las temperaturas del proceso de oxidación en intervalos de 20 minutos y al igual que en los experimentos anteriores se tomó como variable de respuesta el porcentaje de degradación de la DQO.

## Resultados y Discusiones

### Caracterización inicial de la muestra

Las características físicas, químicas y biológicas que cualquier desecho debe tener para poder ser descartado a una red cloacal en el estado Carabobo, Venezuela, se encuentran normalizadas en el decreto 883 publicado en la gaceta oficial 5305 del año 1995, el cual establece un valor máximo permisible para la DQO de  $900 \text{ mg O}_2/\text{L}$ . Mientras que el desecho recolectado presentó  $(6750 \pm 226) \text{ mg O}_2/\text{L}$ , lo que indudablemente significa que dicho residuo no puede ser descartado por el desagüe común sin un tratamiento previo.

### Análisis estadístico

Se utilizó el software estadístico STATGRAPHICS Centurión XVI para ajustar los datos experimentales obtenidos al modelo propuesto en la ecuación VII.

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{12}X_1X_2 \quad (\text{VII})$$

Donde  $Y$  representa el porcentaje de degradación de la DQO,  $X_1$  y  $X_2$  las concentraciones de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno,  $B_0$  el valor medio de la respuesta y  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_{11}$ ,  $B_{22}$  y  $B_{12}$  los coeficientes de regresión lineal, cuadráticos y de interacción respectivamente. [8,10].

**Tabla 1:** Resultados obtenidos en cada uno de los experimentos necesarios para el diseño de experimentos.

Localización en el diseño	Condición experimental		DQO (DQO $\pm$ 226) $\text{mg O}_2/\text{L}$	Porcentaje de degradación (%Rem $\pm$ 6) Adim
	Concentración de iones ferrosos ( $\text{g/L}$ )	Concentración de peróxido de hidrógeno ( $\text{g/L}$ )		
Diseño Factorial	1,00	18,00	1927	71
	1,00	24,00	3302	51
	2,00	18,00	3373	50
	2,00	24,00	873	87
Punto al Centro	1,50	21,00	2020	70
	1,50	21,00	1677	75
Puntos Axiales	1,50	25,24	2438	64
	2,21	21,00	2217	67
	0,79	21,00	2702	60
	1,50	16,76	2823	58

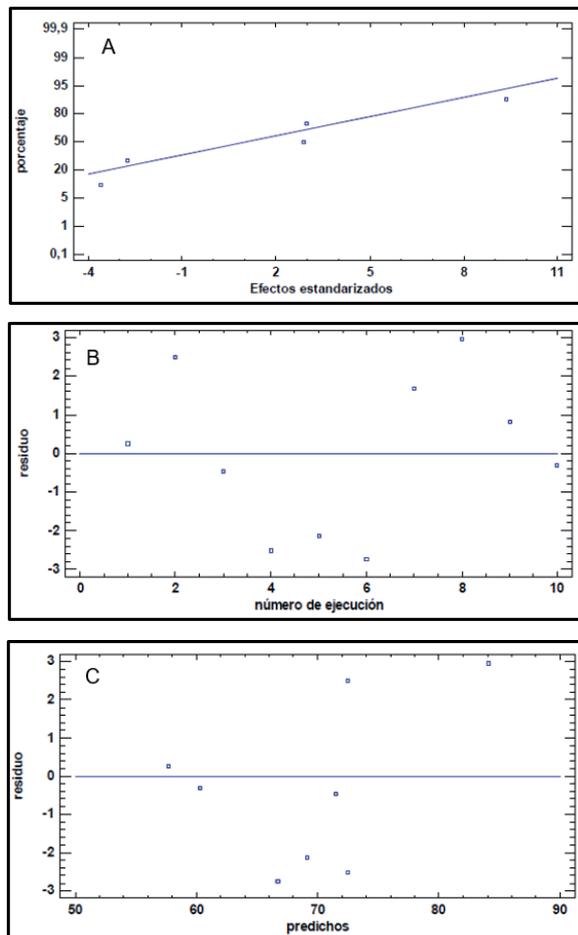
El análisis de varianza presentado en la tabla 2 señala que un valor-P menor a 0,05 indica que se rechaza la hipótesis nula (los cambios de nivel en el factor, no afectan el valor medio de la variable de respuesta) y se acepta la alternativa (los cambios de nivel en el factor, modifican de forma significativa el valor medio de la variable de respuesta) [8,10]. Basándose en este hecho, se puede concluir que son significativos los efectos individuales generados por las concentraciones de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno, así como también son significativos los efectos de interacción dados entre dichos factores.

**Tabla 2:** Análisis de varianza para el porcentaje de degradación de la DQO obtenido en los desechos tratados.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Concentración de Peróxido	81,2043	1	81,2043	8,75	0,0416
B: Concentración de iones Ferrosos	77,433	1	77,433	8,35	0,0446
AA	120,346	1	120,346	12,97	0,0227
AB	812,25	1	812,25	87,55	0,0007
BB	68,8986	1	68,8986	7,43	0,0527
Error total	37,1119	4	9,27798		
Total (corr.)	1144,1	9			

Razón-F=prueba F de Fisher, Valor-P=valores de probabilidad, Gl=grados de libertad  $R^2=96,7562\%$   
 $R^2(\text{Ajustado})=92,7015$

Por otro lado, el coeficiente de determinación ajustado ( $R^2$  ajustado) sugiere que el modelo cuadrático obtenido, y que está representado por la ecuación VIII, explica el 92,7015% de los resultados alcanzados, lo que se traduce en un buen indicio para pensar que este podría describir de forma adecuada el comportamiento del sistema en el rango de estudio [10].

**Figura 2:** A. Distribución normal de los residuos. B. Distribución de los residuos en función del número de ejecución. C. Gráfica para el análisis de la varianza constante.

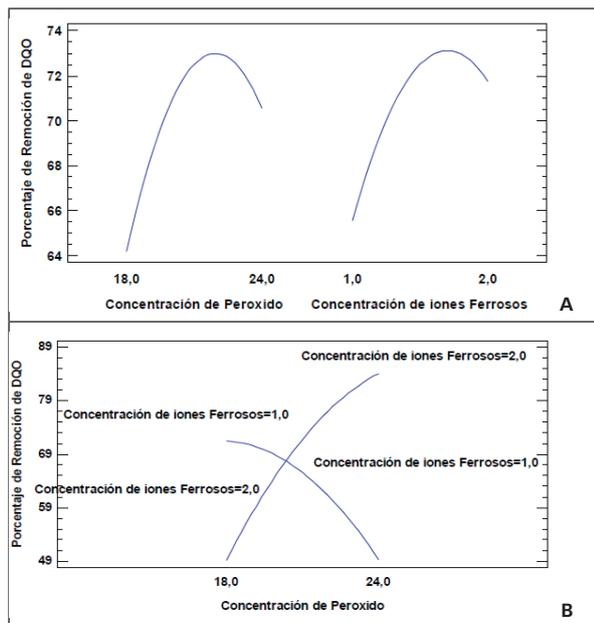
$$\% \text{ DQO} = 53,5475 + 10,7996 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 146,995 \cdot [\text{Fe}^{2+}] - 0,571126 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 9,5 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}] - 15,4317 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (\text{VIII})$$

Además de lo anterior, también se analizó la adecuación del modelo por medio del análisis de los residuos.

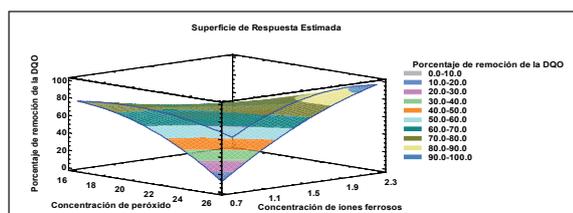
Para verificar que estos sigan una distribución normal se utilizó la figura 2.A, en la cual se evidencia que la mayoría de los puntos están sobre o muy cercanos a la línea de normalidad y por lo tanto se puede dar por confirmada esta suposición. La figura 2.B muestra cómo los residuos se distribuyen de forma aleatoria alrededor de la línea central, lo que señala que la diferencia entre los valores predichos y experimentales no dependen del orden en el que se realizaron los experimentos y confirma este segundo supuesto. Por último, se analizó si la varianza era constante y para esto se empleó la figura 2.C, en la cual se observa que los puntos no siguen un patrón evidente, por lo que también se puede asegurar que se cumple este postulado. En la figura 3.A se muestran los efectos principales o la forma en como varía el porcentaje de degradación de la DQO respecto a cada uno de los factores analizados. Se observa como el aumento en la concentración de alguna de las especies reactivas no siempre favorece el proceso, y a partir de cierto valor hace que disminuya la eficiencia del mismo, dejando en evidencia como una cantidad excesiva de iones ferrosos resulta perjudicial, ya que estos no solo reaccionan con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sino que también consumen una parte de los radicales encargados de oxidar la materia orgánica. Por otro lado, se pensaría que la abundancia de peróxido mejoraría la producción de  $\text{HO}^\bullet$ , sin embargo, al existir exceso de dicho reactivo, este comienza a consumir los radicales producidos en la reacción I para dar paso a la formación de especies con un menor potencial redox.

En cuanto a las interacciones entre los factores estudiados, se observó que aquellas dadas entre peróxido-hierro y peróxido-peróxido son significativas, como se indica en la tabla 2. La figura 3.B presenta cómo el resultado obtenido al variar un factor es dependiente del nivel en el que se encuentre el otro. Aumentar la concentración de peróxido de 18 a  $24 \text{ g/L}$  solo resulta conveniente si se maneja el nivel alto de iones ferrosos ( $2 \text{ g/L}$ ), mientras que incrementar la de cantidad de dichos iones de 1 a  $2 \text{ g/L}$  tiene un efecto positivo en la degradación de DQO siempre que se combine con la mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En la figura 4 se representa la superficie de respuesta obtenida utilizando el modelo matemático propuesto. Dicha superficie es la representación gráfica de la ecuación VIII, y de esta se extrae como mejor punto de operación aquel en el que las concentraciones de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno son  $2,21 \text{ g/L}$  y  $25,24 \text{ g/L}$  respectivamente, prediciendo un 92% de degradación de la DQO.



**Figura 3:** A. Efectos principales de las concentraciones de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno. B. Efectos de interacción entre las concentraciones de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno.



**Figura 4:** Superficie de respuesta que relaciona el porcentaje de degradación de la DQO con los factores estudiados en el rango de concentraciones evaluados.

Para verificar la fiabilidad del modelo obtenido, se realizó un experimento empleando las concentraciones antes mencionadas, alcanzándose un resultado muy similar al predicho (ver tabla 3).

### Cinética de la reacción

La necesidad de tener modelos cinéticos capaces de predecir la desaparición de todo el material orgánico y la dificultad de realizar un seguimiento de las concentraciones de todas las especies que desaparecen y se forman en los PAO, ha llevado a englobar la concentración de todos los constituyentes presentes en parámetros agrupados como pueden ser el carbono orgánico total (COT), que representa todas las especies orgánicas presentes, o la DQO, que también incluye los compuestos inorgánicos oxidables [11]. Teniendo esto en cuenta, la ecuación cinética del proceso se definió de la siguiente manera:

$$v = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot DQO^\alpha \quad (IX)$$

Donde:

$v$ : Velocidad de reacción

$A$ : Factor de frecuencia

$E_a$ : Energía de activación

$R$ : Constante de los gases ideales

$T$ : Temperatura

$\alpha$ : orden de reacción

**Tabla 3:** Comparación de la degradación de la DQO obtenida experimentalmente frente a lo predicho por el modelo matemático.

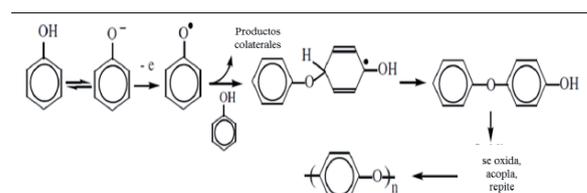
DQO		Porcentaje de degradación	
Valor obtenido (DQO±226)	Valor predicho	Valor obtenido (%DQO±6) Adim	Valor predicho
481	540	93	92

La cual, se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\ln(v) = \ln(A) + \left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) + [\alpha \cdot \ln(DQO)] \quad (X)$$

Debido a que la velocidad de reacción es dependiente de la temperatura y la DQO, fue necesario realizar una regresión lineal múltiple, empleando el método de los mínimos cuadrados ordinarios [12,13], Los valores utilizados se reportan en la tabla 4.

Es importante destacar que, para el procesamiento de datos, solo se tomaron en cuenta aquellas medidas realizadas a partir del minuto 40. Esto debido al inesperado aumento de la DQO al principio de la reacción, dicho incremento se justifica a partir de la formación de polímeros por vías radicalarias, este proceso ya ha sido explicado para el caso de la degradación de fenol, donde el mismo reacciona con los radicales hidroxilos dando paso a radicales fenoxi, que posteriormente originan dímeros radicales y dímeros neutros, los cuales se acoplan y dan lugar a la formación de moléculas cada vez más complejas, y por tanto que consumirán más oxidante en la determinación de la DQO [7].



**Figura 5:** Mecanismo de formación de polímeros por vías radicalarias a partir de fenoles y radicales hidroxilos.

Una vez hecho el tratamiento matemático necesario a los datos recolectados, se obtuvo la siguiente ecuación cinética:

$$v = 71,4603 - 23744,3 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + 0,9819(DQO) \quad (XI)$$

**Tabla 4:** Datos recopilados del estudio cinético realizado en el proceso foto-Fenton aplicando las mejores condiciones de operación.

Tiempo (t±0,002) min	Temperatura (T ± 1) K	DQO (DQO ± 657) (%)
0,000	311	6750
20,000	317	32921
40,000	318	7446
60,000	321	2947
80,000	318	813
100,000	314	651
120,000	313	481

Debido a que el orden de reacción obtenido fue 0,9819 y este valor se encuentra muy cercano a la unidad, se decidió redondear dicha cantidad para obtener un dígito con solo una cifra significativa, pudiéndose aproximar el orden a 1 y expresando así que la velocidad de reacción en un instante de tiempo es proporcional a la DQO en ese mismo instante, y no tan solo a una fracción de ella como indicaría un orden menor [14]. En la tabla 5 se muestra el valor de cada uno de los parámetros cinéticos obtenidos a partir de la ecuación XI.

**Tabla 5:** Parámetros cinéticos obtenidos para el proceso foto-Fenton empleando las mejores condiciones de operación.

Orden de la reacción	Energía de activación (cal/mol)	Factor de frecuencia (1/min)
1	47179,92	1,08x1031

## Conclusiones

Con este trabajo se evidenció que no es idóneo descartar los desechos complejométricos producidos en el LQA por el desagüe, sin ningún tipo de adecuación previa. El proceso foto-Fenton probó ser un procedimiento factible para el tratamiento de los residuos tratados, por lo menos a pequeña escala, como es el caso de laboratorios de investigación y desarrollo. También quedó demostrada la utilidad de los diseños de experimentos para la optimización de las condiciones de operación, permitiendo predecir el comportamiento de la degradación de la DQO para el rango de concentraciones iniciales de los reactivos, a partir de un reducido número de experimentos realizados y se arrojó un primer vistazo al complejo análisis cinético de los PAO, observándose como la velocidad de reacción es proporcional a la DQO en cualquier instante para el proceso estudiado.

## Referencias

- Alvares, M. Jarboub, W. Mathison, J. & F. Millán. *Estudio Comparativo de la Dureza del Agua en el Estado Mérida y Algunas Localidades del Centro y Occidente de Venezuela*. Ciencia y Energía, 24 (1): Páginas de la 39 a la 46. (2003).
- Baquero, M. Mera, A. & A. Sterling. *Acople Fotocatalítico-Biológico para el tratamiento de desechos complejo-*

*métricos generados en laboratorios de análisis químico y ambiental*. Lasallista de Investigación, 7 (1): Páginas de la 7 a la 16. (2010).

- Doménech, X. Jardim, J. & M. Litter. (2004). *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*. [Documento en línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/237764122> [Consulta: 2018, febrero 04].
- Sánchez, C. (2015). *Fichas Técnicas de Etapas de Proceso de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales de la Industria Textil: Tratamientos terciarios*. [Documento en línea]. Disponible en: <https://docplayer.es/27086824-Fichas-tecnicas-de-etapas-de-proceso-de-plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-de-la-industria-textil-serie-tratamientos-terciarios.html> [Consulta: 2018, febrero 04].
- Nichela, D. *Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, electro-fenton y foto-fenton*. Universidad Nacional de la Plata, Argentina. (2012).
- Deus, C. *Textile Dyeing Wastewater Treatment by single and Integrated Process of Coagulation, Chemical Oxidation and biological Degradation*. Trabajo de Ph.D, Universidad de Porto, Portugal. (2013).
- Ramos, K. *Degradación de desechos tóxicos mediante oxidación química avanzada: foto-Fenton homogéneo y heterogéneo con energía solar*. Tesis doctoral. Universidad de Carabobo, Venezuela. (2018).
- Montgomery, D. *Diseño y Análisis de Experimentos*. 2da Edición. Limusa Wiley. México. (2004).
- Laboratorios del departamento de ingeniería civil y ambiental, *criterios de aceptación de muestras de agua para el análisis fisicoquímico*. *Reglamento de servicio*. Universidad del Norte, [Documento en línea]. Disponible en: <https://www.uninorte.edu.co/documents/1749952/a56345cdf5f4-4309-89ad-2e7a61c83f93>
- De La Vara, R. & H. Gutiérrez. *Análisis y Diseño de Experimentos*. 2da ed. Editorial Mc Graw Hill, México. (2008).
- Ghosh, P. Samanta, A. & S. Ray. *Kinetics Bases on mechanism of COD for industrial effluent in Fenton process*. International Journal of Chemical Technology, 3 (1): Páginas de la 26 a la 36. (2011).
- Laidler, K. (1966). *Cinética de Reacciones*. Edición original. Editorial Alhambra, España.
- Reuda, Y. & K. Tannoues. *Análisis cinético de la descomposición térmica de biomasa aplicando un esquema de reacciones paralelas independientes*. Universidad Estadual de Campiñas, Brasil. (2017).
- Fogler, H. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3ra edición, Pearson Education, México. (2001).