

RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES Y DEGRADACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA DE AGUA RESIDUAL AGRÍCOLA POR MEDIO DE UN SISTEMA UV/H₂O₂ OPTIMIZADO

Nutrients recovery and organic matter degradation from cropland wastewater by an optimized UV/H₂O₂ system

Manuel A. REYES-PRADO¹, Blenda RAMÍREZ-PEREDA², Karina RAMÍREZ³,
Víctor GONZÁLEZ HUITRÓN², Abraham Efraim RODRÍGUEZ-MATA⁴,
Perla Marysol URIARTE ACEVES¹ y Leonel E. AMABILIS-SOSA^{2*}

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Culiacán, Juan de Dios Bátiz 310, Col. Guadalupe, 80220 Culiacán, Sinaloa, México.

² División de Estudios de Posgrado e Investigación, CONACYT-Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Culiacán, Av. Juan de Dios Bátiz 310, Col. Guadalupe, 80220 Culiacán, Sinaloa, México.

³ Laboratorio de Microbiología Molecular y Bioactivos, Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Culiacán, México

⁴ Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Chihuahua, Av. Tecnológico 2909, 31200 Chihuahua, Chihuahua, México.

*Autor para correspondencia: leonel.as@culiacan.tecnm.mx

(Recibido: enero de 2021; aceptado: julio de 2021)

Palabras clave: contaminación agrícola, transformaciones de nutrientes, proceso de oxidación avanzada

RESUMEN

En la presente investigación se evaluaron la recuperación de nutrientes y la remoción de materia orgánica del agua residual agrícola (ARA) mediante un proceso de oxidación avanzada (POA). Para ello, se configuró un sistema UV/H₂O₂ de 30 W/m² optimizado en cuanto a dosis de reactivo oxidante y tiempo de irradiación UV. Los niveles evaluados fueron 48.9, 65.3 y 84.6 mM de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y 60, 90 y 120 min, respectivamente. Así, a través del algoritmo de la metodología de superficie de respuesta (MSR) en conjunto con el de la función de deseabilidad, se encontró que es posible obtener 95 ± 5 % de remoción de la demanda química de oxígeno (DQO), así como generar 200 ± 11 % de nitratos (N-NO₃) y 100 ± 9.5 % de fosfatos (P-PO₄) con relación a las concentraciones iniciales. Además, se evaluó el comportamiento de las especies químicas de nitrógeno y fósforo durante el tratamiento del ARA. Los resultados sugieren que el sistema UV/H₂O₂ optimizado representa una alternativa técnicamente viable en el tratamiento eficiente de ARA. En efecto, se generaron efluentes con características deseables para el reúso en la agricultura, tales como altos niveles de nitrógeno y fósforo en formas químicas asimilables para los cultivos. De esta manera se contribuye directamente a solucionar problemas relacionados con la escasez de agua y la producción de fertilizantes.

Key words: advanced oxidation processes, agricultural pollution, nutrient transformations

ABSTRACT

In this research, nutrient recovery and organic matter removal from agricultural wastewater (AWW) were simultaneously evaluated through an advanced oxidation process (AOP). For this purpose, a 30 W/m² UV/H₂O₂ system optimized regarding oxidant reagent dose and UV irradiation time was configured. The evaluated levels were 48.9, 65.3, and 84.6 Mm of hydrogen peroxide (H₂O₂) and 60, 90 and 120 min, respectively. Thus, through the response surface methodology (RSM) algorithm and the desirability function, it was found that it is possible to obtain efficiencies of 95 ± 5% in chemical oxygen demand (COD) removal and to generate 200 ± 11 % nitrates (NO₃-N) and 100 ± 9.5 % of phosphates (PO₄-P) with respect to the initial concentrations. Besides, the behavior of nitrogen and phosphorus chemical species was evaluated during the AWW treatment. The results suggest that the optimized UV/H₂O₂ system represents a technically feasible alternative for the efficient treatment of AWW. In fact, effluents with desirable characteristics for reuse in agriculture, such as high levels of nitrogen and phosphorus in chemical forms assimilable by crops were generated. Thus, this work contributes directly to solving problems related to water scarcity and fertilizer production.

INTRODUCCIÓN

El acelerado crecimiento demográfico a nivel mundial requiere una mayor producción agrícola para satisfacer la alta demanda de alimentos. En la mayoría de los países, en especial aquellos en vías de desarrollo, esto implica intensificar el uso de agroquímicos y una mayor demanda de agua dulce. En consecuencia, el sector agrícola se ha convertido en una de las principales fuentes de contaminación. Se ha demostrado que gran parte de los agroquímicos utilizados son transportados por infiltración o por la escorrentía superficial según las características hidrogeográficas de la cuenca. En ambos casos se generan aguas residuales agrícolas (ARA) que causan impactos negativos en la calidad del agua superficial (Mendivil-García et al. 2020).

En México, el 77 % del agua dulce es utilizada para riego agrícola, ya que dos tercios del territorio son zonas áridas o semiáridas (Navarro-Frómata et al. 2020). En paralelo, el volumen de producción anual de plaguicidas es de 81 878 t (INEGI 2019). De esta cantidad, cerca del 30 % del total de plaguicidas son utilizados en el estado de Sinaloa, que constituye la región agrícola más importante del país (Leyva-Morales et al. 2014).

Aunado al estrés hídrico, las ARA de Sinaloa son vertidas en los cuerpos de agua sin tratamiento previo. Se han cuantificado plaguicidas organofosforados, carbamatos y piretroides en niveles de 10-500 µg/L y organoclorados en niveles de 0.1-0.50 µg/L (Leyva-Morales et al. 2014, García-Hernández et al. 2018). Por otra parte, en el río Culiacán también se encuen-

tran presentes plaguicidas organofosforados como diazinon, disulfotón y metilparatión en concentraciones de 96.33, 0.72 y 113.4 µg/L, respectivamente (Arellano-Aguilar et al. 2017). Esto representa un riesgo para la salud y los ecosistemas por los efectos tóxicos y teratogénicos de los plaguicidas y sus subproductos, así como la afectación a nivel trófico que ocasionan (Kumar-Maurya et al. 2019).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) pueden ser una opción viable técnicamente ante las características orgánicas recalcitrantes de los plaguicidas contenidos en las ARA por la generación de radicales altamente oxidantes y no selectivos. Los POA como UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ y UV/H₂O₂ han sido empleados para la remoción de endosulfán con eficiencias de 91, 76 y 64 %, respectivamente (Shah et al. 2013). Kukurina et al. (2014) utilizaron un reactor electroquímico con electrodos de plomo para degradar glifosato, malatión, diazinón, clorofos y metafos. Los autores reportaron que los plaguicidas fueron degradados en un 100 % con una cinética de pseudoprimer orden. Por su parte, Moreira et al. (2012) emplearon un sistema TiO₂/UV a escala piloto para tratar aguas residuales con contenido de 19 plaguicidas del proceso de lavado de envases plásticos fitofarmacéuticos. El tratamiento consistió en dos etapas: un tratamiento biológico inicial seguido de un POA con H₂O₂/TiO₂. Las concentraciones de TiO₂ y H₂O₂ fueron de 200 y 500 mg/l, respectivamente, manteniendo valores de pH de 2.6-2.9. Los resultados mostraron eficiencias de remoción superiores al 90 % para 18 plaguicidas; de éstos, en 13 se detectaron concentraciones por debajo de su respectivo límite

de cuantificación (entre 25 y 250 $\mu\text{g/L}$, dependiendo del plaguicida).

En los POA UV/ H_2O_2 , el rompimiento de la molécula H_2O_2 por acción fotocatalítica genera los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Esto tiene como ventajas que el H_2O_2 puede ser adquirido fácilmente, no muestra problemas de transferencia de masa por su alta solubilidad en agua, y no se generan residuos metálicos al final del proceso en comparación con otros POA, como los basados en la reacción Fenton. Además, en comparación con la fotocatalisis heterogénea, no requiere la activación de catalizadores, lo que se traduce en menores costos económicos y operativos (Ortiz-Marín et al. 2020). Dichas ventajas han permitido que este método se aplique a gran escala (Miklos et al. 2018). Aunadas a la remoción de materia orgánica, el fósforo y el nitrógeno de los compuestos orgánicos recalcitrantes (COR) sufren transformaciones de especiación química derivadas de las reacciones de oxidación y disminución de pH propias del POA (Ortiz-Marín et al. 2020).

Las prácticas agrícolas de Sinaloa propician que las ARA presenten altos contenidos de nitrógeno total y fósforo orgánico, además de materia orgánica biodegradable y no biodegradable (principalmente plaguicidas). Por lo tanto, es posible que un sistema UV/ H_2O_2 operado en condiciones óptimas permita obtener eficiencias de remoción de materia orgánica cercanas al 90 % y especies de nitrógeno y fósforo oxidadas en el efluente tratado de dicho sistema UV/ H_2O_2 . Estas características del efluente son precisamente las que se requieren en los cultivos de Sinaloa principalmente maíz, frijol, tomate, chile, pepino y berenjena (Mendivil-García et al. 2020).

La optimización de los sistemas de tratamiento puede realizarse al incorporar otras etapas de tratamiento antes o después del sistema principal (Espinosa-Rodríguez et al. 2020). Sin embargo, esto implica mayores costos y la necesidad de procurar aspectos hidráulicos para homogeneizar los caudales. Otra opción de optimización consiste en garantizar que el sistema de tratamiento de interés trabaje con la combinación de parámetros que permita las mayores eficiencias (pueden ser de remoción o de conversión) a menores costos y/o en menor tiempo (Mondal et al. 2019). En este sentido, la metodología de superficie de respuesta (MSR) genera un modelo polinomial de primer grado para determinar la influencia de la combinación de las variables independientes sobre la variable dependiente. En el caso de los POA, la variable dependiente es la remoción o generación de un parámetro de interés y las variables que modulan dicha remoción pueden ser cualesquiera de los pa-

rámetros de operación o experimentales (Ibrahim y Solpan 2020).

La presente investigación tiene como objetivo evaluar y optimizar un POA UV/ H_2O_2 para recuperar nutrientes de ARA que contienen plaguicidas organofosforados y carbamatos, además de altos contenidos de nitrógeno y fósforo. Así, el adecuado tratamiento del ARA permitirá obtener un efluente reducido en materia, pero con alto contenido de nitratos y ortofosfatos. Estas características son deseables para reusar el agua en la agricultura, que es un sector caracterizado por alta presión hídrica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de las muestras de agua residual agrícola

Las muestras de ARA fueron tomadas en el punto de confluencia de los drenes agrícolas del Distrito de Riego 010 de Sinaloa ubicado entre $24^{\circ}15' - 25^{\circ}26' \text{ N}$ y $107^{\circ}15' - 108^{\circ}09' \text{ O}$, en Culiacán, Sinaloa, México. Dicho distrito tiene una superficie sembrada de 31 277 ha, con asignación de 305.7 millones de metros cúbicos (Mm^3) de agua (Mendoza-Pérez et al. 2018). Las muestras fueron tomadas tanto en temporada de siembra (otoño-invierno) como en la cosecha (primavera-verano), para considerar fluctuaciones por la intensidad del uso de agroquímicos. La toma de cada muestra fue realizada a 25 cm de profundidad de la columna de agua y vertida en frascos de polietileno. Todas las muestras fueron puestas en hieleras para su transporte al laboratorio y preservadas a 4°C hasta su análisis (APHA 2017).

Sistema de tratamiento UV/ H_2O_2

Se seleccionó un POA UV/ H_2O_2 , que consistió en una cámara de acero inoxidable marca Polaris Scientific con una lámpara de luz UV de vapor frío de 10 W con emisión de energía $\lambda = 254 \text{ nm}$, equivalente a una irradiación de 80 W/m^2 . La lámpara estaba encajetada con cuarzo de grado óptico. Las dimensiones de la cámara fueron de 5 cm de diámetro \times 27 cm de largo, lo que equivale a un volumen útil de 300 mL (Fig. 1). Para la dosificación del H_2O_2 , recirculación del agua y mezcla rápida, se empleó una bomba peristáltica de 12 V 1.5 marca Kaomer. El reactivo H_2O_2 era grado analítico al 30 % v/v marca Merck.

Determinaciones analíticas

La evaluación de la recuperación de nutrientes se realizó a través de la cuantificación de N-NO_3 y

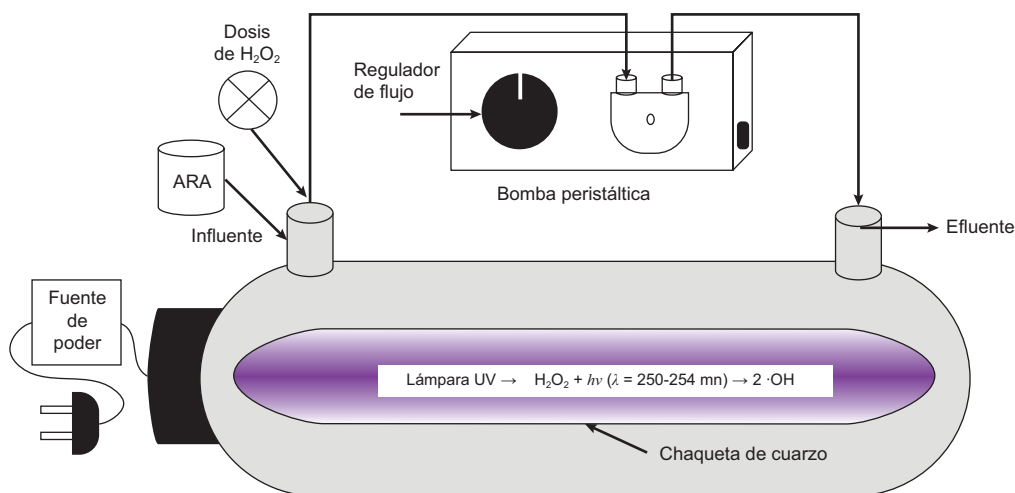


Fig. 1. Diagrama del sistema utilizado UV/H₂O₂ con acoplamiento de bomba peristáltica para mezcla homogénea de la dosis de H₂O₂.

P-PO₄ mediante técnicas colorimétricas en todas las corridas experimentales. Estas formas de nitrógeno y fósforo, respectivamente, son las de mayor interés para la fertilización de suelos dada la eficiencia de asimilación por parte de los cultivos (Cole et al. 2016). La cuantificación de N-NO₃ se realizó por el método de sulfato de brucina. Por su parte, la concentración de P-PO₄ se determinó mediante la reacción de los iones antimonio y ácido ascórbico para formar el complejo azulado heptamolibdato de amonio. Este mismo procedimiento se realizó para el fósforo total (PT), pero con una digestión previa con persulfato de potasio para oxidar todo el fósforo presente a P-PO₄. Todas las determinaciones espectrofotométricas fueron realizadas en un equipo DLAB SPV-1000. También se cuantificó el nitrógeno total Kjeldahl (NTK) por el método de digestión ácida seguida por destilación y titulación de sulfato de amonio. Para todas las determinaciones analíticas se siguieron los protocolos descritos en APHA (2017).

El seguimiento de la remoción de materia orgánica se realizó mediante la DQO por ser el parámetro indicado en los lineamientos nacionales e internacionales para el reúso de agua. La DQO ha demostrado ser un parámetro confiable para la cuantificación del material orgánico presente en aguas residuales reales tratadas con POA, pudiendo incluso cuantificarse la concentración de los COR a través de correlaciones previamente validadas (Rodríguez-Mata et al. 2019). Además, las dosis de H₂O₂ reportadas para los sistemas de tratamiento UV/H₂O₂ se basan en la concentración inicial de DQO como se detalla en la siguiente sección.

La cuantificación de materia orgánica a través de la DQO puede tener interferencias debidas a la presencia de compuestos inorgánicos como los cloruros y manganeso. Al respecto existen estrategias experimentales como la adición de sulfato mercúrico, cuya reacción con compuestos inorgánicos oxidables suprime las interferencias. En este sentido, la DQO fue determinada por el método de reflujo cerrado, el cual se basa en la oxidación de la materia orgánica por dicromato de potasio en medio ácido y a temperaturas superiores a la de ebullición del agua (APHA 2017).

Optimización del sistema UV/H₂O₂

Para optimizar el sistema se evaluaron las variaciones y combinaciones del tiempo de irradiación (TI) y la dosis de H₂O₂ como factores experimentales. Las variables respuesta fueron la formación/incremento de nitratos (N-NO₃) y fósforo inorgánico (Pi) en el ARA, además de la DQO como seguimiento de la eliminación de materia orgánica. Los niveles de TI fueron 60, 90 y 120 min. Las dosis del reactivo oxidante consideradas fueron 48.94, 65.26 y 81.58 mM derivadas de las proporciones H₂O₂/DQO de 0.1:1, 0.5:1 y 1:1. A su vez, estas proporciones se derivan de la reacción de los radicales hidroxilos con la concentración inicial de DQO (Ibrahim y Şolpan 2020). Así, se tuvieron nueve diferentes tratamientos (corridas experimentales) por cada réplica. Los niveles de ambos factores se basaron en antecedentes sobre el desempeño de sistemas UV/ H₂O₂ para la remoción de COR (Shah et al. 2013). En específico para las dosis de H₂O₂, los mejores resultados en remoción de materia orgánica se obtienen con relaciones

H₂O₂/DQO de 0.25:1.2 (Mondal et al. 2019, Somathilake et al. 2019, Ortiz-Marín et al. 2020).

Análisis estadísticos

Se realizó un análisis factorial 3² (los dos factores de tres niveles cada uno) basado en análisis de varianza de medidas repetidas con interacciones. De manera previa, se evaluó la homogeneidad y homocedasticidad de los datos mediante las pruebas de normalidad Kolmogorov-Smirnov y Anderson-Darling. Para aquellos resultados en que las variables de respuesta resultaron no paramétricas, se realizó una transformación Box-Cox para el ajuste de los resultados dentro de los límites inferior y superior.

Posteriormente se procedió al análisis de MSR para la representación bidimensional y tridimensional de las interacciones de los parámetros estudiados. De esta manera se identificaron la región óptima de operación y los puntos óptimos para cada uno de los factores seleccionados. Además, se utilizó la función de deseabilidad global, que generó los parámetros de operación óptimos considerando las tres variables respuesta.

Todas las corridas experimentales se realizaron por triplicado, dando un total de 27 pruebas a realizar para la optimización del sistema UV/H₂O₂. Para todos los análisis realizados, se utilizó el software Statgraphics Centurion XVI.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del ARA

El **cuadro I** indica los valores de los parámetros analizados en el ARA. En primera instancia destacan los altos valores de materia orgánica que alcanzan hasta 1566.67 mg/L de DQO en la época de primavera-verano y 550 mg/L en la época de otoño-invierno.

Ambos valores son mayores a los 210 mg/L máximos establecidos en los lineamientos de la US-EPA (2012) y de los límites máximos permisibles del Proyecto de NOM-001-SEMARNAT-2021. Las aguas residuales municipales clasificadas como “muy contaminadas por materia orgánica”, exhiben concentraciones que varían desde 400 hasta 650 mg/L de DQO (Zhou et al. 2013). Los altos niveles cuantificados se relacionan, por una parte, con la influencia de la industria ganadera, que también es una actividad intensiva en la zona de estudio. En los mapas de uso del suelo y modelos batimétricos, se han identificado numerosas descargas de pequeños establos cuyos efluentes desaguan hacia los drenajes agrícolas (Mendivil-García et al. 2020). Por otra parte, el ARA contiene plaguicidas, nitrógeno amoniacal y residuos de cultivos. Se ha descrito que la presencia de plaguicidas, incluso en bajas concentraciones, da lugar a altas concentraciones de DQO. Por ejemplo, los balances estequiométricos indican que 120 mg/L de malatión equivalen a 783.51 mg/L de DQO, mientras que 110 mg/L de paratión representan una DQO de 671.96 mg/L (Rodríguez-Mata et al. 2019). En efecto, en el mismo sitio de muestreo se han identificado plaguicidas organofosforados y carbamatos que suman 16 mg/L (Cedillo-Herrera et al. 2020). Esto es más del doble de lo reportado en otras zonas con agricultura intensiva (Chen et al. 2017) y puede considerarse un indicador de altas concentraciones de materia orgánica disuelta recalcitrante en la zona, ya que las moléculas de plaguicidas organofosforados tienen una vida media de 14 a 90 días (Leyva-Morales et al. 2017). En efecto, son degradadas a subproductos que siguen siendo cíclicos y, por ende, siguen siendo recalcitrantes y/o tóxicos. Incluso pueden ser más tóxicos por ser más bioasimilables al reducirse los pesos moleculares (Kumar-Maurya et al. 2019). En consecuencia, el efecto tóxico de los plaguicidas

CUADRO I. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL AGRÍCOLA OBTENIDA EN EL MÓDULO DE RIEGO II-3, EN LAS TEMPORADAS OTOÑO-INVIERNO 2019 Y PRIMAVERA-VERANO 2020.

Parámetro	Otoño-invierno	Primavera-verano	Promedio	Desviación estándar
pH	7.71	8.18	7.91	0.20
pOR (mV)	67.00	184	133.11	43.72
N-NO ₃ (mg/L)	0.40	2.26	1.51	0.69
NTK (mg/L)	3.5	11.7	7.6	1.6
P-PO ₄ (mg/L)	0.19	1.32	0.73	0.21
PT (mg/L)	0.95	1.29	1.15	0.13
DQO (mg/L)	550	1566.67	1051.21	381.91

puede extenderse a meses e incluso años a través de sus subproductos (Moreira et al. 2012).

Por otra parte, las concentraciones de NTK y P-PO₄ no exceden los lineamientos nacionales e internacionales de la NOM-001-SEMARNAT-2021 y US-EPA (2012) respectivamente (**Cuadro I**). No obstante, se ha demostrado que cerca del 50 % de esas concentraciones se relacionan con aquellas formas de nitrógeno y fósforo contenidas en la molécula de los plaguicidas, lo cual coincide con la identificación de endosulfán, clorpirifos, malatión, cipermetrina y dimetoato (plaguicidas distintivos por su estructura fosfatada y/o nitrogenada) en el área de estudio (Dupas et al. 2015, Smith et al. 2015, Roé-Sosa et al. 2019).

En el **cuadro I** también puede observarse que de los 1.15 mg/L de PT, 0.73 mg/L corresponden a P-PO₄, lo que sugiere que 0.42 mg/l son de fósforo orgánico (~37 %). Precisamente, es común que este fósforo orgánico sea el constituyente de la estructura química de los plaguicidas organofosforados en ARA (Dupas et al. 2015).

Por su parte, los valores de pH obtenidos en la caracterización del ARA fluctuaron entre 7.8 y 8.1.

Estos valores son similares a caracterizaciones y monitoreos previos de las descargas de drenajes agrícolas en Sinaloa, México (Moeder et al. 2017). La presencia de plaguicidas en aguas residuales de drenajes agrícolas no altera los valores de pH, parámetro que está relacionado con las características edafológicas de la zona (Sindelar et al. 2017). No obstante, en todos los casos, los valores de pH obtenidos se encuentran dentro del rango establecido por la Semarnat (2018) y la US-EPA (2012).

Optimización del sistema UV/H₂O₂

El **cuadro II** se refiere al conjunto de ANOVA durante el análisis factorial. Para las tres variables respuesta (N-NO₃, P-PO₄ y DQO) no existieron interacciones significativas entre el tiempo de irradiación y la dosis de H₂O₂ (P > 0.05). Igualmente, los gráficos de superficie de respuesta y contorno (**Figs. 2-4**) permiten confirmar las tendencias de las variables en función del tiempo de irradiación y dosis H₂O₂. En cuanto a N-NO₃, se observa que la dosis de H₂O₂ no influye estadísticamente sobre el incremento del nutriente (P = 0.6413) (**Fig. 2**), ya que el incremento de N-NO₃ es inverso al tiempo

CUADRO II. RESULTADOS DE LOS ANOVA CON EL MODELO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA REMOCIÓN DE DQO Y RECUPERACIÓN DE N-NO₃ Y P-PO₄.

Fuente		TRH (A)	Dosis de H ₂ O ₂ (B)	AA	AB	BB	Bloques	Error total	Total
P-PO ₄	Suma de cuadrados	6784.9	16195.2	524.971	442.868	6161.08	4403.73	55001.4	89514.2
	Cuadrado medio	6784.9	16195.2	524.971	442.868	6161.08	2201.87	2894.81	
	Razón-F	2.34	5.59	0.18	0.15	2.13	0.76		
	Valor-P	0.1423	0.0288	0.675	0.7	0.1609	0.4811		
N-NO ₃	Suma de cuadrados	47488	432.67	1065.51	790.726	1293.11	77.1877	36667.8	87815.5
	Cuadrado medio	47488	432.67	1065.51	790.726	1293.11	38.5938	1929.89	
	Razón-F	24.61	0.22	0.55	0.41	0.67	0.02		
	Valor-P	0.0001	0.6413	0.4665	0.5298	0.4232	0.9802		
DQO	Suma de cuadrados	1.237	2057.83	1033.51	257.799	245.675	60.9716	5131.83	8788.85
	Cuadrado medio	1.237	2057.83	1033.51	257.799	245.675	30.4858	270.096	
	Razón-F	0	7.62	3.83	0.95	0.91	0.11		
	Valor-P	0.9467	0.0125	0.0653	0.3409	0.3522	0.8939		

Los valores en negrita indican diferencia significativa

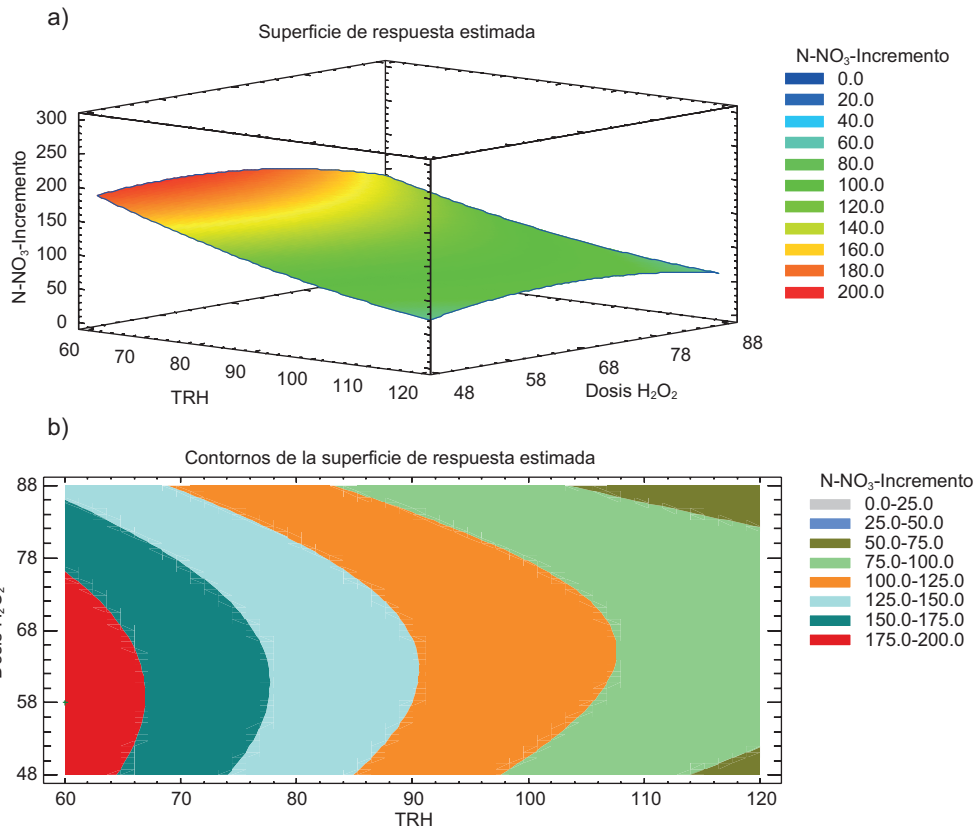


Fig. 2. Tendencia del incremento de nitratos en ARA en función del tiempo de irradiación UV y de la dosis de H₂O₂. (a) Gráfico de malla 3D y (b) gráfico de contorno.

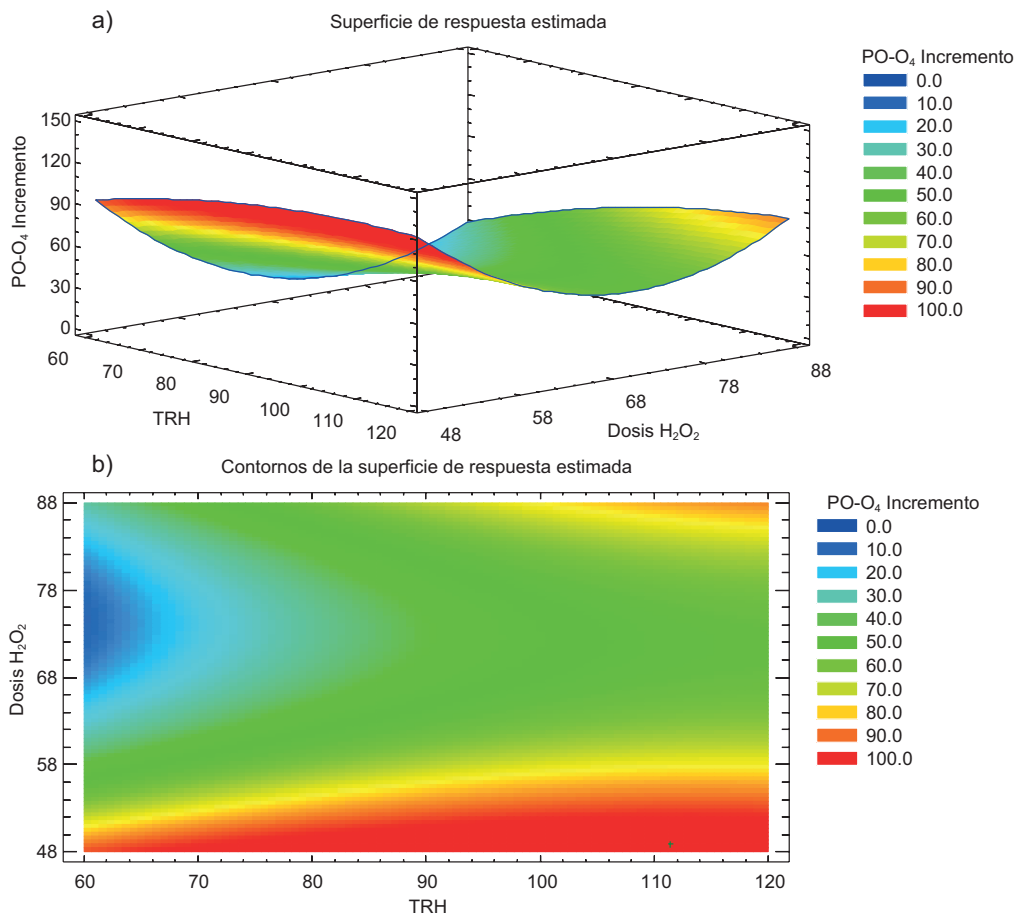


Fig. 3. Tendencia del incremento de fosfatos en ARA en función del tiempo de irradiación UV y de la dosis de H₂O₂. (a) Gráfico de malla 3D y (b) Gráfico de CONTORNO.

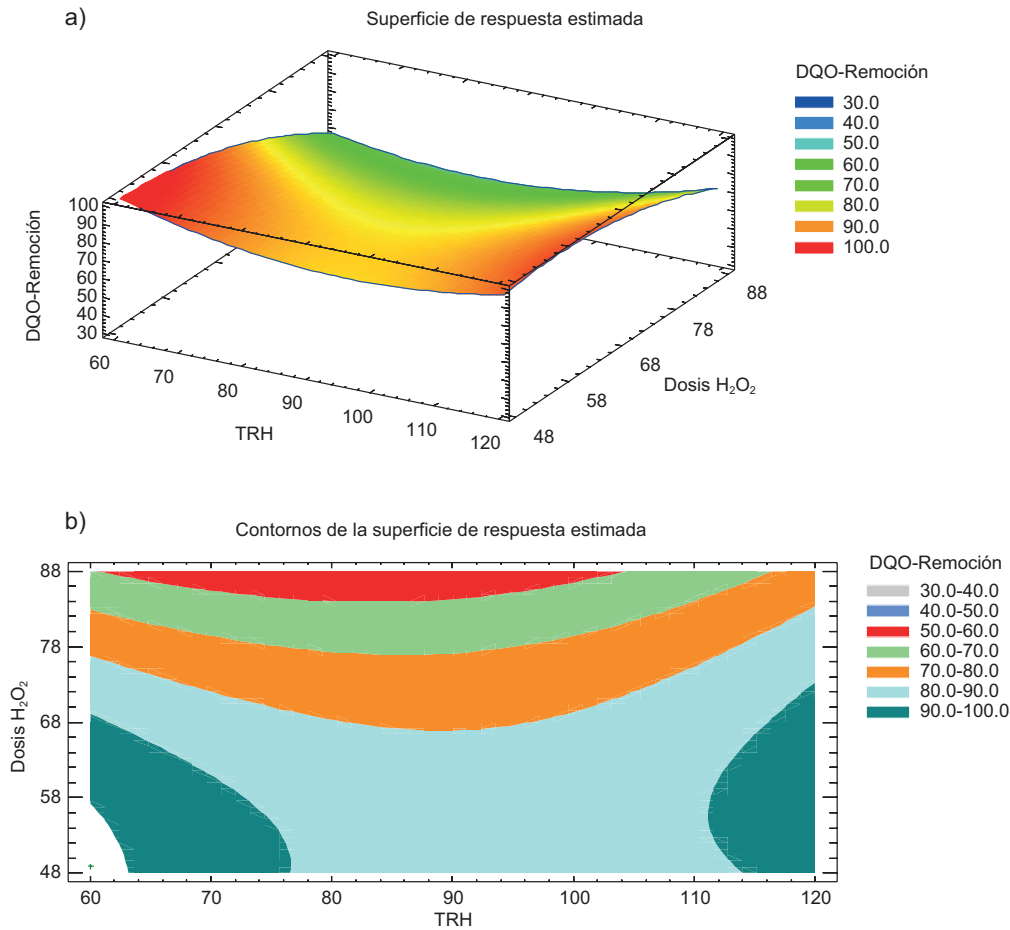


Fig. 4. Tendencia de la remoción de DQO del ARA en función del tiempo de irradiación UV y de la dosis de H₂O₂. (a) Gráfico de malla 3D y (b) gráfico de contorno.

de irradiación UV con diferencias de prácticamente el doble de eficiencia entre aplicar 60 y 120 min de irradiación UV. Además, se observa que la dosis de H₂O₂ no influye sobre los incrementos de N-NO₃.

Contrario a lo anterior, para la generación de P-PO₄ y remoción de DQO el factor que genera mayor efecto es la dosis de H₂O₂, con diferencias significativas para ambas variables ($P = 0.028$ y $P = 0.0125$, respectivamente). También de manera opuesta a los resultados de N-NO₃, el tiempo de irradiación UV no generó diferencias significativas ($P > 0.05$) sobre el incremento de P-PO₄ y remoción de DQO. Sin embargo, en particular para el incremento de P-PO₄, en la **figura 4** se observa que dicho incremento es directamente proporcional al tiempo de irradiación UV, al menos entre 60 y 90 min de irradiación. Las diferencias en la generación de P-PO₄ son de hasta 40 %, lo cual a pesar de no ser significativo estadísticamente ($P = 0.1423$) es importante en términos

de optimización con la cual se busca incrementar la respuesta (Cedillo-Herrera et al. 2020).

Optimización de la generación de nitratos

La **figura 2** muestra un incremento de N-NO₃ del 200 ± 66 % al aplicar un tiempo de irradiación de 60 min y 48.94 mM de H₂O₂ (menor dosis). Este incremento fue significativamente mayor al observado con las otras dosis (153 ± 22 % para 65.25 mM y 183 ± 64 % para 81.58 mM de H₂O₂). Por otra parte, cuando se aplicó un tiempo de irradiación de 120 min, el mayor incremento de N-NO₃ fue del 133 % utilizando una dosis de H₂O₂ de 65.26 mM. Para las tres dosis evaluadas, el mayor incremento de N-NO₃ se obtuvo a los 60 min de irradiación UV, por lo que en la **figura 2** la eficiencia muestra una tendencia a descender conforme el tiempo es mayor. Al respecto, el nitrógeno orgánico de compuestos persistentes puede convertirse a nitratos en las condiciones del

tratamiento UV/H₂O₂. Las características de las ARA son similares a aguas residuales farmacéuticas en cuanto a la baja biodegradabilidad y alto contenido de nitrógeno y/o fósforo. Los resultados de la presente investigación son muy similares a los reportados por Ortiz-Marín et al (2020), que lograron conversiones superiores al 42 ± 11.5 % en aguas residuales de complejos farmacéuticos empleando dosis de 33 mM de H₂O₂ y TRH de 60 min con radiación UV.

Optimización de la generación de fosfatos

En el **cuadro II** se identificó que la dosificación de H₂O₂ es el factor que presenta influencia significativa ($P = 0.0288$) sobre el incremento de P-PO₄, a diferencia del tiempo de irradiación que no mostró efectos significativos sobre el incremento del nutriente ($P = 0.1423$). Además, no existió interacción entre los factores. No obstante, se ha mencionado que, en términos de optimización, es importante maximizar la respuesta. Así, en la **figura 3** se observa que existe una tendencia proporcional del incremento de P-PO₄ conforme aumenta el tiempo de irradiación. Dicho incremento es mayor al operar el sistema con un nivel bajo de aproximadamente 48.94 mM. De igual manera, se observa que, con niveles de 60, 90 y 120 min es posible obtener eficiencias similares, siempre y cuando se opere con una dosis cercana a 48.94 mM. Así, la dosis del reactivo oxidante es el factor principal para el incremento de P-PO₄.

En la **figura 3** se indica que es posible incrementar los P-PO₄ del ARA desde un 70 ± 15 % con 60 min de irradiación hasta 130 ± 27 % con 120 min considerando sólo el tiempo de irradiación UV. Al tomar en cuenta sólo la dosis de H₂O₂, los mayores incrementos de P-PO₄ se obtienen con dosis de 48.94 mM y se alcanza hasta un 130 %. En contraste, los niveles de 65.26 mM y 81.58 mM permiten alcanzar eficiencias máximas de 50 ± 9.3 % y 45 ± 18 %, respectivamente.

Optimización de la remoción de materia orgánica

En términos generales, se encontró que con tiempos de irradiación UV de 60 y 120 min se obtienen mayores remociones de DQO. El ANOVA realizado indicó que la dosificación de H₂O₂ es el factor que tiene mayor influencia en el sistema UV/H₂O₂ para la remoción de DQO del ARA ($P = 0.0125$). En la **figura 4** se observa que existe mayor remoción de DQO conforme se incrementa la dosis de H₂O₂. Además, esta remoción se ve optimizada cuando se utilizan tiempos de 60-75 y 115-120 min de irradiación. Este resultado es sumamente conveniente en términos de dimensionamiento, operativos y de costos, ya que

se alcanzan las máximas eficiencias con las menores dosis de H₂O₂ y el menor tiempo de irradiación. Cabe mencionar que la materia orgánica disuelta inicial es representativa de ARA con contenido de plaguicidas tanto organoclorados como organofosforados, además de alta carga de nutrientes (Cedillo-Herrera et al. 2020).

En la misma **figura 4** se observa que para las tres dosis de H₂O₂ se alcanza entre el 85 y el 95 % de remoción sin diferencias significativas ($P > 0.05$) cuando se emplean 60 y 120 min de irradiación UV. No obstante, al emplear 90 min de irradiación UV y dosis de 81.6 mM, la remoción fue significativamente menor ($P < 0.05$), alcanzándose sólo el 40 ± 4.2 %. Esta diferencia puede relacionarse con que largos tiempos de irradiación UV implican un agotamiento de reactivo oxidante y la fotólisis pura da lugar a que compuestos con cloro, yodo y flúor se presenten como haluros que se caracterizan por generar altos resultados de DQO (APHA 2017). En efecto, se ha reportado ampliamente el contenido de compuestos con contenido de cloro y flúor en las aguas de riego o de uso público de Sinaloa (Peinado-Guevara et al. 2012, Estrada-Acosta et al. 2014, Alarcón-Herrera et al. 2020). Lo anterior sugiere que es posible obtener eficiencias de DQO superiores al 90 % utilizando entre 60 y 90 min de irradiación UV, con una dosis de 48.94 mM, la cual es la más baja de las evaluadas. Al respecto, es posible obtener hasta un 83 % de remoción de plaguicidas como el fensulfotión en muestras sintéticas utilizando dosis de 5 mM de H₂O₂ (Sunil-Paul et al. 2013). En términos de remoción, los resultados son menores a los obtenidos en este estudio, aunque con menor dosis de reactivo oxidante. De manera similar, se han reportado eficiencias de remoción para el malatión del 50 % (41.8 mg/L de concentración inicial) utilizando dosis de 65 mM de H₂O₂ y TRH de 90 min (Cedillo-Herrera et al. 2020).

Análisis de deseabilidad

En las secciones anteriores se identificaron el nivel y factor que influye de manera significativa sobre la eficiencia en el sistema UV/H₂O₂ considerando por separado las variables de interés N-NO₃, P-PO₄ y DQO. Para el desempeño del sistema UV/H₂O₂ es necesario considerar los resultados de manera conjunta. En este sentido, la **figura 5** corresponde a la función de deseabilidad realizada para todas las corridas experimentales considerando las tres variables respuesta. Se observa que el factor dosis de H₂O₂ presenta las diferencias significativas para maximizar las eficiencias del sistema UV/H₂O₂. Así, se encontró que las condiciones óptimas del sistema

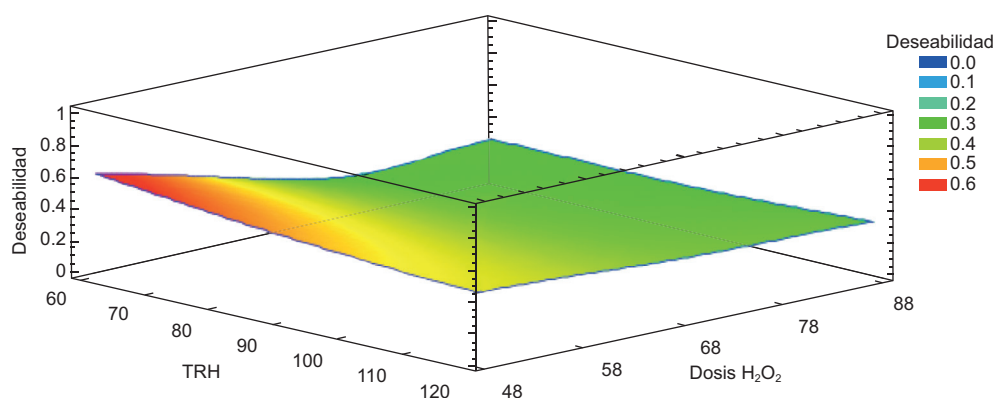


Fig. 5. Gráfico de deseabilidad entre la remoción de DQO e incrementos de nitrógeno y fósforo en el sistema UV/H₂O₂.

son dosis de H₂O₂ de 48.94 a 58 mM y tiempos de irradiación UV de 60 a 70 min. Con esta combinación es posible obtener de manera conjunta incrementos del 200 ± 29 % de N-NO₃ y 100 ± 7 % de P-PO₄, así como eficiencias de remoción de DQO del 99 ± 5 %.

Transformaciones de nitrógeno y fósforo en el sistema UV/H₂O₂

Los resultados de la sección anterior indican que los parámetros de operación óptimos para el tratamiento de ARA son 49 mM de H₂O₂ y 60 min de tiempo de irradiación UV. En la **figura 6** se muestran las transformaciones químicas del nitrógeno y fósforo durante el tratamiento empleando el sistema UV/H₂O₂ operado con 49 mM de H₂O₂.

La **figura 6a** muestra la conformación de nitrógeno total en cuanto a N-NO₃ y NTK. Se observa que a los 60 min de operación del sistema UV/H₂O₂, la proporción de N-NO₃ se incrementa súbitamente

del 18 al 85 % del nitrógeno total, lo cual puede interpretarse como una eficiencia de nitrificación del 85 % del sistema, que fue la máxima observada. En efecto, a mayores tiempos de irradiación UV, la proporción de N-NO₃ desciende a 75 y 79 % en 90 y 120 min, respectivamente. Se han reportado numerosos resultados sobre eficiencias de nitrificación similares o superiores cuando el tratamiento secundario considera adecuadas tasas de aireación, pero en dichos tratamientos se tratan aguas residuales municipales con materia orgánica biodegradable, por lo que el NTK proviene de residuos fisiológicos y proteínas (Torres-Bojorges et al. 2017). Sin embargo, el ARA utilizada en la presente investigación es sumamente tóxica para ser tratada por sistemas biológicos convencionales (Cedillo-Herrera et al. 2020).

En cuanto a eficiencias de nitrificación en POA, las conversiones de NTK a N-NO₃ son de hasta 42 % empleando dosis de 33 mM de H₂O₂ y TRH de 60 min

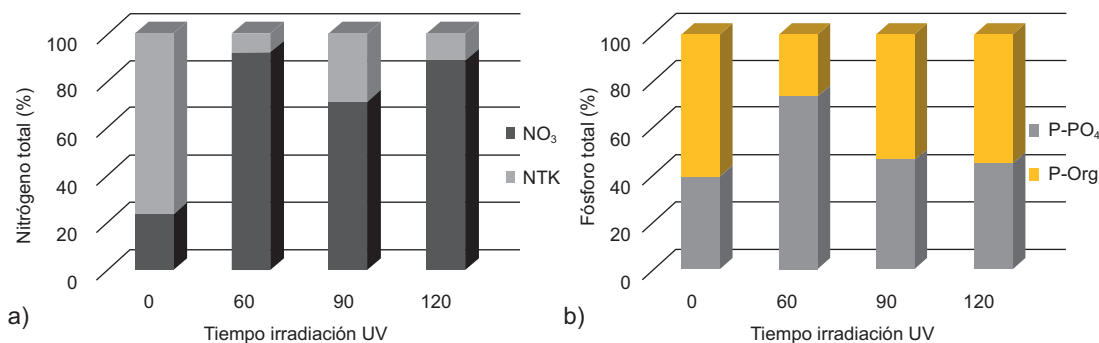


Fig. 6. Comportamiento de las especies orgánicas e inorgánicas de nitrógeno y fósforo durante el proceso UV/H₂O₂ con 49 mM de H₂O₂. (a) Proporción de nitratos y NTK y (b) proporción de fósforo orgánico e inorgánico. La presencia de NTK y P-org se relaciona con el contenido de plaguicidas.

(Flores-Granados et al. 2019, Espinosa-Rodríguez et al. 2020). A pesar de que los POA generan radicales con alto grado de oxidación (2.80 V para el $\bullet\text{OH}$) y que la nitrificación es un proceso que suele ser llevado a cabo por bacterias a niveles de oxidación de alrededor de 50 mV (Torres Bojorges et al. 2017), el ARA utilizada es sumamente compleja por su contenido de plaguicidas y fertilizantes. Esto significa que los radicales $\bullet\text{OH}$ no sólo son utilizados para la nitrificación, sino también son distribuidos para la oxidación de la materia orgánica, de los compuestos inorgánicos no metálicos y de los metales por su característica no selectiva (Gligorovski et al. 2015).

Además, los compuestos orgánicos presentes en el ARA son recalitrantes, por lo que las cinéticas de mineralización requieren mayores tiempos, alargando y/o reduciendo las tasas de nitrificación (Arellano-González et al. 2016, Ahmadi et al. 2019). En efecto, la degradación de compuestos recalitrantes en los POA genera subproductos que incluso pueden resultar en mayores valores de NTK (Oller et al. 2011). Este fenómeno ocurre por la mineralización de la parte orgánica, pero no de los enlaces carbono-nitrógeno que están más polarizados hacia el nitrógeno, lo cual confiere momentos dipolares (Merino et al. 2018). Esto podría explicar que el sistema UV/H₂O₂ sea más eficiente para la nitrificación a los 60 min que en tiempos mayores. La combinación de este tiempo con 49 mM de H₂O₂ evita la inhibición de los radicales $\bullet\text{OH}$, ya que cantidades excedentes de H₂O₂ también generan radicales $\bullet\text{OH}_2$, los cuales compiten con los $\bullet\text{OH}$ y, por ende, los inhiben. Así, la dosis óptima se traduce en un mayor nivel de oxidación del NTK, fósforo orgánico y DQO (Oller et al. 2011, Bhat y Gogate 2020).

Lo arriba descrito no es particular para el caso del nitrógeno, ya que en la **figura 6b** se observa un comportamiento muy similar para el caso de la distribución de las formas de fósforo en el ARA. La relación es más directa, porque la cantidad de fósforo total sólo se distribuye en fósforo orgánico y P-PO₄. Resultado de la optimización previa, la mayor proporción de P-PO₄ se obtiene a los 60 min, siendo cercana al 60 %, lo cual indica que alrededor del 40 % sigue siendo fósforo orgánico.

La proporción recuperada de P-PO₄ es menor que la de N-NO₃, posiblemente porque el contenido de moléculas recalitrantes fosfatadas es mayor, tal como reportan Leyva Morales et al. (2014), quienes cuantificaron malatión, clorpirifos, cipermetrina y dimetoato, paraquat y glifosato en el área de estudio. La diferencia en dichos contenidos no solamente se refiere a la cantidad inicial, sino que además considera

los subproductos. En efecto, estos plaguicidas organofosforados presentan una ruta de degradación bastante amplia por la cantidad de subproductos que van generando, los cuales además destacan en muchas ocasiones por ser más tóxicos.

Subproductos como maloxon, dicarboxilato de malatión, ditiofosfato de dimetilo, tiofosfato de dimetilo y tiofosfato de metilo, algunos de ellos ésteres fosfóricos y numerosos fosfanos se forman cuando uno o más átomos de hidrógeno son sustituidos por compuestos orgánicos como los alquilos o arilos, que precisamente se generan durante los procesos de oxidación avanzada (Cedillo-Herrera et al. 2020). Todo esto se refleja en que, a pesar de la optimización del POA, la proporción de fósforo orgánico sigue constituyendo el 30 % del fósforo total; no obstante, es importante notar que en el ARA sin tratamiento era de alrededor del 60 % (**Fig. 6b**) y que el ARA utilizada contiene, también altos valores de nitrógeno y DQO.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La implementación y optimización de un sistema UV/H₂O₂ a través de la MSR permitió la recuperación de nutrientes de las ARA. Los incrementos de nitratos y fosfatos en un 200 y 100 %, respectivamente, aunados a la remoción del 95 % de materia orgánica, sugieren que los nutrientes fueron convertidos a formas inocuas para los suelos. Estas características plantean un potencial reúso de las ARA tratadas para irrigación de cultivos. En este sentido, resulta necesario comprobar los resultados con técnicas analíticas como el carbono orgánico total para establecer el grado de mineralización e incluso de cromatografía de gases acoplada a masas para elucidar la producción de subproductos durante la remoción de materia orgánica.

Se recomienda realizar la investigación a escala piloto para el estudio de factibilidad económica e incorporar el seguimiento de los plaguicidas y sus subproductos durante la operación del sistema de oxidación avanzada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento del CONACyT obtenido a través del proyecto "Problemas nacionales 5020". Se agradece ampliamente al Distrito de Riego 010 "El Grande" por todas las facilidades y acompañamiento durante el trabajo de campo realizado.

REFERENCIAS

- Ahmadi M., Jaafarzadeh-Haghighifard N., Darvishi-Cheshmeh S. R., Tobeishi, M. y Jorfi S. (2019). Treatment of a saline petrochemical wastewater containing recalcitrant organics using electro-Fenton process: persulfate and ultrasonic intensification. *Desalin. Water Treat.* 169, 241-250. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24682>
- Alarcón-Herrera M.T., Martín-Alarcón D.A., Gutiérrez M., Reynoso-Cuevas L., Martín-Domínguez A., Olmos-Márquez M. A. y Bundschuh J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Sci. Total. Environ.* 698, 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- APHA (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd ed. American Public Health Association, Washington DC, 1325 pp.
- Arellano-Aguilar O., Betancourt-Lozano M., Aguilar-Zárate G. y Ponce de León-Hill C. (2017). Agrochemical loading in drains and rivers and its connection with pollution in coastal lagoons of the Mexican Pacific. *Environ. Monit. Assess.* 189, 270. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5981-8>
- Arellano-González M.Á., González I. y Texier A.C. (2016). Mineralization of 2-chlorophenol by sequential electrochemical reductive dechlorination and biological processes. *J. Hazard. Mater.* 314, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.048>
- Bhat A.P. y Gogate P.R. (2020). Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides. *J. Hazard. Mater.* 403, 123657. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123657>
- Cedillo-Herrera C.I.G., Roé-Sosa A., Pat-Espadas A.M., Ramírez K., Rochín-Medina J. y Amabilis-Sosa L. E. (2020). Efficient malathion removal in constructed wetlands coupled to UV/H₂O₂ pretreatment. *Appl. Sci.* 10, 5306. <https://doi.org/10.3390/app10155306>
- Chen Y., Wen X., Wang B. y Nie P. (2017). Agricultural pollution and regulation: How to subsidize agriculture? *J. Clean Prod.* 164, 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.216>
- Cole J.C., Smith M.W., Penn C.J., Cheary B.S. y Conaghan K.J. (2016). Nitrogen, phosphorus, calcium, and magnesium applied individually or as a slow release or controlled release fertilizer increase growth and yield and affect macronutrient and micronutrient concentration and content of field-grown tomato plants. *Sci. Hortic.* 211, 420-430. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.09.028>
- Dupas R., Delmas M., Dorioz J.M., Garnier J., Moatar F. y Gascuel-Oudou C. (2015). Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk. *Ecol. Indic.* 48, 396-407. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.007>
- Espinosa-Rodríguez M.Á., Delgado-Delgado R. e Hidalgo-Millán A. (2020). Evaluación de un proceso anóxico-aerobio-reactor biológico de membrana con alto contenido de nitrógeno. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 36, 303-320. <https://doi.org/10.20937/RICA.53111>
- Estrada-Acosta M., Jiménez M., Chaidez C., León-Félix J. y Castro-del Campo N. (2014). Irrigation water quality and the benefits of implementing good agricultural practices during tomato (*Lycopersicon esculentum*) production. *Environ. Monit. Assess.* 186, 4323-4330. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3701-1>
- Flores-Granados M.G., Cuevas-Rodríguez G. y González-Sánchez G. (2019). Comparación de un biorreactor con membranas sumergidas con un sistema convencional de lodos activados para el tratamiento de aguas residuales. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 35, 57-64. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.esp03.07>
- García-Hernández J., Leyva-Morales J.B., Martínez-Rodríguez I.E., Hernández Ochoa M.I., Aldana Madrid M.L., Rojas García A.E. y Perera Ríos J.H. (2018). Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 34, 29-60. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.esp01.03>
- Gligorovski S., Strekowski R., Barbat S. y Vione D. (2015). Environmental Implications of hydroxyl radicals (\bullet OH). *Chem. Rev.* 115, 13051-13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- Ibrahim K.E.A. y Şolpan D. (2020). Removal of carbaryl pesticide in aqueous solution by UV and UV/hydrogen peroxide processes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1-15. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1767091>
- INEGI (2019). Encuesta mensual de la industria manufacturera (EMIM). Instituto Nacional de Estadística y Geografía [en línea]. <https://www.inegi.org.mx/programas/emim/2013/>
- Kukurina O., Elemesova Z. y Syskina A. (2014). Mineralization of organophosphorous pesticides by electro-generated oxidants. *Procedia. Chem.* 10, 209-216. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.036>
- Kumar-Maurya P., Malik D.S., Kumar-Yadav K., Gupta N. y Kumar S. (2019). Haematological and histological changes in fish *Heteropneustes fossilis* exposed to pesticides from industrial wastewater. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 25, 1251-1278. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1482736>
- Leyva-Morales J.B., García-de la Parra L.M., Bastidas-Bastidas P.D.J., Astorga-Rodríguez J. E., Bejarano-Trujillo J., Cruz-Hernández A., Martínez-Rodríguez

- I.E. y Betancourt-Lozano M. (2014). Uso de plaguicidas en un valle agrícola tecnificado en el noroeste de México. *Rev. Int. Contam. Ambient* 30 (3), 247-261.
- Leyva-Morales J.B., Valdez-Torres J.B., Bastidas-Bastidas P.D.J., Angulo-Escalante M.Á., Sarmiento-Sánchez J.I., Barraza-Lobo A.L., Olmeda-Rubio C. y Cháidez-Quiroz C. (2017). Monitoring of pesticides residues in northwestern Mexico rivers. *Acta Univ.* 27, 45-54. <https://doi.org/10.15174/au.2017.1203>
- Mendivil-García K., Amabilis-Sosa L.E., Rodríguez-Mata A.E., Rangel-Peraza J.G., González-Huitrón V. y Cedillo-Herrera C.I.G. (2020). Assessment of intensive agriculture on water quality in the Culiacan River basin, Sinaloa, Mexico. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 28636-28648. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08653-z>
- Mendoza-Pérez C., Ramírez-Ayala, C., Flores-Magdaleno H., Sifuentes-Ibarra E. y Macías-Cervantes J. (2018). Uso del programa Irrimodel para la programación de riego por goteo en el cultivo de maíz (*Zea mays* L.). *Agroproductividad* 11, 49-55.
- Merino M.A.O., Conforme M.C.M., Conforme M.V.M., Valencia A.R.O., Alava A.F.B. y Quimis D.H.C. (2018). Elementos básicos de química orgánica y su relación con la biosfera. 1a ed. Área de Innovación y Desarrollo, México, 116 pp.
- Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E. y Hübner U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review. *Water Res.* 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Moeder M., Carranza-Díaz O., López-Angulo G., Vega-Aviña R., Chávez-Durán F.A., Jomaa S. y Delgado-Vargas F. (2017). Potential of vegetated ditches to manage organic pollutants derived from agricultural runoff and domestic sewage: A case study in Sinaloa (Mexico). *Sci. Total. Environ.* 598, 1106-1115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.149>
- Mondal B., Adak A. y Datta P. (2019). Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H₂O₂ process optimization using response surface methodology. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 375, 237-243. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.030>
- Moreira F.C., Vilar V.J.P., Ferreira A.C.C., Dos-Santos F.R.A., Dezotti M., Sousa M.A., Gonçalves C., Boaventura R.A.R. y Alpendurada M.F. (2012). Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. *Chem. Eng. J.* 209, 429-441. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.009>
- Navarro-Frómata A.E., Herrera-López H. y Castro-Bravo C. (2020). Irrigation water challenges: A study case in the state of Puebla, Mexico. En: *Water availability and management in Mexico* (Otazo-Sánchez E.M., Navarro-Frómata A.E. y Singh V.P., Eds.). Springer, Suiza, 249-265. https://doi.org/10.1007/978-3-030-24962-5_12
- Oller I., Malato S. y Sánchez-Pérez J.A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141-4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Ortiz-Marín A.D., Amabilis-Sosa L.E., Bandala E.R., Guillén-Garcés R.A., Treviño-Quintanilla L.G., Roé-Sosa A. y Moeller-Chávez G.E. (2020). Using sequentially coupled UV/H₂O₂-biologic systems to treat industrial wastewater with high carbon and nitrogen contents. *Process. Saf. Environ. Prot.* 137, 192-199. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.020>
- Peinado-Guevara H., Green-Ruiz C., Herrera-Barrientos J., Escolero-Fuentes O., Delgado-Rodríguez O., Belmonte-Jiménez S.I. y de Guevara M.L. (2012). Relación entre concentración de cloruros y conductividad eléctrica en aguas subterráneas y su estimación a partir de sondeos eléctricos verticales (SEV) en Guasave, Sinaloa, México. *Cienc. Investig. Agrar.* 39, 229-239. <https://doi.org/10.4067/S0718-16202012000100020>
- Rodríguez-Mata A.E., Amabilis-Sosa L.E., Roé-Sosa A., Barrera-Andrade J.M., Rangel-Peraza J.G. y Salinas-Juárez M.G. (2019). Quantification of recalcitrant organic compounds during their removal test by a novel and economical method based on chemical oxygen demand analysis. *Korean J. Chem. Eng.* 36, 423-432. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0203-9>
- Roé-Sosa A., Rangel-Peraza J.G., Rodríguez-Mata A.E., Pat-Espadas A., Bustos-Terrones Y., Díaz-Peña I., Vu C.M. y Amabilis-Sosa L.E. (2019). Emulating natural wetlands oxygen conditions for the removal of N and P in agricultural wastewaters. *J. Environ. Manage.* 236, 351-357. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.114>
- SEMARNAT (2022). Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021. Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas residuales en cuerpos receptores propiedad de la Nación. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, México, 11 de marzo de 2022.
- Shah N.S., He X., Khan H.M., Khan J.A., O'Shea K.E., Boccelli D.L. y Dionysiou D.D. (2013). Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 263, 584-592. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.019>
- Sindelar H.R., Lloyd J., Brown M.T. y Boyer T.H. (2016). Transformation of dissolved organic phosphorus to phosphate using UV/H₂O₂. *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 35, 680-691. <https://doi.org/10.1002/ep.12272>

- Smith D.R., King K.W., Johnson L., Francesconi W., Richards P., Baker D. y Sharpley A.N. (2015). Surface runoff and tile drainage transport of phosphorus in the midwestern United States. *J. Environ. Qual.* 44, 495-502. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.04.0176>
- Somathilake P., Dominic J.A., Achari G., Langford C.H. y Tay J.H. (2019). Influence of UV dose on the UV/H₂O₂ process for the degradation of carbamazepine in wastewater. *Environ. Technol.* 40, 3031-3039. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464065>
- Sunil-Paul M.M., Aravind U.K., Pramod G. y Aravindakumar C.T. (2013). Oxidative degradation of fensulfothion by hydroxyl radical in aqueous medium. *Chemosphere* 91, 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.033>
- Torres-Bojorges Á.X., Hernández-Razo N.A., Fausto-Urquieta A.A. y Zurita-Martínez F. (2017). Evaluación de tres sistemas de humedales híbridos a escala piloto para la remoción de nitrógeno. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 33, 37-47. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.01.03>
- US-EPA (2012). 2012 Guidelines for water reuse. United States Environmental Protection Agency, EUA, 606 pp.
- Zhou D., Liu M., Wang J., Dong S., Cui N. y Gao L. (2013). Granulation of activated sludge in a continuous flow airlift reactor by strong drag force. *Biotechnol. Bioprocess. Eng.* 18, 289-299. <https://doi.org/10.1007/s12257-012-0513-4>