

# PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUA: REVISIÓN

## ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR WATER PURIFICATION: REVIEW

---

**Guadalupe Albarrán<sup>1</sup>, Edith Mendoza<sup>1</sup>**

(1) Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Nucleares, Circuito Exterior, Cd. Universitaria, Cd. de México, 04510, México.

(e-mail: albarran@nucleares.unam.mx)

*Recibido: 25/11/2021 - Evaluado: 29/01/2022 - Aceptado: 07/04/2022*

---

### RESUMEN

Los procesos de oxidación avanzados (AOPs) utilizan el radical hidroxilo (OH) para oxidar los compuestos orgánicos en aguas contaminadas, llevando éstos hasta la mineralización. Esta revisión cita algunas tecnologías para el tratamiento de agua potable y aguas residuales para remover sus contaminantes provenientes de desechos industriales y municipales como compuestos fenólicos, medicamentos, colorantes, etc., mediante diferentes AOPs. Las formas para generar el radical OH son citadas como: reacción Fenton, sonólisis, fotocatalisis, luz UV – peróxidos, ozonización catalítica, electro-Fenton y radiólisis. En estas tecnologías en las que el radical OH es producido, son considerados una magnífica opción para eliminar material orgánico recalcitrante por reacciones de oxidación con el radical OH, el cual es una especie electrofílica fuerte, no selectiva. La cromatografía de líquidos permite monitorear la degradación de los contaminantes, la demanda de oxígeno químico y la medida de carbón orgánico total cuantifican la degradación de esos contaminantes.

### ABSTRACT

Advanced oxidation processes (AOPs) use the hydroxyl radical (OH) to oxidize organic compounds in polluted water, leading to mineralization. This review cites some technologies for the treatment of drinking water and wastewater to remove their pollutants from industrial and municipal waste such as phenolic compounds, medicines, dyes, etc., through different AOPs. The ways to generate the OH radical are cited as: Fenton reaction, sonolysis, photocatalysis, UV light - peroxides, catalytic ozonation, electro-Fenton and radiolysis. In these technologies in which the OH radical is produced, they are considered a magnificent option to eliminate recalcitrant organic material by oxidation reactions with the OH radical, which is a strong non-selective electrophilic species. Liquid chromatography makes it possible to monitor the degradation of pollutants; the chemical oxygen demand and the measurement of total organic carbon quantify the degradation of these contaminants.

Palabras clave: procesos de oxidación avanzada, aguas residuales, mineralización, radical OH

Keywords: advanced oxidation processes, wastewater, mineralization, OH radical

## INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los elementos más importantes para el desarrollo del ser humano y todos los sistemas vivos. Por esta razón es de gran preocupación encontrar nuevos métodos y técnicas para mantener las fuentes de agua dulce sin contaminantes. El desarrollo industrial actual hace que se desechen aguas contaminadas con diferentes químicos, así se ha detectado una gran cantidad de productos farmacéuticos, compuestos halogenados, solventes, compuestos aromáticos, pesticidas, y muchos más, en aguas superficiales y agua potable en todo el mundo, lo que indica su eliminación ineficaz del agua y las aguas residuales utilizando tecnologías de tratamiento convencionales. Estos productos tienen estructuras complejas que no son fácilmente degradables por lo pueden estar presentes en agua potable, lo cual hace necesario darles un tratamiento a estas aguas.

Tanto las aguas superficiales como las residuales, frecuentemente están contaminadas por diferentes compuestos, los cuales muchos de ellos son tóxicos, por lo que constituyen un serio problema ambiental y de salud pública. La mayoría de estos compuestos son persistentes y su biodegradación es muy lenta. Este tipo de compuestos provienen de desechos industriales, también de las gasolinas principalmente, así como de desechos de residencias por el consumo humano.

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas incluyen la filtración, adsorción, intercambio iónico, sin embargo, estos procesos no limpian del todo las aguas, la cloración es más efectiva, pero da como resultado la formación de compuestos clorados (Rook, 1977; Nuñez-Gaytán *et al.*, 2010; Ge *et al.*, 2008).

Existen otros tratamientos de aguas residuales, los cuales emplean métodos biológicos, en estos se elimina material orgánico que en algunos casos son compuestos tóxicos (Wang *et al.*, 2003; Ziagova & Liakopoulou-Kyriakides, 2007; Kurt & Spain, 2013; Pant *et al.*, 2016).

Así en cuanto a la filtración, la cual es un proceso de separación por membrana pueden ser una alternativa interesante y muestra un buen desempeño para tratamiento de aguas residuales (Deng *et al.*, 2020). Estos procesos permiten la clarificación, alta demanda química de oxígeno y eliminación de iones, recuperación de agua, lo que finalmente se refleja en un aumento en las ganancias comerciales y la preservación de los recursos hídricos. El uso de membranas presenta algunos aspectos ventajosos como la simplicidad de operación y mantenimiento de las unidades, capacidad para tratar grandes volúmenes y bajo requerimiento de aditivos. Ejemplos de procesos de separación por membrana clásicos incluye microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa o una combinación de dos o más de estos procesos. Las ventajas de las membranas es que estas se pueden ajustar a los requerimientos de la técnica, ocupan un área pequeña y presentan alta eficiencia del proceso. La desventaja es que fácilmente se pueden ensuciar.

La adsorción y coagulación forman parte de los métodos físico-químicos y se consideran excelentes metodologías para remover contaminantes del agua. El proceso de adsorción es fuertemente influenciado por el pH, la cantidad del absorbente, la temperatura, la superficie y tiempo de contacto. En la coagulación influye principalmente la dosis del coagulante, el tiempo de sedimentación y el pH (Sukmana *et al.*, 2021). Esta metodología usa como absorbente carbón activado para remover diferentes contaminantes y cascara de arroz (Quansah *et al.*, 2020) para remover colorantes, Thuy *et al.* (2020) utilizó cascara de arroz carbonizado y modificado con cloruro de magnesio para eliminar amonio de aguas residuales domésticas. La ventaja de la adsorción es fácil de utilizar, bajo costo y se pueden eliminar varios contaminantes orgánicos a la vez, su desventaja es que se requiere la regeneración del absorbente frecuentemente. La coagulación es fácil de procesar y es posible recuperar contaminantes eliminados, lo que hace su gran ventaja, por otro lado, se requiere de alta dosis, produce lodos masivos y partículas grandes lo que la hace desfavorable.

En cuanto a la eliminación de contaminantes iónicos indeseables del agua, el método más recomendable es un tratamiento con resinas de intercambio iónico, en este caso los iones que están en el agua deben de estar disueltos y tener carga, ya sea positiva o negativa. Un procedimiento común es el ablandamiento del agua en el que se

eliminan el calcio y el magnesio, aniones que contienen nitrógeno y en general todo tipo de aniones, además de ser muy útil en la eliminación de metales tóxicos y en la recuperación de metales preciosos. Un ejemplo de este tratamiento es dado por Al-Enezi *et al.*, (2011), quien publicó un trabajo extenso sobre la extracción de iones pesados de lodos de aguas residuales mediante intercambio iónico. Los iones más comunes de aguas municipales fueron plomo, cobre, níquel, cadmio, zinc, mercurio, arsénico y cromo. Estos metales son tóxicos y dañinos al medio ambiente y para la salud de los seres vivos. Dentro de las ventajas del intercambio iónico se tiene que es un proceso de separación versátil, apropiado para la eliminación de iones inorgánicos disueltos, relativamente barato ya que es posible regenerar las resinas usadas, sin embargo, tiene la desventaja que la regeneración de las resinas contamina otra cierta cantidad de agua y no eliminan otro tipo de compuestos orgánicos y bacterias.

La cloración es el proceso de agregar cloro al agua potable para eliminar algas y matar parásitos, bacterias y virus. Sin embargo, esta purificación de agua no destruye otros contaminantes tales como metales pesados, sales y muchas moléculas orgánicas e inorgánicas. La cloración de agua continúa siendo ampliamente utilizada en los países desarrollados, por lo que se ha estudiado mucho sobre las posibles reacciones del cloro a contaminantes del agua de beber. Los principales compuestos formados por la cloración del agua son clorofenoles, los trihalometanos, los ácidos haloacéticos y los haloacetnitrilos. Nuñez-Gaytan *et al.* (2010) publicó los posibles compuestos fenólicos producidos en agua sintética conteniendo una cantidad mínima de fenol y adicionando una pequeña cantidad de cloro. El estudio se realizó en diferentes pH encontrando algunos clorofenoles mediante la cloración del anillo aromático en las posiciones *orto* y *para* principalmente, así como también productos no fenólicos.

Actualmente los procesos de oxidación avanzados (AOPs por sus siglas en inglés) han cobrado mucho interés para los tratamientos de purificación de aguas residuales provenientes de descargas industriales, municipales y de lagos y ríos donde se vierten sustancias como herbicidas fungicidas entre otros. Bustillo-Lecompte (2020) edito un libro muy interesante sobre los fundamentos, las aplicaciones y el trabajo futuro en procesos de oxidación avanzada. Además, presenta investigaciones de vanguardia cubriendo los avances y las tendencias recientes, incluida la aplicación de los AOPs a escala de laboratorio, piloto o industrial.

El objetivo de esta revisión es poner atención sobre las diferentes metodologías que se utilizan para la descontaminación de aguas residuales (industriales, municipales, potable o de uso doméstico), poniendo atención sobre los procesos de oxidación avanzados, ya que éstos han recibido mucha atención, debido a su alto potencial en la degradación de contaminantes recalcitrantes en aguas de desechos, hasta llegar a la mineralización de los contaminantes. Así también, resume los mecanismos de la formación del radical hidroxilo, el cual es el principal oxidante de los contaminantes orgánicos en las aguas contaminadas.

## **METODOLOGÍA**

Existen varios estudios que tratan sobre la renovación de compuestos orgánicos del agua mediante diferentes procesos basados en la generación *in situ* de un potente agente oxidante, como es el radical OH, a una concentración suficiente para descontaminar eficazmente el agua hasta llegar a la mineralización (producción de bióxido de carbono y agua). En este trabajo se incluyen algunos de los procesos de oxidación avanzados de mayor relevancia, por lo que se indican los siguientes: reacción Fenton, sonólisis, fotocatalisis, fotólisis con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno, ozonización catalítica, electro-Fenton y radiólisis con rayos gamma y acelerador de electrones.

En esta revisión se presentan las reacciones que se llevan a cabo para producir el radical OH, varias aplicaciones de estos AOPs, algunos catalizadores para mejorar la regeneración del agua contaminada, aplicaciones en diferentes ámbitos como en desechos industriales y municipales, efectos de los diferentes tratamientos y consecuencias de la oxidación de compuestos contaminantes. Además de la remoción de productos usados en la agricultura como pesticidas, herbicidas, compuestos farmacéuticos colorantes textiles.

## TRATAMIENTOS PARA PURIFICAR EL AGUA

Los tratamientos de aguas como la filtración y lodos activados no remueven eficientemente a los contaminantes y se han encontrado diferentes tipos de sustancias en muestras ambientales incluyendo aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas de beber.

Estudios indican que la nano-filtración (Hillie & Hlophe, 2007) y procesos de osmosis reversa (Panagopoulos *et al.*, 2019) garantizan el rechazo de contaminantes orgánicos, sin embargo, la contaminación biológica de las membranas y la eliminación de los materiales retenidos son los mayores problemas de estos procesos. La ozonización puede destruir a los compuestos orgánicos, inorgánicos e incluso microbios, por su fuerte potencial Redox de 2,07 en las aguas contaminadas. Desafortunadamente, la competencia entre los productos oxidados y los contaminantes en el agua no potable pueden llevar a un rápido agotamiento del ozono, resultando una oxidación incompleta y en algunos casos, la formación de productos más tóxicos (Wei *et al.*, 2017).

Para eliminar los contaminantes orgánicos tóxicos y biorrecalcitrantes del agua, durante las últimas décadas se han desarrollado técnicas de tratamiento basadas en un potente oxidante, el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Estas técnicas se denominan comúnmente "procesos de oxidación avanzados" (Glaze *et al.*, 1987; Pignatello *et al.*, 2006; Oturan & Aaron, 2014).

Los procesos de oxidación avanzada son una alternativa a los tratamientos tradicionales y existe una amplia gama de tecnologías investigadas para degradar contaminantes del agua, mediante la generación de especies oxidantes reactivas, como el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), con alta capacidad oxidante y se refieren a diferentes subconjuntos de procesos químicos diseñados para eliminar los materiales orgánicos en aguas.

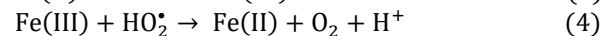
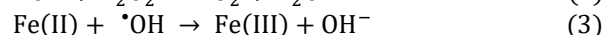
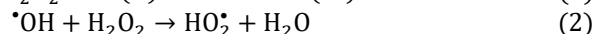
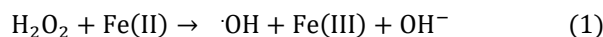
En este trabajo se presentarán las formas más recurridas para generar el radical  $\cdot\text{OH}$  en estos procesos de oxidación avanzada y algunas aplicaciones de estos métodos.

## MECANISMOS DE DIFERENTES AOP

Contaminantes orgánicos +  $\cdot\text{OH}$  → productos degradados → mineralización

### Reacción Fenton

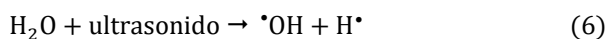
Formación del radical OH.



Este proceso de oxidación es catalizado por hierro en el que se forman radicales altamente reactivos a partir del peróxido de hidrógeno. Esta reacción ha sido utilizada para oxidar compuestos contaminantes del agua, así Richmond (2015), realizó un trabajo sobre la degradación del 1,2-diclorofenol mediante la reacción Fenton, ya que este contaminante se encontraba en las aguas de desechos industriales, sin embargo, el hierro a menudo se considera una molestia que aumenta la complejidad del esquema de tratamiento de aguas. Por esta razón se utilizó el hierro propio que contenía el agua de desechos y únicamente se modificó la acidez para obtener el Fe (II).

### Sonólisis

Formación del radical OH.



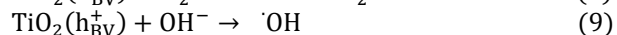
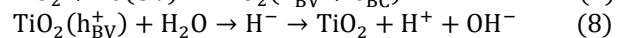
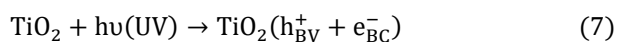
Se sabe que el ultrasonido degrada compuestos orgánicos por pirólisis y por la reacción de radicales libres. Rayaroth *et al.* (2017), trabajaron sobre la degradación por sonólisis del azul brillante de Coomassie, se realizó en agua pura alcanzando un 90% de degradación, además agregaron algunos aniones dando un incremento en la degradación de cloruros, debido al mecanismo de salinidad, la mejora de la degradación en presencia de nitrato se debió al cambio en el potencial de superficie en la interface de la burbuja de cavitación, con el ion bicarbonato y el ion carbonato se mejoró la degradación debido a la participación de radicales carbonato.

Soluciones acuosas (entre 10–100  $\mu\text{mol/L}$ ) de benceno, clorobenceno, 1,2-, 1,3-, 1,4-diclorobenceno, bifenilo y bifenilos policlorados fueron sujetas a un proceso de sonólisis para su degradación, este estudio fue realizado por Okuno *et al.* (2000). En este trabajo se encontró una apreciable liberación del cloro en todos los compuestos estudiados. En este caso la degradación se llevó a cabo mediante pirólisis dentro de burbujas de cavitación colapsadas o en la región interfacial y por reacciones con el radical OH. Un grupo de investigadores realizó una revisión bibliográfica sobre el proceso de ultrasonido para la eliminación de los contaminantes emergentes, dando como conclusión que el tratamiento con ultrasonido es limpio, ya que no produce residuos químicos ni lodos en comparación con otros AOP que utilizan catalizadores, sin embargo, la naturaleza del contaminante influye fuertemente en el mecanismo de degradación y en su eficiencia (Camargo-Perea *et al.*, 2020).

Serna-Galvis *et al.* (2016), estudiaron la degradación de la oxaciclina en aguas farmacéuticas simuladas. Un probable mecanismo de sono-degradación fue propuesto, basado en la evolución de subproductos y su estructura química, donde los subproductos formados por el ataque del radical OH a la molécula fueron los responsables del resultado de la eliminación de la actividad antimicrobiana.

### Fotocatálisis

Formación del radical OH.



Donde BV es la banda de valencia y BC es la banda de conducción y  $h\nu$  es la energía del fotón. Así la fotocatalisis se puede mencionar como una reacción foto-inducida que se acelera por la presencia de un catalizador. Es una técnica amable y alternativa que promete la degradación de muchos contaminantes orgánicos.

La degradación del 1,2-diclorobenceno mediante fotocatalisis usando una lámpara de luz ultra-violeta o luz solar y agregando Fe (III) fue estudiada por Andereozzi *et al.* (2006), encontrando que el pH 3 favorece la reacción, en la que se producen algunos compuestos fenólicos diclorados como parte de los subproductos formados en la degradación. Bayarri *et al.* (2005), estudiaron la degradación del 2,4 diclorofenol usando luz ultra-violeta,  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titanio) como catalizador en diferentes concentraciones y modificación de pH. Además, probaron dos modelos cinéticos los cuales se acoplaron bien con los resultados experimentales.

Etacheri *et al.* (2015), presentaron una magnífica revisión bibliográfica de la fotocatalisis, del desarrollo de la teoría y los experimentos en la degradación de contaminantes del agua inducida por la luz visible, la purificación del agua y el aire al igual que las aplicaciones antibacterianas.

Una buena revisión de la degradación de colorantes mediante fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  fue realizada por Akpan & Hameed (2009). Los investigadores encontraron que los colorantes al reaccionar con el radical OH formaban productos de degradación, si reaccionaban con  $h_{BV}$  se formaban productos oxidados y si reaccionaban con  $e_{BC}^-$  se formaban productos reducidos. También informaron que varios parámetros afectan la eficiencia o la actividad de los foto catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  y que algunos colorantes se degradan a un pH alto, mientras que otros lo hacían a un pH bajo; por lo que la degradación foto-catalítica de los colorantes en las aguas residuales debe realizarse al pH adecuado.

La industria textil consume una gran variedad de colorantes orgánicos y agua, estos colorantes son persistentes en las aguas residuales y difíciles de degradar. Así que el uso de semiconductores catalíticos y la fotocatalisis son capaces de remover los tintes e impurezas más complejas, la eliminación de tintes orgánicos persistentes que no contienen dobles enlaces conjugados a través de la mineralización de los contaminantes y decoloración de las aguas. Además de que se puede recuperar el fotón catalizador de los tratados efluentes (Chiam *et al.*, 2020).

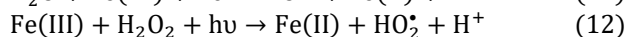
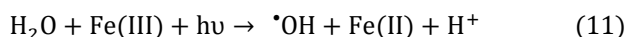
Los catalizadores más usados son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  los cuales son sintetizados en nanoestructuras en forma de partículas y son adheridos a sistemas de soporte. Otros catalizadores frecuentemente usados son  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  debido a su estrecha banda prohibida y su estructura electrónica distinta (banda de conducción desocupada y banda de valencia ocupada) (Oturán & Aaron 2014).

#### UV – Peróxidos

Formación del radical OH



Foto-Fenton

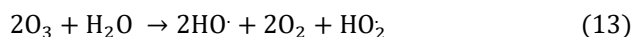


Vogna *et al.* (2002), indujeron la degradación del paracetamol en solución acuosa mediante UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . En sus resultados muestran un mecanismo de degradación, donde los productos intermediarios fueron identificados usando la molécula marcada con nitrógeno-15 y como método analítico cromatografía de gases-masas-resonancia magnética nuclear. En sí el peróxido de hidrógeno se agrega en varios de los diferentes tratamientos de AOP (Glaze *et al.*, 1987; Oturan & Aaron 2014).

Un tratamiento que combina la microfiltración-nanofiltración-foto-Fenton (MF-NF-AOP) se consideró la alternativa más rentable para la reutilización del tratamiento de aguas residuales textiles. Sin embargo, se tiene que el concentrado de nanofiltración contiene altas concentraciones de electrolitos (iones de bicarbonato), responsables de reducir la concentración de OH debido a los procesos de barrido que dan lugar a especies mucho menos reactivas ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{HOCl}^-$ ). Así que la combinación de MF-NF-AOP fue la alternativa más rentable para la reutilización del tratamiento de aguas residuales textiles (Rocha Lebron *et al.*, 2021).

#### Ozonización catalítica

Formación del radical OH.



La ozonización catalítica es un nuevo medio de eliminación de contaminantes del agua potable y las aguas residuales, en el que no necesariamente el radical OH interviene, ya que el ozono es el principal oxidante. Sin embargo, los AOP basados en ozono, los procesos tipo Fenton y los AOP fotoquímicos son generalmente más efectivos que la ozonización debido a la generación mejorada de radicales OH y la ruptura iniciada por fotones de enlaces carbono-halógeno, por lo que se recomiendan para el tratamiento de estas sustancias recalcitrantes.

Ikehata *et al.* (2006), revisaron el progreso de la ozonización avanzada de productos farmacéuticos acuosos como los fármacos y agentes médicos no terapéuticos de interés incluyen antibióticos, anticonvulsivos, antipiréticos, betabloqueadores, fármacos citostáticos, antagonistas  $\text{H}_2$ , hormonas estrogénicas y anticonceptivos, reguladores de lípidos en sangre y medios de contraste de rayos X. Kasprzyk-Hordern *et al.* (2003), realizaron una revisión sobre la ozonización catalítica y los métodos para mejorar las reacciones de ozono molecular en el tratamiento de

aguas. Ellos presentaron la aplicación de varios catalizadores homogéneos y heterogéneos, su actividad y los parámetros que influyen en la eficiencia de los sistemas catalíticos para la purificación del agua.

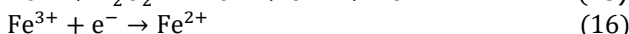
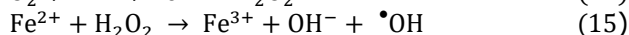
El mecanismo de la reacción de estos procesos es muy complejo debido a que involucra tres estados de la materia, gas, sólido y líquido. Los sitios catalíticos activos y los comportamientos de adsorción del ozono en la superficie del catalizador se consideran claves para dilucidar los procesos de activación de O<sub>3</sub>, la evolución de especies reactivas de oxígeno o las vías de oxidación orgánica (Yu *et al.*, 2020).

Sancey *et al.* (2014), analizaron la reducción química e impacto en la toxicidad del agua en la oxidación del 1,2-diclorobenceno utilizando los efectos individuales y combinados del ozono y la irradiación ultravioleta. Su estudio lo realizaron usando métodos cromatográficos y TOC (siglas en inglés de carbono orgánico total).

Una revisión crítica sobre ozonización de compuestos orgánicos en agua y aguas residuales fue realizada por Lim *et al.*, (2022) donde se presentan los hallazgos cinéticos y mecánicos sobre las reacciones del ozono de varios compuestos orgánicos con grupos funcionales como olefinas, compuestos aromáticos, heterocíclicos, alifáticos, con nitrógeno o azufre y genes de resistencia a antibióticos. Dan mecanismos de degradación de los contaminantes y su cinética de las reacciones. Un importante hecho es que pueden resultar subproductos bromados los cuales deben ser monitoreados cuidadosamente debido a su toxicidad.

### Electro-Fenton

Formación del radical OH



Entre estas técnicas, los procesos electroquímicos avanzados de oxidación han demostrado tener alta eficiencia con ventajas como versatilidad, alta eficiencia energética, facilidad de automatización y seguridad ya que opera en condiciones suaves con uso limitado de químicos (Brillas *et al.*, 2009; Sirés *et al.*, 2014; Sirés & Brillas, 2012).

El mecanismo electro-Fenton (EF) es un proceso de oxidación avanzado electroquímico indirecto, inicialmente explicado por los grupos de Oturan & Pinson (1995); Oturan *et al.*, (2000); Oturan (2000); Brillas *et al.*, (1996); Brillas *et al.*, (2000). El proceso EF es ampliamente aceptado a nivel mundial, debido a su mayor eficiencia, generación *in situ* de peróxido de hidrógeno, producción insignificante o ausencia de lodos, mayor tasa de regeneración de iones ferrosos, entre otros (Nidheesh *et al.*, 2013). Los EF incluyen procesos heterogéneos como la oxidación anódica y los métodos de foto-electro-catálisis, en los que el radical OH se genera en la superficie del ánodo de forma electroquímica o fotoquímica, y procesos homogéneos como electro-Fenton, foto-electro-Fenton y sonoelectrólisis, en los que el radical OH se produce en la solución (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). Zhang & Pagilla (2010), realizaron un tratamiento combinando la nanofiltración con AOP foto-Fenton para oxidar el malatión (pesticida), la oxidación del proceso foto-Fenton es la parte que consume la energía significativamente en el proceso combinado y, por lo tanto, éste debe minimizarse mejorando la nanofiltración. Flox *et al.* (2007), realizaron estudios de foto-electro-Fenton para la degradación del herbicida mecoprop (ácido (2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico)), usando un reactor electrolítico con un ánodo dopado con boro y un cátodo de difusión de O<sub>2</sub> acoplado a un foto-reactor solar. Mecoprop reacciona rápidamente con el radical hidroxilo a partir de la reacción de Fenton entre Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogenerada en el cátodo para producir 4-cloro-*o*-cresol, 2-metilhidroquinona y 2-metil-*p*-benzoquinona como productos de reacción primarios. Otro pesticida estudiado por Yavuz & Othman (2021) mediante electro-oxidación, electrocoagulación y electro-Fenton fue el bromuconazol, donde el proceso electro-Fenton mostró una mayor mineralización determinada por la demanda química de oxígeno.

El fotoelectro-Fenton con luz solar parece ser un método viable para eliminar herbicidas clorofenoxi en aguas residuales a escala industrial. Panizza & Cerisola (2009), utilizaron el método electro-Fenton para degradar tintes sintéticos (alizarina), los cuales fueron analizados con UV-vis y observaron que la decoloración de la solución ocurre simultáneamente con la destrucción de anillos aromáticos. El rojo de alizarina se oxida primero a intermedios incoloros (principalmente ácido ftálico, pequeñas especies de carbonilo) y luego a dióxido de carbono. Una comparación de los procesos Fenton, electro-Fenton y photo-electro-Fenton fueron desarrollados por Ting *et al.* (2008), donde el ácido bencensulfónico fue el blanco de estudio para llevar a cabo la mineralización de este compuesto. Ellos mostraron que la eficiencia final de eliminación del carbón orgánico total fue del 46, 64 y 72% utilizando los procesos Fenton, electro-Fenton y fotoelectro-Fenton, respectivamente.

La absorción de los contaminantes sobre la superficie de los catalizadores aumenta la degradación de éstos. Estos catalizadores pueden ser óxidos de hierro, pirita, hierro soportado sobre zeolita, carbono, perlas de alginato, etc. Los cuales han sido probados por diferentes investigadores. Todos estos catalizadores son insolubles en agua; y la mayoría de ellos son estables y reutilizables. En particular la eficiencia de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) depende de la concentración de tinte, el tiempo de electrólisis, el espacio del electrodo interno, el área del electrodo, la dosis de catalizador, el voltaje aplicado, el pH de la solución, etc. (Nidheesh *et al.*, 2017). En un estudio donde se usó un electrodo de diamante dopado con boro realizado por Zhu *et al.* (2007), indicaron que los fenoles sustituidos en la posición *para* se degradan por oxidación electroquímica indirecta con radicales OH en un electrodo de diamante dopado con boro. Así que la liberación de los grupos sustituidos en posición *para* del anillo aromático es el paso limitante. Dado que los grupos aceptores de electrones son fáciles de liberar, los fenoles *para*-sustituidos con estos grupos se degradan más rápidamente que los que tienen grupos donantes de electrones. En un proceso de oxidación en el que se usó como ánodo el diamante dopado con platino y boro, este electrodo fue probado en la mineralización del ácido salicílico por Guinea *et al.* (2008).

Tecnologías electroquímicas avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes orgánicos del agua fue realizada por Oturan (2014), quien fue editor de un número especial de la revista "*Environmental Science and Pollution Research*", el cual ha sido diseñado y elaborado en el contexto del uso de procesos amigables con el medio ambiente para una mejor protección de nuestro planeta. Varios estudios de procesos electroquímicos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos persistentes del agua han sido realizados por Brillas y su grupo (Brillas *et al.*, 2009; Sirés *et al.*, 2012; Sirés *et al.*, 2014; Brillas *et al.*, 1996; Brillas *et al.*, 2000; Flox *et al.*, 2007; Guinea *et al.*, 2008). También el grupo de Oturan ha realizado investigación profunda en tecnologías electroquímicas avanzadas para la eliminación de contaminantes orgánicos del agua (Oturán & Aaron 2014; Brillas *et al.*, 2009; Sirés *et al.*, 2014; Oturan & Pinson 1995; Oturan *et al.*, 2000; Oturan 2000; Nidheesh *et al.*, 2017; Oturan 2014). La degradación de ciprofloxacina (antibiótico) en solución acuosa fue llevado a cabo mediante el proceso de foto-electro-Fenton (*in situ*) con electro-generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando una celda electroquímica con electrodo de difusión de gas, lo cual provee un buen tratamiento para remover contaminantes orgánicos del agua (Lima *et al.*, 2020). Un muy buen trabajo de análisis, sobre varios procesos electroquímicos avanzados de oxidación para la eliminación de colorantes y su remoción en aguas, fue realizado por Nidheesh *et al.*, (2018). Así se estudiaron estos procesos por oxidación anódica, electro-Fenton, peroxi-coagulación, anódica Fenton, foto-electro-Fenton, sono-electro-Fenton, bioelectro-Fenton entre otros tratamientos, indicando la gran capacidad de éstos en la descontaminación de colorantes en aguas.

Además, se ha realizado trabajos donde combinan varios tratamientos, así Roy & Moholkar (2020), trataron aguas contaminadas con sulfadiazina utilizando una reacción Fenton conteniendo persulfato y acoplada con un sistema de cavitación hidrodinámica. La degradación obtenida fue de 81% de una solución con una concentración inicial de 20 ppm de la sulfadiazina conteniendo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Rodríguez *et al.* (2020), comparó la oxidación de aguas residuales reales usando el reactivo Fenton y Fenton con persulfuro activado por Fe(II) y NaOH. En esta comparación se encontró que es mejor usar Fe(II) que Fe(III) y se demostró que en ambas tecnologías se obtienen compuestos recalcitrantes después del tratamiento de aguas como ácidos, alcoholes y aldehídos.

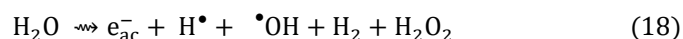


Una revisión de trabajos sobre foto-Fenton, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, electroFenton y Fenton galvánico fue realizada por Rueda-Márquez *et al.* (2020), donde discuten sobre la desintoxicación de aguas residuales municipales e industriales, considerando condiciones operativas como la concentración que se requiere de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe y las fuentes de irradiación. Para la evaluación de toxicidad de dichas aguas, se estudió la aplicación de bioensayos usando bacterias, invertebrados de agua de mar, microalgas, vertebrados de aguas dulces entre otros. En esta revisión se discuten los desafíos para la aplicación de estos AOP para la desintoxicación real de aguas residuales.

Sin embargo, estos métodos no rinden una total mineralización de contaminantes orgánicos *v.g.* la total conversión a CO<sub>2</sub> y agua, por lo que se requiere de mayor potencia que la presentada por los AOPs arriba indicados, siendo necesario aplicar otras metodologías para alcanzar el mismo propósito. El uso de la radiólisis para la remediación del agua ha atraído gran interés (Sampa *et al.*, 2007; Torun *et al.*, 2014) y presenta la ventaja de que esta técnica puede ser aplicada a escala industrial usando aceleradores de electrones de alto poder (Han *et al.*, 2000; Makarov *et al.*, 2003; Kovács 2004).

### Radiólisis

#### Formación del radical OH



El tratamiento mediante radiación ionizante de agua contaminada, que puede ser potable, residual o subterránea que está contaminada. Este tratamiento es un proceso rentable que puede asegurar la disponibilidad adecuada de ese recurso en todo el mundo. Experimentos con radiación se han realizado en plantas piloto y a gran escala en países industrializados (Cooper *et al.*, 1993). Los resultados mostraron que las tecnologías de tratamiento de agua basadas en irradiación gamma son efectivas. El procesamiento por radiación, una tecnología que se origina en estudios de química de radiaciones, ha mostrado resultados alentadores en el tratamiento de la contaminación del agua, principalmente orgánica. El procesamiento por radiación ("alta energía") es una tecnología libre de aditivos que utiliza especies reactivas de vida corta formadas por la radiólisis del agua, tanto oxidante como reductora, para llevar a cabo la descomposición de contaminantes orgánicos (Trojanowicz *et al.*, 2017). Wojnárovits & Takács (2017), presentaron una compilación sobre la Química de Radiaciones en el tratamiento de agua contaminada, en el que describen la reactividad de los radicales libres producidos en la radiólisis de agua, los cuales inducen a la degradación de moléculas orgánicas usando radiación ionizante.

Muchos estudios se han realizado con gran éxito sobre la degradación de contaminantes del agua, oxidando a los contaminantes con el radical OH proveniente de la radiólisis del agua (Cooper *et al.*, 1993; Trojanowicz *et al.*, 2002; Homlok *et al.*, 2013; Wojnárovits & Takacs 2017; Albarrán & Mendoza 2020) entre otros. Este procedimiento tiene efectos ecológicos y tecnológicos con la ventaja de que no es necesario añadir ningún reactivo para llevar a cabo la degradación. En el caso de compuestos aromáticos, el mecanismo de oxidación se basa en que el radical OH es el principal oxidante de estos compuestos y que ataca al anillo aromático produciendo el radical intermediario hidroxiciclohexadienilo el cual posteriormente se oxida para dar productos estables. Por otro lado, las especies reductoras como son el electrón acuoso y el átomo de hidrógeno pueden ser fuertes oxidantes cuando hay oxígeno presente en las aguas a tratar, produciendo los radicales  $\text{O}_2^-$  y  $\text{HO}_2$  respectivamente (Bielski *et al.*, 1985). Continuando con la irradiación estos productos estables también sufren radiólisis hasta llegar a su completa degradación formando bióxido de carbono y agua.

En particular los clorofenoles se encuentran frecuentemente en diferentes aguas ya que son intermediarios en la síntesis de insecticidas, herbicidas, fungicidas, colorantes, medicamentos y se utiliza mucho como desinfectante, por lo que es necesario eliminar a estos compuestos clorados sobre todo en agua potable. Así, Getoff & Solar (1986) y Getoff (1989), estudiaron la degradación inducida por la radiación gamma de algunos compuestos clorados y olefinas, dando algunas características cinéticas, mecanismos de degradación, los cuales fueron complicada para esta clase de compuestos, las características espectroscópicas y la formación de sus peróxidos, dando a conocer los avances en este campo. Taghipour & Evans (1997), mostraron que la cantidad de átomos de

cloro en la molécula afecta la proporción de la eliminación del cloro, además, también encontraron que muchos compuestos orgánicos clorados requieren de una dosis gamma de hasta 20 kGy. Peng *et al.* (2012), realizaron una comparación de la degradación mediante radiación gama de soluciones acuosas de 2-clorofenol, 4-clorofenol, y 2,4-diclorofenol bajo condiciones reductoras. Estos autores confirmaron que el número y posición del átomo de cloro en el anillo aromático tiene mucho impacto sobre la eliminación del cloro y descomposición de la molécula. Albarrán & Mendoza (2020), estudiaron la degradación radiolítica del clorobenceno en solución acuosa aerada, sin oxígeno y saturada con N<sub>2</sub>O (1mmol/L), la degradación ocurrió con una cinética de reacción de pseudo-primer orden y requirió de 4,5 kGy para su completa degradación. Los mismos autores, Albarrán & Mendoza (2019) también estudiaron la degradación radiolítica usando rayos gamma de una fuente de cobalto-60 y mostraron que el 2,4-diclorofenol en solución acuosa en concentraciones menores a 1mmol/L, este compuesto se degrada a una dosis menor a 1 kGy. La degradación se analizó mediante cromatografía de líquidos y se identificaron el 2,4-clororesorcinol, 4,6-clororesorcinol 3,5-clorocatecol, 4-clorocatecol y 2-clorohidroquinona como los productos principales de la degradación. Getoff (2002), publicó algunos factores que influyen la eficiencia de la degradación de contaminantes de aguas inducida por radiación ionizante, estos son principalmente el tipo y la energía de la radiación, la dosis absorbida, la tasa de dosis, la concentración de contaminantes, algunos efectos sinérgicos de la radiación y catalizadores, y la estructura molecular de los contaminantes.

Se estudió la degradación del 1,3-diclorobenceno y del 4-clorofenol en solución acuosa diluida. Los resultados mostraron que la cantidad de cloros en la molécula estudiada determina la posibilidad de realizar el estudio de la demanda química de oxígeno (Albarrán & Mendoza 2021). La degradación inducida por radiación gamma del ácido 3-cloro-4-hidroxibenzoico en efluentes tratados biológicamente fue estudiada por Chu & Wang (2016), quienes compararon los resultados con los obtenidos en agua desionizada y encontraron que la eliminación del cloro tiene lugar rápidamente y se combina con la oxidación y escisión del anillo aromático, produciendo iones cloruro, pequeños ácidos carboxílicos, acetaldehído y otros intermedios en la solución.

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es un potente herbicida, su degradación en solución acuosa, bajo diferentes condiciones y en función de la dosis fue estudiada por Solpan & Torun (2012). Los resultados indicaron que los intermediarios de la degradación fueron 2,4-diclorofenol y 4-clorofenol, la formación de estos compuestos fue analizada por cromatografía de gases, además de que se encontraron el formaldehído y algunos ácidos carboxílicos.

Rivera-Utrilla *et al.* (2016), determinaron la constante de dosis para la degradación de estos herbicidas, bisfenol A, los ácidos ftálico, difenólico, 2,4-diclorofenoxi-acético, y 4-cloro-2-metilfenoxiacético en solución acuosa. La degradación de los productos formados generados por la irradiación mostró baja toxicidad en comparación con los ácidos 2,4-diclorofenoxi-acético, y 4-cloro-2-metilfenoxiacético, ya que sus productos fueron más tóxicos que éstos compuestos sin irradiar. Khedr *et al.* (2019), estudiaron la degradación radiolítica de cuatro pesticidas organofosforados (clorfeninfos, diazinón, dimetoato y profenofos) en soluciones acuosas usando agua desionizada, del grifo y subterránea. En concentraciones de 5 µmol/mL la irradiación eliminó completamente dicha concentración de los pesticidas en agua desionizada, sin embargo, por efecto de los sólidos disueltos en otro tipo de agua disminuyó la eficiencia de la degradación. Mediante la radiólisis gamma fue degradado el herbicida metil-diclofop, los efectos de la dosis de radiación fueron seguidos por espectroscopia UV-visible, carbón inorgánico total y estudio cinético. Con la identificación de los productos degradados se propuso un mecanismo de degradación (Zaouak *et al.*, 2020).

Fármacos encontrados en cuerpos de agua, alertan por el impacto de su actividad sobre el ambiente. La ingestión y absorción en el organismo de estos fármacos son metabolizados y excretados, así que se producen descargas de mezclas complejas de ingredientes activos y metabolitos en las redes de aguas residuales y finalmente en las plantas de tratamiento de éstas (Jiménez, 2011; Correia & Marcano 2015). El norfloxacin es un antibiótico muy utilizado para combatir infecciones y se ha detectado en ambientes acuosos del orden de µg/ dm<sup>3</sup>. Así la actividad de este antibiótico fue eliminada por irradiación gamma, sin embargo, algunos productos intermediarios fueron

observados durante el procedimiento de irradiación, por lo que se requirió de una dosis de radiación alta para eliminar completamente la toxicidad de los productos intermediarios de la mineralización (Chen & Wang 2020).

Así se tiene que la irradiación de soluciones de un fármaco antiinflamatorio como es el ibuprofeno produce preferentemente radicales de tipo bencilo a través de la formación de un radical catiónico del benceno, el cual se degrada por este tratamiento hasta la mineralización (Paul *et al.*, 2014). Mediante cromatografía de líquidos se detectaron algunos subproductos de la degradación del ibuprofeno (Zheng *et al.*, 2011).

Los cambios en el grado de biodegradación y toxicidad de soluciones tratadas con radiación ionizante de soluciones acuosas de sulfametoxazol (infecciones del oído) fueron estudiados por Sági *et al.* (2016). La biodegradación de este antibiótico (0,1 mmol/L) se especificó mediante la demanda biológica de oxígeno, el contenido de carbono orgánico total y la demanda química de oxígeno. Dando como resultado que no es necesario dar una dosis alta de radiación para disminuir en gran medida su toxicidad (Sági *et al.*, 2016). Se estudió la degradación de algunos antibióticos como tetraciclina, clortetraciclina y oxitetraciclina mediante irradiación gamma dando como resultado ser efectivo para remover estos antibióticos, llevándose a cabo mediante reacciones de oxidación como reducción (López Peñalver *et al.*, 2013). Soluciones de sulfadiazina fueron tratadas con irradiación gamma induciendo su degradación, la cual se atribuye principalmente a su oxidación por el radical OH produciendo la descomposición directa de las moléculas (Guo *et al.*, 2012). Se estudió la degradación inducida por radiación del ácido salicílico (SA-) en soluciones acuosas (1,0 y 0,1 mmol dm<sup>-3</sup>) con y sin oxígeno. En el caso de soluciones de 0,1 mmol/L el ácido se degradó a 5,8 kGy en aire y a 7 kGy sin oxígeno. En la radiólisis se produjeron en pequeñas cantidades el ácido 2,3-dihidroxibenzoico, catecol y ácido 2,5-dihidroxibenzoico, la concentración de estos productos aumentó al aumentar la dosis y después de un máximo disminuyó (Albarrán & Mendoza 2018). La degradación inducida por radiación ionizante del ácido acetilsalicílico, ácido salicílico y ácido 5-sulfo-salicílico, se investigó en soluciones acuosas diluidas mediante espectrofotometría UV-vis, cromatografía de líquidos con detección UV y masas, así como la determinación de la demanda química de oxígeno, el contenido de carbono orgánico total y la medición de toxicidad de *Vibrio fischeri*. Debido a los subproductos, entre ellos el peróxido de hidrógeno, la toxicidad primero aumentó y luego disminuyó con la dosis absorbida. A dosis mayor se llegó a la mineralización (Szabó *et al.*, 2014). Tres nitroimidazoles fueron degradados mediante radiólisis gamma, encontrándose un decrecimiento en el análisis de carbón orgánico disuelto y una reducción en la toxicidad del sistema en altas dosis de irradiación (Sánchez-Polo *et al.*, 2009).

El grupo de Takács y Wojnárovitshan realizaron un muy amplio estudio sobre la degradación por radiación ionizante de diferentes compuestos orgánicos contaminantes de aguas y revisiones de diferentes compuestos. Así, presentaron una revisión de la degradación mediante tratamientos biológicos de algunos antibióticos y de cómo los genes y bacterias son resistentes a los antibióticos (Wang *et al.*, 2020). Otra revisión sobre injertos de celulosa inducido por radiación para la absorción de aguas contaminantes (Wojnárovits *et al.*, 2010). Este grupo estudió la relación entre la estructura de la molécula y la posibilidad para ser degradada (Homlok *et al.*, 2013), la degradación de varios compuestos como el diclofenaco (Homlok *et al.*, 2011), salicilatos (Albarrán & Mendoza 2018; Szabó *et al.*, 2014). La degradación de colorantes azo estudiando su cinética y mecanismos de destrucción (Takacs *et al.*, 2007). También usaron otros iones que ayudan a la degradación de los contaminantes de aguas como los iones Cl<sup>-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Wojnárovits & Takács 2017).

Un estudio de la reutilización de efluentes industriales después del tratamiento con radiación gamma lo realizaron Hina *et al.* (2021), en este caso el agua tratada se comparó con el estándar nacional de calidad ambiental en Pakistán, el decrecimiento de los contaminantes se determinó mediante demanda química de oxígeno, demanda biológica de oxígeno el cual es un parámetro estándar en el tratamiento de aguas superficiales y de desechos, también en cepas de *Staphylococcus aureus* analizando algunas toxinas producidas por esta bacteria.

Los resultados permiten concluir que la radiólisis gamma es uno de los procesos de oxidación avanzado eficiente para la degradación de compuestos farmacéuticos presentes en la solución acuosa, esta es una alternativa prometedora para la degradación de medicamentos en solución acuosa. Por otro lado, existen varios tratamientos

de degradación de contaminantes del agua donde se combinan diferentes procesos. Así, Fedorov *et al.* (2021), combinaron la cavitación hidrodinámica y el radical hidroxilo, persulfato y peroximonosulfato para degradar benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (conocidos como BTEX). Se alcanzó una degradación aproximada de 95% de estos contaminantes provenientes principalmente de gasolinas. Sorpresivamente el adicionar el ion cloruro a la solución en estudio, ellos encontraron un aumento en la eficiencia de degradación de los alquilbencenos indicando un efecto sinérgico del ion cloruro con el radical persulfato. El trabajo de Villegas-Guzmán *et al.*, (2017), sobre la degradación de ciprofloxacina mediante la combinación de un proceso fotoquímico usando  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . La comparación de los resultados se realizó mediante TOC y la actividad microbiológica con microorganismos de *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. A pesar de que la mineralización no se logró totalmente, la eliminación de la actividad microbiana fue prometedora ya que se formaron subproductos con carácter no antibiótico. Una muy buena revisión fue presentada por Khan *et al.* (2019), donde describen los fundamentos de los procesos de oxidación y reducción avanzados, o combinados para la descontaminación de aguas que contienen micro-cantidades de pesticidas, productos farmacéuticos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, surfactantes, plastificantes y otros más. Esta revisión incluye varios procesos como los de oxidación (fotólisis, fotoquímicos, fotocatalíticos, cavitación y electroquímicos), reducción (UV/sulfito), o combinados con el uso de radiación ionizante (haz de electrones, radiación gamma). El tricicazol puede bioacumularse en sistemas acuáticos y ejercer efectos adversos en el medio ambiente, así que Nguyen *et al.* (2021) estudiaron la degradación de este pesticida usando un haz de electrones en aguas residuales reales. Aproximadamente un 95 % fue degradado a una dosis de 3.5 kGy adicionando 4 mmol de peróxido de hidrógeno.

También manifiestan los factores que afectan la eficiencia, los mecanismos de degradación de los contaminantes y algunas aplicaciones. Chaplin (2018), indica las ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzados usando tecnologías electroquímicas para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos clorados, se dice que las celdas electroquímicas no requieren de adicionar catalizadores químicos para acelerar la reacción en la superficie del ánodo. Una revisión realizada por Rekhate y Srivastava (2020), sobre el mecanismo de reacción y la aplicación de varios procesos de oxidación avanzada basados en tratamientos con ozono, tales como  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{Fe (II)}$ ,  $\text{O}_3/\text{catalizados con óxidos de metales}$ ,  $\text{O}_3/\text{carbon activado}$ ,  $\text{O}_3/\text{ultrasonido}$ ,  $\text{O}_3/\text{reacción Fenton}$ , fotocatalisis y ozonación fueron discutido, para la degradación y mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en desechos de aguas industriales y municipales. Se realizó a nivel laboratorio la eliminación del colorante oxalato de verde de malaquita mediante procesos fotoquímicos, encontrando que la concentración de los iones ferrosos influye ampliamente en el porcentaje de decoloración de las aguas residuales (Ghime & Ghosh 2020). También, la radiólisis de pulsos se ha involucrado en estos estudios para observar las especies intermediarias transitorias y determinar las constantes de velocidad del radical OH con los contaminantes. Tegze *et al.* (2019), en el grupo de Wojnarovits investigaron la degradación inducida por la radiación ionizante de ciprofloxacina y norfloxacina utilizando electrones acelerados de 4 MeV con una longitud de pulso de 800 ns y detección cinética espectrofotométrica, con lo cual determinaron las constantes de velocidad del radical OH con estos dos antibióticos y para caracterizar los productos formados, después de recibir una dosis de radiación gamma de Cobalto-60, fueron analizados obteniendo sus espectros de luz ultra-violeta y mediante la separación de estos por cromatografía de líquidos acoplado a un detector de masas.

## DISCUSIÓN

Los procesos de oxidación avanzados se refieren a diferentes métodos en los que se genera el radical OH que es una especie electrofílica fuertemente oxidante, los cuales usan a este radical para degradar a los contaminantes orgánicos del agua hasta completar la mineralización con la formación de bióxido de carbono, agua y ácidos minerales. Todos los procesos de oxidación avanzada citados en esta revisión llevan a la degradación de cualquier tipo de contaminante orgánico.

Los AOPs que utilizan una metodología electroquímica tienen la ventaja de operar en temperatura y presión ambiental, el método se puede automatizar con sensores y electrodos apropiados, estos se pueden acondicionar con celdas en paralelo para obtener una cantidad de agua tratada. En cuanto a la reacción Fenton, esta

metodología se usa combinada frecuentemente con otras tecnologías como electro-Fentón, foto-Fentón y de esta forma tiene la ventaja de producir un número mayor de radicales y así presentan mayor rapidez en destruir la materia orgánica existente en las aguas contaminadas. La ozonización catalítica es muy interesante pues destruye a los compuestos recalcitrantes mediante mecanismos simples, llevando a los compuestos aromáticos a su mineralización mediante la formación de radicales peróxido, sin embargo tienen la desventaja de que el ozono rápidamente se consume. La metodología de sonólisis es poco usada y frecuentemente requiere de catalizadores como el  $\text{TiO}_2$ . La radiólisis se ha utilizado ampliamente en estudios a nivel laboratorio e industrial, ya que no requiere de adicionar ningún reactivo para formar el radical OH, con el único inconveniente que las fuentes de irradiación tanto de rayos gamma (más frecuente Co-60) y los aceleradores de electrones son costosos.

Los AOPs tienen la desventaja de que si no se le da la dosis necesaria al agua contaminada para llegar a la total mineralización, durante el tratamiento se producen subproductos que pueden ser tóxicos e inclusive aún más tóxicos que el compuesto inicial. Para ello la determinación de la cantidad de la demanda de oxígeno químico, la demanda de oxígeno biológico y carbono orgánico total indica la cantidad de material degradado. En particular el carbono orgánico total refleja la contaminación orgánica sobre la base de una determinación directa de carbono. Los demás parámetros se basan en el oxígeno, que se requiere para reducir u oxidar las sustancias de las muestras.

## **CONCLUSIÓN**

Los procesos de oxidación avanzados encierran varias tecnologías benéficas para el tratamiento de aguas que contienen impurezas orgánicas recalcitrantes. Se han investigado diferentes AOPs, que permiten seleccionar el proceso más adecuado para los tratamientos específicos de aguas residuales. Los investigadores que trabajan en este campo, pero en diferentes disciplinas, deben unir fuerzas para resolver el problema de la contaminación del agua tanto potable como residual para lograr una limpieza de éstas con mayor eficiencia y menor costo. Los tratamientos aquí expuestos son los más comunes, sin embargo, cada día aparecen nuevas técnicas usadas en los AOPs, sin dejar fuera el radical OH que es el principal oxidante en estos tratamientos. Las técnicas electroquímicas han sido poco adoptadas por la industria, ya que se requiere de una mejor requerimientos desde el punto de vista técnico, económico y ambiental. Las técnicas que refieren a la reacción Fentón y algunas técnicas combinadas en las que se requiere de adicionar al Fe (II) y algunos catalizadores. Con esta reacción se presentan muchas aplicaciones para eliminar compuestos orgánicos mediante la oxidación de éstos, algo que se debe recalcar es la influencia de los iones ferrosos en las diferentes técnicas citadas en esta recopilación, sin embargo, posteriormente a la mineralización de los contaminantes se requiere de eliminar a los catalizadores y al hierro por lo que se esto implica un reto más. Aunque la ozonización y la fotólisis con luz ultravioleta también son citadas, existen menos investigaciones para estos AOPs. En relación a la radiólisis, esta metodología permite obtener el radical OH durante todo el tiempo del tratamiento por la irradiación, así que este radical se va consumiendo al oxidar a los contaminantes y a su vez se va produciendo más al ser el agua radiolisada, con la ventaja de que el radical OH proviene de la misma agua.

Las técnicas citadas aquí, todas ellas tienen gran importancia y la combinación de ellas se obtiene mayor eficiencia en la mineralización de los contaminantes de agua potable y aguas residuales. Así como también son efectivas en la degradación de prácticamente cualquier tipo de contaminantes orgánicos tanto hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Estos AOPs pretenden destruir a contaminantes como pesticidas, herbicidas, fungicidas, surfactantes, fármacos, antibióticos, tintes, y muchos desechos orgánicos provenientes de las industrias.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen grandemente a PAPIIT-DGAPA-UNAM por el apoyo económico otorgado al proyecto IN201421 para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Akpan, U.G. & Hameed, B.H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.*, *170* (2-3), 520-529. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- Albarrán, G. & Mendoza, E. (2018). Ionizing radiation induced degradation of salicylic acid in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, *147*, 27-34. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.01.025
- Albarrán, G. & Mendoza, E. (2019). Radiolytic oxidation and degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, *26* (17), 17055-17065. DOI: 10.1007/s11356-019-04845-4
- Albarrán, G. & Mendoza, E. (2020). Radiolytic degradation of chlorobenzene in aerated and deoxygenated aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, *27* (18), 22855-22864. DOI: 10.1007/s11356-020-08227-z
- Albarrán, G. & Mendoza, E. (2021). Radiolysis induced degradation of 1,3-dichlorobenzene and 4-chlorophenol in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* *182*, 109318. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.109318
- Al-Enezi, G., Hamoda, M.F. & Fawzi, N. (2004) Ion Exchange Extraction of Heavy Metals from Wastewater Sludges. *J. Environ. Sci. Health Part A* *39*, 455-464. DOI: 10.1081/ESE-120027536
- Andreozzi, R., Canterino, M. & Marotta, R. (2006). Fe (III) homogeneous photocatalysis for the removal of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by means UV lamp and solar light. *Water Res.* *40* (20), 3785-3792. DOI: 10.1016/j.watres.2006.05.029
- Bayarri, B., Giménez, J., Curcó, D. & Esplugas, S. (2005). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO<sub>2</sub>/UV: Kinetics, actinometries and models. *Catal. Today*, *101* (3-4), 227-236. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.019
- Bielski, B.J., Cabelli, D.E. & Arudi, R.L. (1985). "Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Data*, *14*, 1041-1110. DOI: 10.1063/1.555739
- Brillas, E., Mur, E. & Casado, J. (1996). Iron (II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O<sub>2</sub> - Fed Cathode. *J. Electrochem. Soc.*, *143* (3), L49-L53. DOI: 10.1149/1.1836528
- Brillas, E., Calpe, J.C. & Casado, J. (2000). Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.*, *34* (8), 2253-2262. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00396-6
- Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M.A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, *109* (12), 6570-6631. DOI: 10.1021/cr900136g
- Bustillo-Lecompte, C. (2020). Advanced Oxidation Processes – Applications, Trends, and Prospects. IntechOpen Book Series. ISBN978-1-78984-891-5. Print ISBN978-1
- Camargo-Perea, A.L., Rubio-Clemente, A. & Peñuela, G.A. (2020). Use of Ultrasound as an Advanced Oxidation Process for the Degradation of Emerging Pollutants in Water. *Water*, *12* (4), 1068. DOI: 10.3390/w12041068
- Cooper, W.J., Cadavid, E.M., Nickelsen, M.J., Lin, K., Kurucz, C.N. & Waite, T.D. (1993). Removing THMs From Drinking Water Using High-Energy Electron-Beam Irradiation. *J. Amer. Water Works Assoc.* *85*, 106-112. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1993.tb06068.x

Correia, A. & Marcano, L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales. Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional. *Bol. Mal. Salud Amb.*, 55 (1), no.1 Maracay jul. Versión impresa ISSN 1690-4648

Chaplin, B.P. (2018). *Advantages, Disadvantages, and Future Challenges of the Use of Electrochemical Technologies for Water and Wastewater Treatment*, en *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo y O. Scialdone, Edits., Butterworth-Heinemann, Elsevier Inc. 2018, pp 451-494. DOI: 10.1016/B978-0-12-813160-2.00017-1

Chen, X. & Wang, J. (2020). Degradation of norfloxacin in aqueous solution by ionizing irradiation: Kinetics, pathway and biological toxicity. *Chem. Eng. J.* 395, 125095. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125095

Chiam, S.L., Pung, S.Y. & Yeoh, F-Y. (2020). Recent developments in MnO<sub>2</sub>-based photocatalysts for organic dye removal: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (6) 5759–5778. DOI: 10.1007/s11356-019-07568-8

Chu, L. & Wang, J. (2016). Degradation of 3-chloro-4-hydroxybenzoic acid in biological treated effluent by gamma irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 119, 194-199. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.10.016

Deng, D., Lamssali, M., Aryal, N., Ofori-Boadu, A., Jha, M.K., Samuel, R.E. (2020) Textiles wastewater treatment technology: A review, *Water Environ. Res.* 92, 1805–1810. DOI: 10.1002/wer.1437.

Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S.C. (2015). Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C.*, 25, 1-29. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003

Fedorov, K., Sun, X. & Boczkaj, G. (2021). Combination of hydrodynamic cavitation and SR-AOPs for simultaneous degradation of BTEX in water. *Chem. Eng. J.*, 417, 128081. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128081.

Flox, C., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P-L., Centellas, F., Arias, C. *et al.* (2007). Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. *Catal. Today.*, 129 (1), 29-36. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.06.049

Ge, F., Zhu, L. & Wang, J. (2008). Distribution of chlorination products of phenols under various pHs in water disinfection. *Desalination*, 225 (1-3), 156-166. DOI: 10.1016/j.desal.2007.03.016.

Getoff, N. & Solar, S. (1986). Radiolysis and pulse radiolysis of chlorinated phenols in aqueous solutions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem.*, 28 (5-6), 443-450. DOI: 10.1016/1359-0197(86)90165-7

Getoff, N. (1989). Advancements of radiation induced degradation of pollutants in drinking and wastewater. *Internat. J. Radiat. Appl. Instrumen. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, 40 (7), 585-594. DOI: 10.1016/0883-2889(89)90114-7

Getoff, N. (2002). Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants. *Radiat. Phys. Chem.* 65 (4), 437-446. DOI: 10.1016/S0969-806X(02)00342-0

Ghime, D. & Ghosh, P. (2020). *Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds*. In *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*. Edit., C. Bustillo-Lecompte. Inciso 3. DOI: 10.5772/intechopen.90192.

- Glaze, W.H., Kang, J.W. & Chapin, D.H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone. Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Sci. Eng.*, 9 (4), 335-352. DOI: 10.1080/01919518708552148
- Guinea, E., Arias, C., Cabot, P.L., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Centellas, F. et al. (2008). Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Res.*, 42 (1-2), 499-511. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.046
- Guo, Z., Zhou, F., Zhao, Y., Zhang, C., Liu, F., Bao, C. et al. (2012). Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms. *Chem. Eng. J.*, 191, 256-262. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.012
- Han, B., Ko, J.I. & Kim, Y. (2000). Proc. of Symposium on Radiation Technology in Emerging Industrial Applications. 6-10 Nov. 2000. Beijing, China. IAEA, Vienna, pp 194-199. Radiation Technology in Emerging Industrial Applications Proceedings of a symposium held in Beijing, China. 6–10 November 2000
- Hillie, T. & Hlophe, M. (2007). Nanotechnology and the challenge of clean water. *Nature Nanotech.*, 2, 663-664, DOI: 10.1038/nnano.2007.350
- Hina, H., Nafees, M., Ahmad, T. (2021). Treatment of industrial wastewater with gamma irradiation for removal of organic load in terms of biological and chemical oxygen demand. *Heliyon* 13, 7(2): e05972. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05972.
- Homlok, R., Takacs, E. & Wojnarovits, L. (2011). Elimination of diclofenac from water using irradiation technology. *Chemosphere*, 85 (4), 603-608. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.101.
- Homlok, R., Takács, E. & Wojnárovits, L. (2013). Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. *Chemosphere*, 91 (3), 383-389. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.073
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. & El-Din, M.G. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Sci. Eng.*, 28 (6), 353-414. DOI: 10.1080/01919510600985937
- Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Rev. Lasallista Investig.*, 8, Caldas July/Dec. Versión impresa ISSN 1794-4449
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M. & Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (4), 639-669. DOI: 10.1016/S0926-3373(03)00326-6.
- Khan, S., Sayed, M., Sohail, M., Ali Shah, L. & Ali Raja, M. (2019). *Advanced Oxidation and Reduction Processes. de Advances in Water Purification Techniques*. Meeting the Needs of Developed and Developing Countries. S Ahuja., Calabash, NC, Elsevier. pp 135-164. DOI: 10.1016/B978-0-12-814790-0.00006-5
- Khedr, T., Hammad, A. A., Elmarsafy, A.M., Halawa, E. & Soliman, M. (2019). Degradation of some organophosphorus pesticides in aqueous solution by gamma irradiation. *J. Hazard. Mater.* 373, 23-28. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.011
- Kovács, A. (2004). *Radiation safety at gamma and electron irradiation plants. Emerging Industrial Applications, of Radiation Processing*. IAEA, Vienna. IAEA-TECDOC-1386. 105-116.



- Kurt, Z. & Spain, J.C. (2013). Biodegradation of Chlorobenzene, 1,2-Dichlorobenzene, and 1,4-Dichlorobenzene in the Vadose Zone. *Environ. Sci. Technol.*, 47 (13), 6846-6854. DOI: 10.1021/es3049465
- Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U. & McCurry, D.L. (2022). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Res.* 213, 118053. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118053
- Lima, B.V., Goulart, L.A., Rocha, R.S., Steter, J.R. & Lanza, M.R.V. (2020). Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 247, 125807. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125807
- López Peñalver, J.J., Gómez Pacheco, C.V., Sánchez Polo, M. & Rivera Utrilla, J. (2013). Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 1096-1108. DOI: 10.1002/jctb.3946
- Makarov, I.E., Ponomarev, A.B. & Han, B. (2003). *Demonstration plant for electron-beam treatment of Taegu Dye Industry Complex wastewater. Emerging Industrial Applications, of Radiation Processing*. IAEA, Vienna. IAEA-TECDOC-1386, pp 138-152.
- Nguyen, D.N., Nguyen, U.T., Pham, T.L., Nguyen, C.T., Duong, H.T.G., Nguyen, H.Q. *et al.* (2021). Degradation of tricyclazole from aqueous solution and real wastewater by electron-beam irradiation. *Environ. Tech. & Innovation*, 21, 101315. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101315
- Nidheesh, P.V. & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1-15. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.011
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. & Ramesh. S.T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (4),2099-2132. DOI: 10.1007/s11356-012-1385-z
- Nidheesh, P.V., Olvera-Vargas, H., Oturan, N. & Oturan, M.A. (2017). In: *The Handbook of Environmental Chemistry. Heterogeneous Electro-Fenton Process: Principles and Applications*. Pag. 85-110. DOI: 10.1007/698\_2017\_72
- Nidheesh, P.V., Zhou, M. & Oturan, M.A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210-227. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195
- Núñez-Gaytán, A.M., Vera-Avila, L.E., García De Llasera, M. & Covarrubias-Herrera, R. (2010). Speciation and transformation pathways of chlorophenols formed from chlorination of phenol at trace level concentration. *Environ. Sci. Health Part A*, 45 (10), 1217-1226. DOI: 10.1080/10934529.2010.493785
- Okuno, H., Yim, B., Mizukoshi, Y., Nagata, Y. & Maeda, Y. (2000). Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* 7(4), 261-264. DOI: 10.1016/S1350-4177(00)00053-5.
- Oturan, M.A. & Pinson, J. (1995). Hydroxylation by electrochemically generated OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomer distribution. *J. Phys. Chem.*, 99, 13948-13954. DOI: 10.1021/j100038a029
- Oturan, M.A., Peiroten, J., Chartrin, P. & Acher, A.J. (2000). Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method. *Environ. Sci. Technol.*, 34 (16), 3474-3479. DOI: 10.1021/es990901b

- Oturan, M.A. (2000). An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D". *J. Appl. Electrochem.*, 30, 475-482. DOI: 10.1023/A:1003994428571
- Oturan, M.A. (2014). Electrochemical advanced oxidation technologies for removal of organic pollutants from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 8333-8335. DOI: 10.1007/s11356-014-2841-8
- Oturan, M. A. & Aaron, J.J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 44 (1), 2577-2641. DOI: 10.1080/10643389.2013.829765
- Panagopoulos, A., Haralambous, K.J. & Loizidou, M. (2019). Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review. *Sci. Total. Environ.*, 693, 133545. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.351
- Panizza, M. & Cerisola, G. (2009). Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Res.*, 43 (2), 339-344. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.028
- Pant, R., Pandey, P. & Kotoky, R. (2016). Rhizosphere mediated biodegradation of 1,4-dichlorobenzene by plant growth promoting rhizobacteria of *Jatropha curcas*. *Ecol. Eng.*, 94 (1-3), 50-56. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.05.079
- Paul, J., Naik, D.B., Bhardwaj, Y.K. & Varshney, L. (2014). Studies on oxidative radiolysis of ibuprofen in presence of potassium persulfate. *Radiat. Phys. Chem.* 100, 38-44. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.03.016
- Peng, Y., He, S., Wang, J. & Gong, W. (2012). Comparison of different chlorophenols degradation in aqueous solutions by gamma irradiation under reducing conditions. *Radiat. Phys. Chem.*, 81 (10), 1629-1633. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.04.011
- Pignatello, J.J., Oliveros, E. & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36 (1), 1-84. DOI: 10.1080/10643380500326564
- Quansah, J.O., Hlaing, T., Lyonga, F.N., Kyi, P.P., Hong, S-H., Lee, C-G. *et al.* (2020). Nascent rice husk as an adsorbent for removing cationic dyes from textile wastewater. *Applied Sciences*, 10 (10), 3437. DOI: 10.3390/app10103437
- Rayaroth, M.P., Aravind, U.K. & Aravindakumar, C.T. (2017). Ultrasound based AOP for emerging pollutants: rom degradation to mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 6261-6269. DOI: 10.1007/s11356-016-6606-4
- Rekhate, C.V. & Srivastava, J.K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chem. Eng. J.*, 3, 100031. DOI: 10.1016/j.cej.2020.100031
- Richmond, M.D. (2015). 1,2-Dichlorobenzene Pretreatment via Phosphoric Acid-Mediated Fenton Reagent. *Water Environ. Res.*, 87(7), 650-655. DOI: 10.2175/106143014X14062131178150
- Rivera-Utrilla, J., Abdel-Daiem, M.M., Sánchez-Polo, M., Ocampo-Pérez, R., López-Peñalver, J.J., Velo-Gala, I. *et al.* (2016). Removal of compounds used as plasticizers and herbicides from water by means of gamma irradiation. *Sci. Total. Environ.*, 569-570, 518-526. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.114
- Rocha Lebron, Y.A., Rezende Moreira, V., Maia, A., Fonseca Couto, C., Guadagnin Moravia, W., Santos Amaral, M.C. (2021). Integrated photo-Fenton and membrane-based techniques for textile effluent reclamation. *Sep. Purif. Technol.* 272, 118932. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118932

- Rodríguez, S., Lorenzo, D., Santos, A. & Romero, A. (2020). Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe(II). *J. Environ. Manag.* 255, 109926. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109926
- Rook, J.J. (1977). Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 11 (5), 478-482. DOI: 10.1021/es60128a014
- Roy, K. & Moholkar, V.S. (2020). Sulfadiazine degradation using hybrid AOP of heterogeneous Fenton/persulfate system coupled with hydrodynamic cavitation. *Chem. Eng. J.*, 386, 121294. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.170
- Rueda-Márquez, J.J., Levchuk, I., Manzano, M. & Sillanpää, M. (2020). Toxicity Reduction of Industrial and Municipal Wastewater by Advanced Oxidation Processes (Photo-Fenton, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Electro-Fenton and Galvanic Fenton): A Review. *Catalysts*, 10, 612; DOI: 10.3390/catal10060612
- Sági, G., Kovács, K., Bezsenyi, A., Csay, T., Takács, E. & Wojnárovits, L. (2016). Enhancing the biological degradability of sulfamethoxazole by ionizing radiation treatment in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 124, 179-183. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.02.009
- Sampa, M.H.O., Takacs, E., Gehringer, P., Rela, P.R., Ramirez, T., Amro, H. *et al.* (2007). Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing. *Nukleonika*, 52, 137-144. ISSN:0029-5922
- Sancey, B., Corina, B. & Crini, G. (2014). 1,2-dichlorobenzene oxidation using individual and combined effects of ozone and ultraviolet irradiation: Chemical abatement and impact on water toxicity. *Environ. Eng. Manag. J.*, 13 (3), 735-742. DOI: 10.30638/EEMJ.2014.078
- Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J., Prados-Joya, G., Ferro-García, M.A. & Rivera-Utrilla, J. (2009). Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *Water Res.*, 43 (16), 4028-4036. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.033
- Serna-Galvis, E.A., Agredo, J.S., Giraldo-Aguirre, A.L., Flórez-Acosta, O.A. & Torres-Palma, R.A. (2016). High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water. *Ultrason. Sonochem.* 31, 276-283. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.007
- Sirés, I. & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ. Int.*, 40, 212-229. DOI: 10.1016/j.envint.2011.07.012
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M.A. & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, 8336-8367. DOI: 10.1007/s11356-014-2783-1
- Şolpan, D. & Torun, M. (2012). The removal of chlorinated organic herbicide in water by gamma-irradiation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 293, 21-38. DOI: 10.1007/s10967-012-1771-5
- Sukmana, H., Bellahsen, N., Pantoja, F. & Hodur, C. (2021). Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review. *Prog. Agric. Eng. Sci.*, 17, 48-69. DOI:10.1556/446.2021.00029
- Szabó, L., Tóth, T., Homlok, R., Rácz, G., Takács, E. & Wojnárovits, L. (2014). Hydroxyl radical induced degradation of salicylates in aerated aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 97, 239-245. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.11.039

- Takacs, E., Wojnarovits, L. & Pálfi, T. (2007). Azo dye degradation by high-energy irradiation: kinetics and mechanism of destruction. *Nukleonika* 52 (2), 69-75. ISSN:0029-5922
- Taghipour, F. & Evans, G.J. (1997). Radiolytic dechlorination of chlorinated organics. *Radiat. Phys. Chem.*, 49 (2), 257-264. DOI: 10.1016/S0969-806X(96)00065-5
- Tegze, A., Sági, G., Kovács, K., Tóth, T., Takács, E. & Wojnárovits, L. (2019). Radiation induced degradation of ciprofloxacin and norfloxacin: Kinetics and product analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 158, 68-75. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.01.025
- Thuy, N.T., Tran Dang Lan, V., Nguyen Xuan, H., Le Thi Bich, S., Tran Thi Ngoc, M., Dang Van, T *et al.* (2020). Study on the removal of ammonia in wastewater using adsorbent prepared from rice hull with magnesium oxide modification. *IJST.*, 58 (3A), 113. DOI: 10.15625/2525-2518/58/3A/14322
- Ting, W.P., Lu, M.C. & Huang, Y.H. (2008). The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *J. Hazard. Mater.*, 156 (1-3), 421-427. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.031
- Torun, M., Solpan, D. & Guven, O. (2014). Removal of dissolved organic pollutants from water by gamma-irradiation based advanced oxidation processes (AOPs). *Hacettepe J. Biol. Chem.*, 24, 115-127
- Trojanowicz, M., Drzewicz, P., Pańta, P., Głuszewski, W., Nałęcz-Jawecki, G., Sawicki, J. *et al.* (2002). Radiolytic degradation and toxicity changes in  $\gamma$ -irradiated solutions of 2,4-dichlorophenol. *Radiat. Phys. Chem.*, 65(1), 357-366. DOI: 10.1016/S0969-806X(02)00336-5
- Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A. & Capodaglio, A.G. (2017). Can radiation chemistry supply a highly efficient AO(R)P process for organics removal from drinking and wastewater? A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 (25), 20187-20208. DOI: 10.1007/s11356-017-9836-1
- Villegas-Guzman, P., Oppenheimer-Barrot, S., Silva-Agredo, J. & Torres-Palma, R.A. (2017). Comparative Evaluation of Photo-Chemical AOPs for Ciprofloxacin Degradation: Elimination in Natural Waters and Analysis of pH Effect, Primary Degradation By-Products, and the Relationship with the Antibiotic Activity. *Water Air Soil Pollut.*, 228 (6), 1-15. DOI: 10.1007/s11270-017-3388-3
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A. & d'Ischia, M. (2002). Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and 15N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products. *J. Org. Chem.*, 67 (17), 6143-6151. DOI: 10.1021/jo025604v
- Wang, J., Chu, L., Wojnárovits, L. & Takács, E. (2020). Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview. *Sci. Total. Environ.* 744, 140997. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140997
- Wang, L., Zhou, Q., Zhang, B., Li, Z., Chua, H. & Ren, D.M. (2003). The Biodegradation of 1,3-Dichlorobenzene by an Adapted Strain *Bacillus cereus* PF-11 Derived from Town-Gas Industrial Effluent. *Environ. Sci. Health Part A.*, 38 (9), 1837-1848. DOI: 10.1081/ESE-120022882
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C. & Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application. *Rev. Chem. Eng.*, 33 (1), 49-89. DOI: 10.1515/revce-2016-0008

- Wojnárovits, L., Földváry, Cs.M. & Takács, E. (2010). Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review. *Radiat. Phys. Chem.*, 79 (8), 848-862. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.02.006
- Wojnárovits, L. & Takács, E. (2017). Wastewater treatment with ionizing radiation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 311 (2), 973-981. DOI: 10.1007/s10967-016-4869-3
- Yavuz, Y. & Othman, M.A. (2021). Optimizing electro-oxidation, electrocoagulation and electro-fenton processes for treating model pesticide wastewater containing bromconazole. *Zanco Journal of Pure and Applied Sciences* 33 (1), 138-145. DOI: 10.21271/zjpas.33.1.15
- Yu, G., Wang, Y., Cao, H., Zhao, H. & Xie, Y. (2020). Reactive Oxygen Species and Catalytic Active Sites in Heterogeneous Catalytic Ozonation for Water Purification. *Environ. Sci. Technol.*, 54 (10) 5931-5946. DOI: 10.1021/acs.est.0c00575
- Zaouak, A., Noomen, A. & Jelassi, H. (2020). Gamma radiation induced degradation of the phenoxy acid herbicide diclofop-methyl in aqueous solutions. *Appl. Radiat. Isot.* 156, 108939. DOI: 10.1016/j.apradiso.2019.108939
- Zhang, Y. & Pagilla, K. (2010). Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. *Desalination*, 263 (1-3), 36-44. DOI: 10.1016/j.desal.2010.06.031
- Zheng, B.G., Zheng, Z., Zhang, J.B., Luo, X.Z., Wang, J.Q., Liu, Q. *et al.* (2011). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation. *Desalination*, 276 (1-3), 379-385. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.078
- Zhu, X., Shi, S., Wei, J., Lv, F., Zhao, H., Kong, J., He, Q. *et al.* (2007). Electrochemical Oxidation Characteristics of p-Substituted Phenols Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (18), 6541-6546. DOI: 10.1021/es070955i
- Ziagova, M. & Liakopoulou-Kyriakides, M. (2007). Comparison of cometabolic degradation of 1,2-dichlorobenzene by *Pseudomonas* sp. and *Staphylococcus xylosus*. *Enzyme Microb. Technol.*, 40 (5), 1244-1250. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2006.09.004

