

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**“DISEÑO Y OPERACIÓN DE UN SISTEMA FÍSICO,
ELECTROQUÍMICO, Y BIOLÓGICO PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
MUNICIPALES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

M. C. MONSERRAT BALLESTEROS BALBUENA

DIRIGIDA POR:

DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ

DRA. GABRIELA ROA MORALES

DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, ENERO 2020.

El presente trabajo de tesis se registró con la clave DCAAM-0518. El desarrollo de la investigación se llevó a cabo en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS-UAEM-UNAM).

Agradecimientos

Al CONACYT por otorgarme una beca para la realización de mis estudios de doctorado.

A las Doctoras Patricia Balderas Hernández y Gabriela Roa Morales por brindarme un espacio en su grupo de trabajo y por sus contribuciones.

Al Doctor Carlos Eduardo Barrera Díaz por animarme en el trabajo y por su disposición para ayudarme.

Al Dr. Bernardo A. Frontana Uribe por su asesoría, consejos y por su disponibilidad para apoyarme.

Al Dr. Marco Antonio Camacho López por sus aportaciones, guía y motivación, y también por el tiempo que brindó para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Cheikh Fall por todas sus enseñanzas y ayuda.

A Francisco Álvarez Pichardo por ayudarme a solucionar dudas y problemas durante la realización del trabajo.

A Ivette Montero por sus consejos, solidaridad y amistad.

Al Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor por su contribución en la caracterización por SEM.

Al Dr. Uvaldo Hernández Balderas por su apoyo con los análisis de Difracción de Rayos X.

A la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por su contribución para realizar el análisis elemental por combustión.

A la M. en C. Melina Tapia Tapia por su ayuda para la caracterización de muestras por Microscopía Confocal de Barrido Láser

A la L.I.A. María Citlalit Martínez Soto por su apoyo y asesoría.

Dedicatorias

A mi mamá, quien ha sido mi guía, alegría y motivación.

*A mis hermanos y papá por enseñarme la sencillez con la que debe verse la
vida.*

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO I	3
I. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Situación global del agua	4
1.2. El agua en México	5
1.3. Tratamiento de aguas residuales	6
<i>1.3.1. Tratamientos convencionales de aguas residuales</i>	8
<i>1.3.1.1. Tratamiento preliminar</i>	8
<i>1.3.1.2. Tratamiento primario</i>	8
<i>1.3.1.3. Tratamiento secundario</i>	9
<i>1.3.1.4. Tratamiento terciario</i>	10
1.4. Referencias	11
CAPÍTULO II	13
II. ANTECEDENTES	14
2.1. Electrocoagulación	14
<i>2.1.1. Fundamentos</i>	15
<i>2.1.2. Ánodos de sacrificio</i>	16
<i>2.1.2.1. Hierro</i>	16
<i>2.1.2.2. Aluminio</i>	16
<i>2.1.2.3. Otros metales</i>	16
<i>2.1.3. Remoción de contaminantes por electrocoagulación</i>	17
<i>2.1.3.1. Partículas coloidales</i>	17
<i>2.1.3.2. Compuestos orgánicos</i>	18
<i>2.1.4. Factores que afectan la electrocoagulación</i>	18
<i>2.1.4.1. Material del electrodo</i>	18
<i>2.1.4.2. Arreglo de electrodos</i>	18
<i>2.1.4.3. Efecto del pH</i>	20
<i>2.1.4.4. Densidad de corriente</i>	20
<i>2.1.4.5. Conductividad del agua</i>	20
2.1.5. Estado del arte	20
<i>2.1.5.1. Aguas residuales municipales</i>	20

2.1.5.2. Aguas residuales industriales.....	21
2.1.5.3. Agua para consumo.....	22
2.1.5.4. Ventajas y desventajas	23
2.2. Procesos de oxidación avanzada	23
2.2.1. Procesos químicos de oxidación avanzada.....	24
2.2.1.1. Proceso Fenton	24
2.2.1.2. Ozono	24
2.2.2. Procesos sonoquímicos.....	25
2.2.2.1. Sonólisis	25
2.2.3. Procesos electroquímicos	25
2.2.3.1. Oxidación anódica	25
2.2.4. Procesos fotoquímicos.....	26
2.2.4.1. Fotólisis UV/H ₂ O ₂	26
2.2.4.2. Fotólisis UV/O ₃	26
2.2.4.3. Foto-Fenton.....	27
2.2.4.4. Fotocatálisis heterogénea	27
2.3. Tratamiento de agua por fotocatalisis	28
2.3.1. Fundamentos.....	28
2.3.2. Factores que afectan el tratamiento por fotocatalisis	30
2.3.2.1. pH de la solución.....	30
2.3.2.2. Dosis del fotocatalizador	30
2.3.2.3. Longitud de onda.....	30
2.3.2.4. Adsorción	31
2.3.2.5. Transferencia de masa	31
2.3.2.6. Oxígeno	31
2.3.2.7. Efecto de la temperatura	32
2.3.3. Estado del arte	32
2.3.3.1. TiO ₂	33
2.3.3.2. ZnO.....	34
2.3.3.3. Propiedades del ZnO.....	34
2.4. Tratamientos biológicos.....	37
2.5. Justificación del trabajo de investigación	39
2.6. Referencias.....	40

CAPÍTULO III	48
III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	49
3.1. Hipótesis	49
3.2. Objetivo general	49
3.1.1. Objetivos específicos	49
CAPÍTULO IV	50
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	51
4.1. Electrocoagulación	52
4.1.1. Muestras de agua residual municipal	52
4.1.2. Reactor de electrocoagulación	52
4.1.3. Métodos de análisis	53
4.1.4. Espectroscopía UV-Vis	53
4.1.4.1. Mediciones SUV_{254}	53
4.1.5. Especies de cobre en solución acuosa	53
4.1.6. Voltamperometría de pulso diferencial	53
4.1.7. Análisis de lodo	54
4.2. Fotocatálisis	54
4.2.1. Síntesis y caracterización del fotocatalizador	54
4.2.1.1. Síntesis de ZnO	54
4.2.1.2. Caracterización de ZnO	54
4.2.1.3. Actividad fotocatalítica	54
4.2.2. Tratamiento de agua residual por fotocatálisis	55
4.2.2.1. Determinación de color, turbiedad, pH y conductividad eléctrica	55
4.2.2.2. DQO y contenido de nitrógeno amoniacal	55
4.3. Fitorremediación	55
4.3.1. Propagación de <i>M. aquaticum</i> por hidroponía	55
4.3.2. Prueba de tolerancia al agua residual municipal en <i>M. aquaticum</i>	56
4.3.3. Microscopía Confocal de Barrido Láser	56
4.3.4. Cuantificación de clorofila y carotenoides	56
4.4. Referencias	56
CAPÍTULO V	58
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
5.1. Electrocoagulación	59
5.1.1. Espectroscopía UV-Visible	59

5.1.2. <i>Color y turbidez</i>	62
5.1.3. <i>pH</i>	63
5.1.4. <i>DQO</i>	64
5.1.5. <i>Cuantificación de cobre</i>	66
5.1.6. <i>Caracterización de lodo</i>	67
5.2. <i>Fotocatálisis</i>	70
5.2.1. <i>Caracterización de lámina galvanizada</i>	70
5.2.2. <i>DRX de láminas de ZnO</i>	71
5.2.3. <i>Espectroscopía Raman de láminas de ZnO</i>	73
5.2.4. <i>Microscopía Electrónica de Barrido de láminas de ZnO</i>	75
5.2.5. <i>Actividad fotocatalítica del ZnO</i>	76
5.3. <i>Tratamiento de aguas residuales con ZnO</i>	79
5.3.1. <i>Ensayo de fotocátalisis con agua tratada por EC</i>	79
5.3.2. <i>Tratamiento de agua residual cruda con ZnO y radiación UV</i>	81
5.3.3. <i>Tratamiento de agua residual cruda con ZnO y radiación solar</i>	82
5.3.3.1. <i>DQO y turbidez</i>	82
5.3.3.2. <i>Nitrógeno Total y Nitrógeno Amoniacal</i>	83
5.4. <i>Fitorremediación</i>	85
5.4.1. <i>Tolerancia de <i>M. aquaticum</i> al agua residual</i>	85
5.4.1.1. <i>Medición de biomasa</i>	85
5.4.1.2. <i>Análisis de clorofilas y carotenoides</i>	86
5.5. <i>Referencias</i>	89
CAPÍTULO VI	93
6.1. <i>Conclusiones</i>	94
6.1.1. <i>Electrocoagulación</i>	94
6.1.2. <i>Fotocatálisis</i>	94
6.1.3. <i>Fitorremediación</i>	95
6.2. <i>Perspectivas</i>	96

RESUMEN

En la presente investigación se establecieron tres tratamientos: electrocoagulación, fotocátalisis y fitorremediación, para la eliminación de contaminantes en aguas residuales municipales. El primer tratamiento evaluado fue la electrocoagulación con electrodos de cobre. En esta fase se observó una reducción de la Demanda Química de Oxígeno del 45%, el color y turbidez se eliminaron en 56% y 50%, respectivamente. Posteriormente, se llevó a cabo el tratamiento fotocatalítico, para ello se preparó el fotocatalizador por medio de la oxidación térmica de láminas de zinc. Esta técnica de síntesis permitió controlar las características morfológicas del ZnO, asimismo, se facilitó la preparación de fotocatalizadores de dimensiones mayores a las que se han producido por otros métodos. Se demostró la actividad fotocatalítica del ZnO durante el tratamiento de aguas residuales municipales. La fotocátalisis logró reducir el 30% de DQO bajo radiación UV (360 nm) durante 3 h. En cuanto a la fitorremediación con *Myriophyllum. aquaticum*, se encontró que las plantas establecidas en el agua residual exhibieron un desarrollo mejor que las plantas con agua potable. La concentración de clorofila *a*, clorofila *b* y carotenoides incrementó en 83%, 85% y 52%, respectivamente, en comparación con el control. Además, se determinó un contenido de nitrógeno y carbono más alto en las plantas cultivadas en el agua contaminada. Los resultados mostraron que las plantas utilizan compuestos presentes en el agua residual como fuente de nutrientes para su desarrollo.

ABSTRACT

In this research, three treatments were established: electrocoagulation, photocatalysis and phytoremediation, for the removal of pollutants in municipal wastewater. The first treatment was electrocoagulation with copper electrodes. In this phase a reduction of the Chemical Oxygen Demand (COD) of 45% was observed, the color and turbidity were eliminated in 56% and 50%, respectively. Subsequently, the photocatalytic treatment was carried out. The photocatalyst was prepared by thermal oxidation of galvanized sheets. This technique allowed to control the morphological characteristics of ZnO, in addition, the preparation of photocatalysts with dimensions larger than those reported by other methods was facilitated. The photocatalytic activity of ZnO was demonstrated during municipal wastewater treatment. Photocatalysis managed to reduce 30% COD under UV radiation (360 nm) for 3 h. Regarding phytoremediation, it was found that *Myriophyllum. aquaticum* plants established in the wastewater exhibited a better development than the plants with drinking water. The concentration of chlorophyll a, chlorophyll b and carotenoids increased by 83%, 85% and 52%, respectively, compared to the control. In addition, a higher nitrogen and carbon content was determined in plants grown in polluted water. The results showed that plants use compounds present in wastewater as a source of nutrients for their development.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Situación global del agua

El agua representa el 70% de la superficie del planeta. No obstante, los recursos de agua dulce son muy limitados. Se estima que solo el 3% es agua dulce, y más de dos tercios de este recurso se ubican en los casquetes polares, glaciares y permafrost. De la porción restante la mayoría es agua subterránea, el agua superficial es alrededor del 1.2 % del agua dulce de la Tierra [1, 2]. Las Naciones Unidas informan que 660 millones de personas carecen de acceso al agua potable, 1.800 millones utilizan agua contaminada por ser la fuente disponible, y 2.400 millones no cuentan con recursos para el saneamiento [3]. Estos datos advierten que existirá una fuerte presión por suministrar agua a la población en los próximos años. El agua consumida se destina a actividades agrícolas, uso industrial y municipal, lo que constituye el 59%, 23%, y 18%, respectivamente [1]. Como resultado de estas actividades, la disponibilidad para consumo se ve reducida. Debido a la necesidad de satisfacer la demanda, la población se está concientizando acerca del reusó del agua.

La reutilización se ha practicado desde el antiguo Egipto, donde se usaban aguas residuales para riego [4]. Sin embargo, la idea de emplear aguas residuales para otros procesos se sitúa en la década de 1940, cuando se usaron aguas domésticas en la industria del acero en Estados Unidos [5]. El reuso se practica sobre todo en regiones con escasez de agua, como Medio Oriente, Australia o el suroeste de los EE. UU. También en regiones con restricción para la descarga de efluentes, como Florida, áreas costeras de Francia e Italia, y países densamente poblados como el Reino Unido y Alemania [6]. Bixio *et al.* realizaron un informe de los países que realizan recuperación de aguas residuales municipales [7]. Se menciona a Japón con más de 1800 proyectos, Estados Unidos con 800, la UE con 200 y Australia con 450, mientras que, en el Mediterráneo y Medio Oriente, se observaron cerca de 100. En América Latina se reportan solo 50 proyectos, lo que demuestra la falta de atención a la recuperación de aguas residuales. En México, únicamente se trata el 13% del volumen de aguas residuales, el resto es vertido a cuerpos de agua sin ningún tratamiento.

1.2. El agua en México

En la parte central del territorio mexicano se sitúan las principales regiones urbanas, industriales y agrícolas, representando aproximadamente una cuarta parte de la economía de México [8, 9]. Para satisfacer la demanda de agua en la Zona Metropolitana del Valle de México se ha generado la sobreexplotación de acuíferos. En esta región, menos del 10% de las aguas residuales recibe tratamiento primario, por lo que la reutilización es mínima y está restringida a actividades como riego de agricultura periurbana y de paisajes urbanos [9]. En la Cuenca de México el agua renovable es de aproximadamente $1.5 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$. El autoabastecimiento ocupa alrededor de $0.4 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$ y el sector de distribución de agua extrae $2.3 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$ [10]. Es evidente que la extracción del recurso es mayor que el volumen de recarga. Al año se generan alrededor de 1.9 km^3 de aguas residuales, dependiendo de la variabilidad de la precipitación. La capacidad de las plantas de tratamiento (principalmente tratamiento primario) es de $0.5 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$, sin embargo, se tratan solo $0.2 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$ [9]. Esto es indicador de un funcionamiento ineficiente, como resultado de diseños inadecuados y mala gestión en relación con los aspectos financieros, aunado a que pocos sectores sociales están dispuestos a cubrir el costo del tratamiento. Lo más preocupante es que esta situación se reporta en todo el país.

El río Lerma ubicado en la región central de México, es uno de los ríos más contaminados del país [2]. Una de las causas que ha contribuido a la problemática de contaminación, se debe a la falta de una gestión adecuada. La degradación del río se relaciona con diferentes factores socioeconómicos entre estos, la alta población y densidad de viviendas; alta concentración de industrias de fabricación, la agricultura intensiva y el saneamiento inadecuado [13]. Esto ha conducido a la desaparición de la flora y fauna, además de efectos graves en la salud del hombre [11-13]. Los problemas de gastroenteritis y de la piel se han considerado como efectos de la contaminación del agua. La diarrea y la gastroenteritis son comunes, y han afectado especialmente a niños menores, quienes son los más vulnerables [13].

1.3. Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales pueden definirse como una combinación de residuos líquidos o transportados por el agua, los cuales son eliminados de residencias, instituciones y establecimientos comerciales e industriales, junto con aguas subterráneas, superficiales y pluviales [14].

Este tipo de aguas tienen una composición muy variada. En general, contienen una elevada carga de desechos que demandan oxígeno, agentes patógenos, materiales orgánicos, nutrientes que estimulan el crecimiento de las plantas, productos químicos inorgánicos, minerales y sedimentos [14]. Además, pueden contener compuestos tóxicos como plaguicidas, productos farmacéuticos, metales, entre otros [15].

En general, se considera que la composición de los residuos sólidos de aguas residuales es la siguiente [16]:

- Materia orgánica 50%, mineral 50%
- Materia sedimentable 20%, no sedimentable 80%
- Materia sedimentable orgánica 67%, mineral 33%
- Materia no sedimentable orgánica 50%, mineral 50%

El tratamiento de aguas residuales inició a finales de 1800 (Tabla 1), como consecuencia de las enfermedades asociadas a la contaminación de cuerpos de agua.

Tabla 1. Desarrollo del tratamiento de aguas residuales. Adaptado de Rojas [16].

Fecha	Desarrollo
A. C.	Irrigación con aguas residuales - Atenas
1550	Uso de aguas residuales en agricultura - Alemania
1700	Uso de aguas residuales en agricultura - Reino Unido
1762	Precipitación química de aguas residuales - Reino Unido
1860	Dispositivo de Mouras. Tratamiento anaerobio de sólidos de aguas residuales
1865	Experimentos sobre microbiología de digestión de lodos - Reino Unido
1868	Investigaciones sobre filtración intermitente de aguas residuales - Reino Unido
1870	Filtración de aguas residuales con arenas- Reino Unido
1876	Primeras fosas sépticas - USA
1882	Experimentos sobre aeración de alcantarillas - Reino Unido
1884	Introducción de las rejillas de desbaste - USA
1887	Estación experimental de Lawrence para el estudio del agua y aguas residuales- USA
1887	Primera planta de precipitación química - USA
1889	Filtración en lechos de contacto - Massachusetts, USA
1891	Digestión de lodos - Alemania
1895	Recolección de metano de fosas sépticas y su empleo en alumbrado - Reino Unido
1898	Molinete hidráulico para filtros percoladores - Reino Unido
1904	Empleo de desarenadores - USA
1904	Fosa séptica Travis de dos pisos - Reino Unido
1904	Tanque Imhoff - Alemania
1906	Cloración de aguas residuales - USA
1908	Ley de Chick - USA
1911	Aplicación de tanques Imhoff - USA
1911	Digestión separada de lodos - USA
1914	Tratamiento de aguas residuales por lodos activados - Reino Unido
1916	Primera planta municipal de lodos activados - USA
1925	Aeración por contacto - USA

1.3.1. Tratamientos convencionales de aguas residuales

Los tratamientos convencionales de aguas residuales se integran por procesos físicos, químicos y biológicos que se aplican para la eliminación de sólidos y materia orgánica principalmente. Se dividen en las siguientes categorías: tratamiento preliminar, primario, secundario y avanzado o terciario [14, 17].

1.3.1.1. Tratamiento preliminar

Su propósito es la eliminación de sólidos gruesos y otros materiales grandes. Los sólidos pueden ser madera, tela, papel, plásticos, basura, etc., además de materia fecal. También se eliminan sólidos inorgánicos pesados como arena, grava, metal y vidrio [14, 16]. Un ejemplo de tratamiento preliminar es el cribado.

Cribado: es la primera operación realizada en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Una criba es un dispositivo con aberturas, generalmente de tamaño uniforme, que se utiliza para retener los sólidos encontrados en el agua residual. De acuerdo con el tamaño de las aberturas pueden ser cribas gruesas, medianas y finas [18].

1.3.1.2. Tratamiento primario

Consiste en la eliminación de material sedimentable o flotante por medios físicos. El tratamiento puede remover también una fracción importante de la carga orgánica. La demanda bioquímica de oxígeno puede reducirse entre el 25-50%, los sólidos suspendidos totales se eliminan en 50-70% y las grasas y aceites 65%. Sin embargo, los coloides y los componentes disueltos no se ven afectados [14, 16, 19]. A continuación, se citan los tipos de tratamiento primario [16, 19]:

- Sedimentación
- Flotación
- Filtros gruesos
- Separación de aceites

1.3.1.3. Tratamiento secundario

Se basa en la reducción de los compuestos orgánicos presentes después del tratamiento primario. La eliminación ocurre a través de la degradación por microorganismos en un ambiente controlado [14]. Ramalho [19] menciona que los procesos biológicos usados para el tratamiento de aguas residuales son los siguientes:

- Lodos activos y sus modificaciones
- Aireación prolongada (oxidación total)
- Estabilización por contacto
- Lagunas (aireación, estabilización)
- Filtros biológicos (percoladores)
- Discos biológicos
- Tratamientos anaerobios

Los procesos de transformación de materia orgánica durante los tratamientos biológicos pueden ordenarse en las siguientes clases de acuerdo con Grady *et al.* [20]:

Eliminación de materia orgánica soluble: ocurre cuando los microorganismos la utilizan como fuente de alimento, incorporando parte del carbono en su biomasa, mientras que el resto del carbono es transformado a CO₂; posteriormente la biomasa se elimina por una separación líquido-sólido, dejando el agua residual libre de la materia orgánica original.

Estabilización de materia orgánica insoluble: el agua residual contiene cantidades apreciables de materia orgánica coloidal que no se eliminan por sedimentación. Cuando se realiza un proceso bioquímico, gran parte de la materia es atrapada en la biomasa.

Conversión de materia inorgánica soluble: en este proceso se lleva a cabo principalmente la eliminación de fósforo y nitrógeno. El fósforo se elimina a través de su absorción por bacterias. El nitrógeno (amoníaco) es convertido en una forma inocua por dos grupos de bacterias; en primer lugar, las bacterias nitrificantes hacen su oxidación a nitrato en un proceso llamado nitrificación, después las bacterias desnitrificantes convierten el nitrato a gas nitrógeno en un proceso llamado desnitrificación, finalmente el gas nitrógeno es incorporado a la atmósfera.

1.3.1.4. Tratamiento terciario

Tiene como objetivo complementar el tratamiento secundario para alcanzar mayor calidad en el efluente tratado. Su aplicación está orientada a la reutilización del agua para la recarga de acuíferos, uso recreacional, uso industrial, etc. [16]. Los contaminantes que pueden ser removidos son: sólidos en suspensión, materiales inorgánicos disueltos, compuestos orgánicos disueltos, bacterias, virus, huevos y quistes de parásitos. Entre las tecnologías empleadas se encuentran [19, 21, 22]:

- Filtración (lecho de arena, antracita, diatomeas)
- Precipitación y coagulación
- Adsorción (carbón activado)
- Intercambio iónico
- Ósmosis inversa
- Electrodialisis
- Cloración y ozonización
- Procesos electroquímicos
- Procesos de oxidación avanzada

1.4. Referencias

- [1] Khedun, C. P., Flores, R. S., Rughoonundun, H., & Kaiser, R. A. (2014). World water supply and use: challenges for the future.
- [2] Conagua (Comisión Nacional del Agua). (2014). Estadísticas del Agua en México 2014. Recuperado: junio, 2018.
<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM2014.pdf>
- [3] United Nations, 2017. Progress towards the Sustainable Development Goals. Report of the Secretary-General, Economic and Social Council. Recuperado: julio, 2019.
http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=E/2017/66&Lang=E
- [4] Van der Bruggen, B. (2010). The global water recycling situation. *Sustainability Science and Engineering*, 2, 41-62.
- [5] Levine, A. D., & Asano, T. (2002). Water reclamation, recycling and reuse in industry. *Water recycling and resource recovery in Industry*, 29-52.
- [6] Marsalek, J., Schaefer, K., Exall, K., Brannen, L., & Aidun, B. (2002). Water Reuse and Recycling. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Manitoba: CCME Linking Water Science to Policy Workshop Series (No. 3, p. 39). Report.
- [7] Bixio, D., Cikurel, H., Muston, M., Miska, V., Joksimovic, D., Schäfer, A. I. & Thoeve, C. (2005). Municipal wastewater reclamation: where do we stand? An overview of treatment technology and management practice. *Water Science and Technology: Water Supply*, 5(1), 77-85.
- [8] Sedeño-Díaz, J. E., López-López, E. (2007). Water Quality in the Río Lerma, Mexico: An Overview of the Last Quarter of the Twentieth Century. *Water Resources Management*, 21(10), 1797-1812.
- [9] López-Morales, C. A., & Rodríguez-Tapia, L. (2019). On the economic analysis of wastewater treatment and reuse for designing strategies for water sustainability: Lessons from the Mexico Valley Basin. *Resources, Conservation and Recycling*, 140, 1-12.
- [10] CONAGUA, 2013. Estadísticas De La Región Hidrológica XIII Valle De México. Semarnat, México D.F.
- [11] Boehm, S. B., Durán, J. J. M., Sánchez, R. M., & Torres, R. A. (2002). Los estudios del agua en la cuenca Lerma-Chapala-Santiago. Zamora, Mich.; Guadalajara, Jal. Colegio de Michoacán: Universidad de Guadalajara. ISBN: 970-27-0222-4.
- [12] Medina-Nava, M. (2003). Utilización del Índice de Integridad Biótica (IIB) para determinar áreas de conservación de peces en la cuenca Lerma- Chapala en Michoacán. Tesis de Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México. 86 p.

- [13] Arteaga, R. T. T. (2004). Effluent taxes for regulating water pollution from manufacturing firms in the Lerma River Basin, Mexico. Environment Department, University of York, Heslington, UK.
- [14] Sonune, A., & Ghate, R. (2004). Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55-63.
- [15] Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 35, 109–36.
- [16] Rojas, R. (2002). Sistemas de tratamiento de aguas residuales. *Gestion integral de Tratamiento de Aguas Residuales*, 1(1), 8-15.
- [17] Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la química ambiental*.(p. 725). México. Reverte Ediciones SA de CV.
- [18] Karia, G. L., & Christian, R. A. (2013). *Wastewater treatment: Concepts and design approach*. PHI Learning Pvt. Ltd.
- [19] Ramalho, R. S. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté.
- [20] Grady Jr, C. L., Daigger, G. T., Love, N. G., & Filipe, C. D. (2011). *Biological wastewater treatment*. CRC press.
- [21] Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., & Sanz García, J. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. *Informe de Vigilancia Tecnológica*, 63-94.
- [22] Watkinson, A. J., Murby, E. J., & Costanzo, S. D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water research*, 41(18), 4164-4176.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

II. ANTECEDENTES

La limitación de los recursos hídricos es uno de los desafíos más grandes del futuro. El crecimiento de la población, la industrialización y la deforestación, son algunos de los factores que ejercen mayor presión. A medida que la población continúe aumentando aceleradamente, el acceso al agua potable será cada vez más reducido. Este escenario está llevando a crear tecnologías que permitan el reciclaje de aguas residuales para consumo humano, lo que representa un reto enorme. Las tecnologías desarrolladas deberán ser robustas para poder tratar la diversidad de contaminantes contenidos en el agua. Además, tendrán que ser procesos más eficientes y de periodos más cortos para dar tratamiento a los volúmenes de agua contaminada que se generen cada día. Otro reto será establecer tratamientos rentables y amigables con el medio ambiente.

En este contexto, la electrocoagulación es una tecnología con un amplio campo de aplicación. Puede aplicarse para el tratamiento de varios contaminantes como metales pesados, compuestos orgánicos persistentes e incluso para la eliminación de patógenos [1]. Esta tecnología se ha usado para la remediación de aguas residuales industriales, aguas residuales municipales, aguas subterráneas y superficiales [2-5]. El proceso de la EC se caracteriza por su facilidad de operación, y por una baja producción de lodos que se debe a la generación *in situ* de los coagulantes.

2.1. Electrocoagulación

El tratamiento del agua por métodos electroquímicos se reportó por primera vez en Inglaterra en 1889 [6]. La electrocoagulación con electrodos de aluminio y hierro se patentó en los EE. UU. en 1909, y su aplicación a larga escala se hizo en 1946 en agua para consumo humano [7, 8].

La electrocoagulación (EC) es una tecnología donde se aplican procesos de coagulación, flotación y electroquímica para el tratamiento de aguas residuales [9]. El proceso de EC se basa en la producción electroquímica de iones metálicos que desestabilizan los contaminantes y conducen a su eliminación [10, 11].

2.1.1. Fundamentos

En un proceso de electrocoagulación, se lleva a cabo la electrodisolución de ánodos de sacrificio (generalmente hierro o aluminio) que liberan cationes metálicos para formar especies coagulantes (reacción 1). Mientras en el cátodo transcurre la electrólisis del agua (reacción 2) [12]. Durante la reacción, el lado positivo sufre reacciones anódicas, y en el lado negativo, se llevan a cabo las reacciones catódicas [10]. El reactor básico de EC está formado por una celda electrolítica, con un ánodo y un cátodo inmersos en la solución y conectados a una fuente de corriente directa (ver Fig. 1). Las siguientes reacciones tienen lugar durante la EC [10, 12]:

Ánodo:



Cátodo:

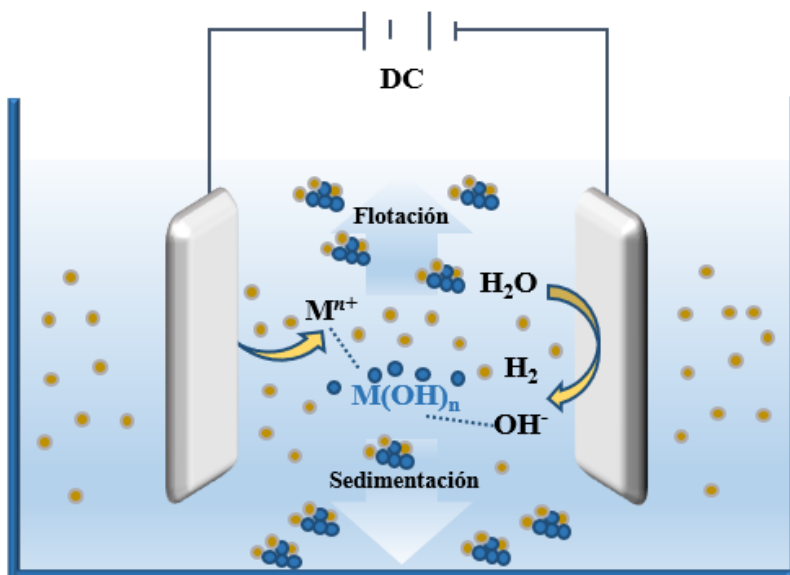


Figura 1. Reactor básico de electrocoagulación. Fuente: elaboración propia.

El mecanismo de electrocoagulación descrito por Liu y colaboradores [13] puede resumirse en los siguientes puntos:

- a. Compresión de la doble capa difusa alrededor de las especies contaminantes. Ocurre cuando los iones generados por la oxidación del ánodo de sacrificio interactúan con las especies presentes en el agua.
- b. Neutralización de la carga de las especies por los iones liberados durante la disolución electroquímica del ánodo de sacrificio. Estos iones reducen la repulsión electrostática de las inter-partículas provocando su coagulación.
- c. Formación de floculaciones, generadas como resultado de la coagulación. Crean una manta de lodo que atrapa y une las partículas coloidales que todavía permanecen en el medio acuoso.
- d. El agua es electrolizada en una reacción paralela, produciendo pequeñas burbujas de hidrógeno en el cátodo. Estas burbujas atraen las partículas floculadas y permiten que los contaminantes asciendan a la superficie.

2.1.2. Ánodos de sacrificio

2.1.2.1. Hierro

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos de hierro en medio acuoso pueden producir cationes ferrosos o férricos (reacciones 3 y 4). Estos cationes pueden formar diversas especies monoméricas y poliméricas cuyas proporciones dependen de la concentración de iones y del pH [12,14].



2.1.2.2. Aluminio

La oxidación anódica genera Al^{3+} (reacción 5). El aluminio también presenta un equilibrio complejo en medio acuoso con diferentes especies monoméricas y poliméricas [12, 13, 15].



2.1.2.3 Otros metales

Se ha reportado el uso de otros materiales como ánodos de sacrificio, entre estos el zinc, magnesio y cobre [14, 16]. Las reacciones anódicas de estos metales son las siguientes:



La cantidad de metal disuelto por oxidación anódica se puede calcular con la ley de Faraday dada por:

$$m = \frac{itM_w}{zF}$$

donde i es la corriente (A), t es el tiempo de reacción (s), M_w es el peso molecular (g mol^{-1}), F es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), z es el número de electrones involucrados en la reacción y m es la masa del ánodo disuelto (g).

2.1.3. Remoción de contaminantes por electrocoagulación

Los posibles mecanismos implicados en la remoción de contaminantes durante la electrocoagulación han sido descritos por varios investigadores [9, 12, 14, 15].

2.1.3.1. Partículas coloidales

Los coloides son partículas con tamaños que varían en un rango de 1 nm a 2 μm , y se integran por una mezcla de compuestos inorgánicos y orgánicos. Su eliminación se ve afectada tanto por el tamaño de las partículas, como por la presencia de cargas eléctricas en su superficie. Los coloides se mantienen estables en el agua residual debido a las cargas eléctricas negativas, lo que causa la repulsión entre partículas y evita que se agreguen para formar masas más grandes. La neutralización de la carga negativa se logra adicionando partículas de carga opuesta [9]. La eliminación de la materia coloidal se resume de la siguiente manera:

1. Compresión de la doble capa eléctrica: El grosor de la doble capa afecta la extensión de la repulsión entre partículas. A medida que disminuye el grosor, las fuerzas repulsivas también se reducen y las partículas pueden unirse y formar partículas más grandes. Para comprimir la doble capa eléctrica, se adicionan iones metálicos por oxidación del ánodo. La difusión de estos iones a través de la doble capa reduce el espesor y las fuerzas repulsivas [9,12].
2. Neutralización de carga: la adsorción de iones positivos en la superficie de partículas coloidales causa la neutralización de su carga superficial, de modo que se superan las

fuerzas repulsivas y dominan las fuerzas atractivas de Van der Waals. Finalmente, las partículas coloidales se acercan y coagulan [9].

3. Coagulación de barrido: los precipitados de hidróxidos metálicos atrapan las partículas coloidales que se encuentran en el agua. Este mecanismo depende del hidróxido de metal que se pueda formar, así como del pH de la solución [12].

2.1.3.2. Compuestos orgánicos

Los principales mecanismos de remoción de contaminantes orgánicos son: complejación, neutralización de la carga, atrapamiento, adsorción y/o la combinación de ellos [14, 15].

1. Complejación: el compuesto orgánico disuelto actúa como un ligando, coordinado al centro metálico por sus grupos funcionales [12, 14, 17].
2. Neutralización de carga: es uno de los mecanismos más comunes. Los cationes suministrados por la disolución del ánodo actúan como neutralizadores de la carga, favoreciendo la formación de agregados [12, 14].
3. Atrapamiento: consiste en la captura de moléculas orgánicas en el hidróxido metálico. Cuando los hidróxidos precipitan se forma una capa de lodo, esta capa eventualmente atrapa las moléculas durante la precipitación. El mecanismo se da con altas dosis de coagulante en solución [14].
4. Adsorción: el contaminante presenta interacciones fisicoquímicas que favorecen su adsorción en la superficie de la especie coagulante [14].

2.1.4. Factores que afectan la electrocoagulación

2.1.4.1. Material del electrodo

Este parámetro afecta el rendimiento, la eficiencia del proceso, el costo; además determina las reacciones que tendrán lugar. Se utilizan electrodos metálicos polivalentes, para aprovechar las propiedades de coagulación debido a su mayor compresión de la doble capa eléctrica [9, 14]. Los materiales más empleados son aluminio y hierro, ya que son los coagulantes aplicados en el tratamiento convencional de aguas residuales [18].

2.1.4.2. Arreglo de electrodos

La conexión de los electrodos en la celda EC afecta tanto la eficiencia de remoción como el consumo de energía. La disposición de electrodos puede ser monopolar en paralelo,

monopolar en serie, o bipolar en serie. Los arreglos de electrodos son esquematizados en la figura 2.

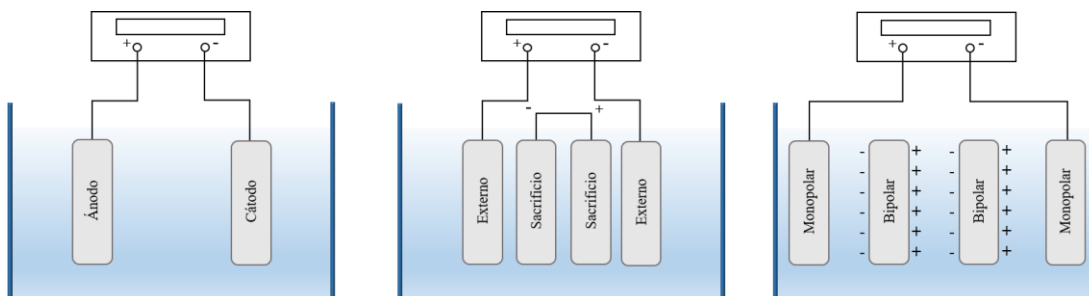


Figura 1. Configuración de electrodos. a) monopolar en paralelo; b) monopolar en serie; c) bipolar en serie. Fuente: elaboración propia.

- Configuración monopolar en paralelo: cada uno de los electrodos funciona como ánodo o cátodo dependiendo de su polaridad eléctrica. Los ánodos están conectados al suministro externo de corriente directa, usando la misma condición para los cátodos. En esta configuración, la corriente se divide entre los electrodos, lo que resulta en una diferencia de potencial menor [9, 10, 14].
- Configuración monopolar en serie: los dos electrodos más externos están conectados al circuito externo formando el ánodo y el cátodo. Cada par de electrodos internos están conectados entre sí, y no tienen interconexión con los electrodos externos [9].
- Configuración bipolar en serie: los dos electrodos externos están conectados a la fuente de alimentación eléctrica, mientras que los electrodos internos no están conectados de ninguna manera. Todos los electrodos, con excepción de los externos (monopolares), presentan una polaridad diferente en cada uno de los lados, dependiendo de la carga del electrodo que se encuentra enfrente. La disolución anódica tiene lugar en el lado positivo, y el lado negativo es propenso a reacciones catódicas [9, 14].

La elección de la configuración adecuada de los electrodos está determinada por la eficiencia de remoción y el costo del tratamiento. Estudios señalan la ventaja de usar un arreglo monopolar en paralelo en términos del consumo de energía [19, 20].

2.1.4.3. Efecto del pH

El pH de la solución juega un papel importante en la electrocoagulación. Influye sobre la conductividad de la solución, la disolución de los electrodos, la especiación de hidróxidos y el potencial zeta de las partículas coloidales [10]. El coagulante en solución presenta diferentes especies en equilibrio dependiendo del pH: especies iónicas metálicas, complejos de hidróxidos monoméricos y complejos de hidróxidos poliméricos [14].

2.1.4.4. Densidad de corriente

La densidad de corriente, que es la corriente por área de electrodo ($j = A/m^2$), determina la cantidad de iones metálicos liberados, la tasa de generación de gas, la electroflotación, etc. Además, influye fuertemente en la transferencia de masa en los electrodos. La selección del valor óptimo de densidad de corriente se relaciona con otros parámetros como el pH, la temperatura y el flujo de agua, asimismo implica la compensación de los costos operativos [9, 10].

2.1.4.5. Conductividad del agua

La eficiencia de la densidad de corriente es mayor al aumentar la conductividad electrolítica debido a la disminución de la resistencia óhmica del agua [12]. Por lo tanto, influye directamente en el consumo de energía, cuanto mayor es la conductividad, menor es el consumo de energía [9]. La conductividad de la solución se aumenta incrementando la concentración de electrolito, los más utilizados son NaCl, Na₂SO₄, BaCl₂, KCl y KI [10].

2.1.5. Estado del arte

2.1.5.1. Aguas residuales municipales

Illhan *et al.* [2] reportaron la disminución de DQO y sólidos suspendidos en 60 y 70%, respectivamente, en aguas residuales domésticas usando electrodos de hierro. El consumo eléctrico fue de 0.4 kW h m⁻³ para el agua con carga orgánica alta y 0.2 kW h m⁻³ para carga orgánica baja. La producción de lodos representó entre 1.5-2%. Rodrigo *et al.* [4] eliminaron el fósforo soluble y la DQO de aguas residuales urbanas usando un electrodo de diamante. El consumo de energía al final del proceso fue inferior a 4.5 kW h m⁻³. Sharma y Chopra [21], evaluaron la remoción de nitrato (NO₃⁻) y sulfato (SO₄²⁻) en un efluente de agua

municipal colectado después del tratamiento biológico. Las concentraciones de NO_3^- y SO_4^{2-} descendieron (63.21% y 79.98%, respectivamente) utilizando electrodos de aluminio con una densidad de corriente de 2.65 A/m^2 durante 40 minutos. También se ha demostrado la capacidad de la EC para el tratamiento de compuestos farmacéuticos en aguas residuales municipales. La aplicación de electrodos de aluminio (ánodo) y acero inoxidable (cátodo), consiguió la eliminación de los compuestos. Esto se debió a un proceso de adsorción al coagulante para el caso de la carbamazepina, mientras que el diclofenaco y amoxicilina se eliminaron por neutralización de carga y electro-flotación [22]. En otro estudio, emplearon celdas solares como fuente de energía para la electrocoagulación con electrodos de aluminio [23]. Los autores determinaron que las condiciones óptimas para el efluente de aguas municipales fueron 40 A/m^2 y 20 min de residencia hidráulica. Bajo estas condiciones la reducción de DQO fue de 92.01%, la turbidez y sólidos disueltos totales disminuyeron 93.97% y 49.78%, respectivamente.

2.1.5.2. Aguas residuales industriales

Espinoza-Quiñones *et al.* [24] emplearon electrodos de hierro (DC: 68 mA/cm^2) para la remediación de agua residual de una industria de curtiduría. La calidad del agua mejoró significativamente en cuanto a la turbidez, concentración de cromo, y sólidos volátiles totales. Bazrafshan y colaboradores [5] aplicaron la EC para un efluente de la industria láctea. Con el tratamiento lograron la disminución de DQO (98.84%), DBO_5 (97.95%) y SST (99.9%). Al Aji *et al.* [25] usaron la electrocoagulación con hierro para la eliminación de metales. La remoción de Cu, Ni y Zn fue del 96%, mientras que el Mn disminuyó en 72.6%.

Hossain *et al.* [26] utilizaron electrodos de hierro para el tratamiento de aguas textiles. Los resultados mostraron que la eliminación máxima de DQO ocurre a pH neutro, con un tiempo de residencia de 30 minutos y una DC de $85\text{-}95 \text{ A/m}^2$. Al-Shannag *et al.* [27] removieron Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} en aguas residuales de una industria metalúrgica. Para el tratamiento emplearon seis electrodos de acero al carbón en una configuración monopolar. Los resultados mostraron que más del 97% de los iones metálicos se eliminaron a una DC de 4 mA/cm^2 , pH de 9.56 y 45 minutos. Khorram y Fallah [28] trataron el efluente de una industria textil con electrodos de aluminio. Las condiciones aplicadas fueron pH de 5.5, densidad de corriente

de 15 mA/cm² y 23 minutos de tratamiento. El color y DQO, disminuyeron 97 y 40%, respectivamente, además se redujo la velocidad de sedimentación del lodo.

2.1.5.3. Agua para consumo

Ghosh *et al.* [29] investigaron la remoción de fluoruro en agua potable por medio de electrodos en un arreglo monopolar y bipolar. Se observó que la eliminación de fluoruro mejoró con la conexión bipolar, donde se obtuvo la concentración permitida (1 mg/L) después de 30 minutos a 625 A/m². Mohora y colaboradores [30] analizaron el desempeño de un reactor de electrocoagulación/flotación para la eliminación de materia orgánica y arsénico en aguas subterráneas. Las condiciones óptimas del proceso fueron pH= 5, velocidad de flujo= 4.3 L/h, distancia entre electrodos= 2.8 cm, densidad de corriente= 5.78 mA/cm². La eliminación de materia orgánica (λ_{254}) alcanzó un valor de 77%, y para el arsénico fue de 85%. Hashim *et al.* [31] establecieron un sistema de electrocoagulación basado en un reactor en columna con discos de aluminio para la eliminación de nitrato. Los resultados indicaron que el sistema redujo la concentración de nitratos de 100 a 15 mg/L¹ después de 55 minutos a un pH inicial de 7, un espacio entre electrodos de 5 mm y DC de 2 mA/cm². López-Guzmán y su grupo [32] propusieron un tratamiento para la extracción simultánea de fluoruro y arsénico en agua de pozo a través de electrocoagulación con hierro y aluminio. Las eficiencias de remoción fueron de 85.68% para fluoruro y cerca de 100% para arsénico.

2.1.5.4. Ventajas y desventajas

Tabla 2. Ventajas y desventajas de la electrocoagulación [12-14, 26].

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none">▪ Aplicación en aguas residuales y agua potable	<ul style="list-style-type: none">▪ Necesidad de mantenimiento
<ul style="list-style-type: none">▪ Combina procesos de oxidación, coagulación y precipitación, lo que disminuye el costo del tratamiento	<ul style="list-style-type: none">▪ Pasivación de electrodos, lo que disminuye la eficiencia del proceso
<ul style="list-style-type: none">▪ Requerimiento de pocos reactivos químicos	<ul style="list-style-type: none">▪ El agua debe tener alta conductividad, normalmente se requiere adicionar un electrolito
<ul style="list-style-type: none">▪ Riesgo reducido de contaminación secundaria	<ul style="list-style-type: none">▪ Reemplazo regular de los ánodos de sacrificio
<ul style="list-style-type: none">▪ Baja producción de lodos	<ul style="list-style-type: none">▪ En áreas donde la electricidad no es abundante el costo operativo puede elevarse
<ul style="list-style-type: none">▪ Facilita la eliminación de contaminantes por flotación	
<ul style="list-style-type: none">▪ Remoción de partículas coloidales▪ Eliminación de microorganismos	

Se han realizado varios estudios para superar las desventajas de la electrocoagulación. Para ello se han integrado procesos de oxidación avanzada (POAs) que se fundamentan en la generación *in situ* de especies químicas altamente oxidantes.

2.2. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se basan en la generación *in situ* de oxidantes fuertes para la degradación de compuestos orgánicos [34]. Los POAs se integran por varios métodos de generación de oxidantes que incluyen reacciones químicas, fotoquímicas, sonoquímicas y electroquímicas. Los oxidantes generados pueden ser radicales hidroxilo, que son la base de operación de la mayoría de los POAs, junto con otros radicales menos

reactivos como el sulfato o cloro [35]. El proceso de oxidación avanzada más antiguo es el método Fenton [36].

2.2.1. Procesos químicos de oxidación avanzada

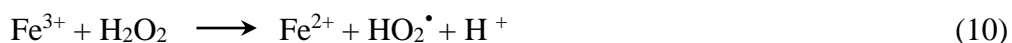
2.2.1.1. Proceso Fenton

A fines del siglo XIX, se describió un estudio sobre el uso de una mezcla de H_2O_2 y Fe^{2+} para la oxidación y destrucción del ácido tartárico. Esta mezcla fue llamada reactivo de Fenton [37]. La combinación de hierro ferroso (Fe^{2+}) y H_2O_2 en condiciones ácidas da como resultado la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ (reacción 9). El hierro actúa como un catalizador con una actividad máxima a pH 3 [35]. Para evitar la precipitación de hierro, el proceso se limita a condiciones ácidas (pH < 4). En estas condiciones, la reacción puede extenderse por el comportamiento del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, que regenera el Fe^{2+} en una reacción denominada Fenton-like (reacción 10) [36, 38]. El reactivo de Fenton se ha usado para degradar compuestos tóxicos (fenoles, herbicidas, etc.) en aguas residuales, incluso ha tenido aplicaciones a escala industrial [35, 38].

Fenton



Fenton-like



2.2.1.2. Ozono

El ozono es un oxidante muy selectivo y ataca principalmente grupos funcionales ricos en electrones, como dobles enlaces, aminas y anillos aromáticos [35]. Existen dos mecanismos de oxidación, el primero es a través del ataque electrofílico directo por ozono molecular, y el segundo, ataque indirecto, ocurre por la formación de radicales hidroxilo [39]. Los métodos para iniciar la oxidación incluyen la ozonización a pH elevado, peroxonación ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), y ozonización catalítica [36, 38, 39].

2.2.2. Procesos sonoquímicos

2.2.2.1. Sonólisis

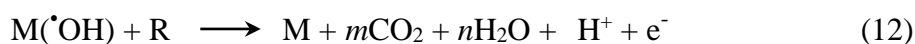
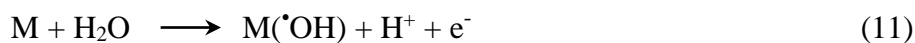
Las técnicas de oxidación sonoquímica implican el uso de ondas ultrasónicas para producir un ambiente oxidativo [39]. El proceso puede suceder a través de dos tipos de acciones, ya sea un mecanismo químico (indirecto) o físico (directo). En el mecanismo indirecto, generalmente realizado a alta frecuencia, las moléculas de agua y oxígeno molecular sufren fragmentación homolítica y producen radicales $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ y $\cdot\text{O}$. El mecanismo directo, llamado sonicación, implica la formación de burbujas de cavitación que crecen y luego colapsan, creando fuerzas de ruptura con presiones y temperaturas altas. En estas condiciones, se produce sonólisis de las moléculas de agua, que generan radicales muy reactivos [36, 39].

2.2.3. Procesos electroquímicos

2.2.3.1. Oxidación anódica

La electroquímica es una técnica basada en la transferencia de electrones, lo que representa una ventaja desde el punto de vista ambiental, ya que constituye una forma limpia y efectiva de producir radicales hidroxilo *in situ* ($\cdot\text{OH}$) [36, 39].

Durante la oxidación anódica, las moléculas de agua se oxidan en el ánodo, lo que conduce a la formación de radicales, mientras que en el cátodo se produce hidrógeno gaseoso y no interviene en la oxidación de los contaminantes [39]. El mecanismo de oxidación incluye la generación de radicales hidroxilo fisisorbidos al electrodo $\text{M}(\cdot\text{OH})$ por electrólisis del agua (reacción 11) y la oxidación de compuestos orgánicos (reacción 12) [39, 40]. Los electrodos utilizados comúnmente son PbO_2 , SnO_2 y diamante dopado con boro (BDD) [35, 39].



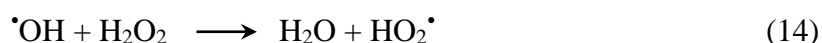
Donde M= ánodo; $\text{M}(\cdot\text{OH})$ = radicales adsorbidos en el ánodo; R= materia orgánica.

2.2.4. Procesos fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos son aquellos que integran el uso de radiación UV con oxidantes potentes y en algunos casos catalizadores. Estos tratamientos pueden degradar y/o destruir contaminantes mediante tres posibles reacciones, incluida la fotodescomposición (radiación UV), la oxidación por acción directa (O_3 y H_2O_2), y la oxidación por fotocátalisis (Fe^{3+} , TiO_2) [36].

2.2.4.1. Fotólisis UV/ H_2O_2

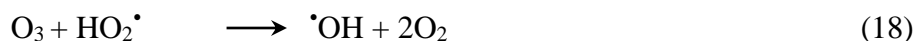
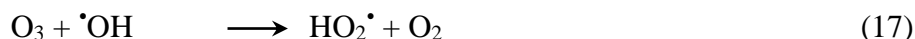
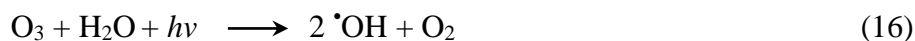
El H_2O_2 puede ser fotolizado por radiaciones UV de longitudes de onda de 200-300 nm. La fotólisis conduce a la escisión del enlace O-O del peróxido, con la sucesiva formación de radicales hidroxilo $\cdot OH$ (reacción 13), estos últimos también pueden contribuir a la descomposición de H_2O_2 por reacciones secundarias (reacciones 14 y 15) [35, 36, 39].



Este proceso se ha aplicado para descontaminar las aguas subterráneas y para eliminar contaminantes orgánicos, sin embargo, no se ha establecido para el tratamiento de aguas residuales porque el coeficiente de absorción molar (ϵ_{max}) del H_2O_2 es relativamente bajo en la región UV, en consecuencia, es necesario usar concentraciones altas para la oxidación de los contaminantes [35, 36].

2.2.4.2. Fotólisis UV/ O_3

El ozono reacciona con compuestos orgánicos ya sea directamente por ataque electrofílico o indirectamente por radicales $\cdot OH$. Se ha reportado que la reactividad del O_3 hacia compuestos orgánicos es lenta en comparación con la de los radicales [41]. En el proceso UV/ O_3 , la irradiación UV ($\lambda < 300$ nm) origina la escisión del ozono disuelto (reacción 16), seguido de una reacción rápida del oxígeno atómico con agua para formar H_2O_2 (reacciones 17 y 18). Posteriormente, el peróxido se descompone en $\cdot OH$ (reacción 19). Dado que el valor ϵ_{max} del O_3 es mucho mayor que el de H_2O_2 , el proceso de fotólisis del ozono puede ser más eficiente [35, 36, 39].



2.2.4.3. Foto-Fenton

La velocidad de degradación de los contaminantes en un proceso Fenton asistido por radiación de luz ultravioleta o visible, invariablemente conduce al aumento de la degradación [38, 39]. La radiación a una longitud de onda de 365 nm, causa la fotorreducción de Fe^{3+} para permitir la regeneración de Fe^{2+} (reacción 21), lo que ayuda a la producción de $\cdot\text{OH}$. La fotólisis del H_2O_2 (reacción 13) ocurre usando luz UV <285 nm, y esta reacción también genera radicales hidroxilo [36, 38, 39]. Además, la luz UV o visible puede inducir la fotodegradación de los compuestos, de sus subproductos, o de sus complejos con Fe (III) [39].



2.2.4.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis implica la irradiación de un fotocatalizador (óxidos metálicos semiconductores), que al ser excitado crea sitios donadores y aceptores de electrones, lo que permite la eliminación de contaminantes por reacciones de oxidación y reducción [36, 42]. Dentro de los semiconductores empleados se encuentran TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , CdS , GaP y ZnS , entre estos el más estudiado es el dióxido de titanio [43, 44]. La estructura electrónica de sus átomos, caracterizada por una banda de valencia llena, y una banda de conducción vacía, determina su función como sensibilizadores de los procesos redox inducidos por radiación [45].

2.3. Tratamiento de agua por fotocatalisis

2.3.1. Fundamentos

El tratamiento por fotocatalisis se inicia cuando fotones con suficiente energía inciden sobre la superficie del fotocatalizador. Si los fotones absorbidos tienen una energía igual o mayor que la banda prohibida (band gap) del semiconductor, los electrones de la banda de valencia son promovidos hacia la banda de conducción, dejando un electrón en la banda de conducción (e_{cb}^-) y un hueco positivo en la banda de valencia (h_{vb}^+) (reacción 22) [35, 36, 39, 44]. En la figura siguiente (fig. 3) puede observarse el proceso de fotocatalisis.

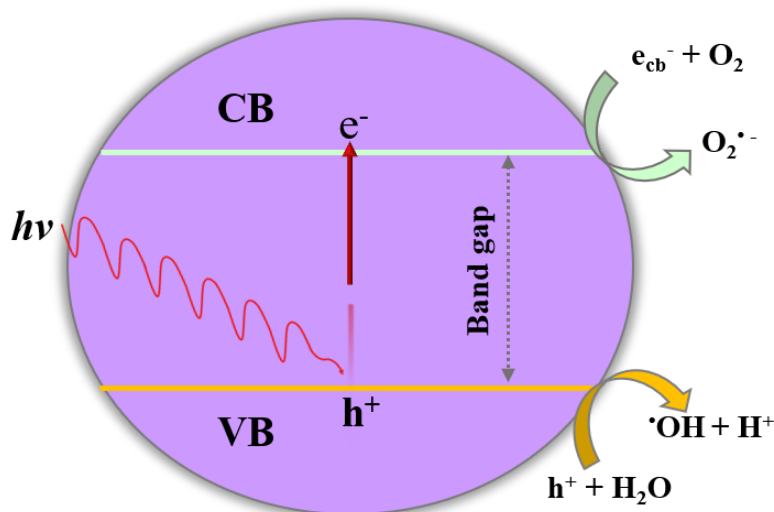
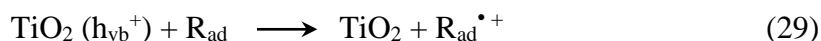


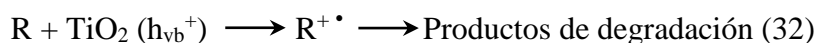
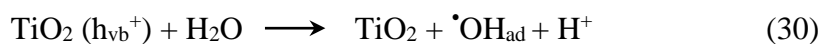
Figura 3. Mecanismo de fotocatalisis del semiconductor TiO_2 . Fuente: elaboración propia.

La degradación de los componentes del agua puede darse directamente en la superficie del semiconductor (por los huecos h_{vb}^+) o indirectamente a través de interacciones con los radicales $\cdot OH$. El potencial redox de los huecos es de 2.53 V versus el electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Bajo este potencial, los h_{vb}^+ pueden oxidar directamente los contaminantes adsorbidos, o indirectamente causar la oxidación de los grupos hidroxilo en la superficie del semiconductor para formar radicales $\cdot OH$ [36]. Los radicales $\cdot OH$ son especies muy reactivas, atacan la mayoría de las moléculas orgánicas con constantes de velocidad generalmente en el orden de 10^6 - 10^9 $M s^{-1}$. La baja selectividad que poseen es una ventaja para un oxidante utilizado en el tratamiento de aguas residuales [38].

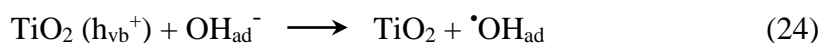
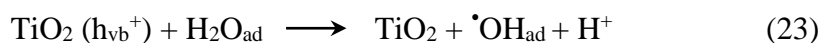
A continuación, se describe el mecanismo de degradación de compuestos orgánicos (R) realizado por los huecos en la superficie del semiconductor [38]:



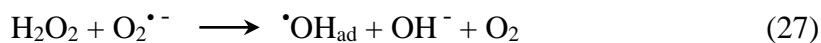
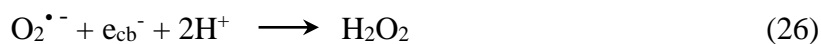
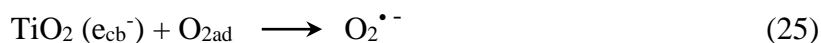
La oxidación indirecta mediada por $\cdot\text{OH}$ ocurre de acuerdo con las siguientes reacciones [46]:



Los huecos que alcanzan la superficie del fotocatalizador reaccionan con H_2O , o con grupos hidroxilo adsorbidos para formar radicales $\cdot\text{OH}$ (reacciones 23 y 24) [38, 39].



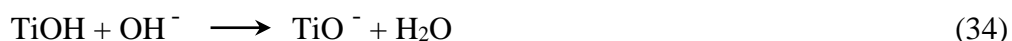
En sistemas aireados, el poder reductor de los electrones formados permite generar especies oxidativas como $\text{O}_2^{\bullet-}$ y H_2O_2 (reacciones 25-28) [39].



2.3.2. Factores que afectan el tratamiento por fotocatalisis

2.3.2.1. pH de la solución

El pH de la solución es decisivo para la disociación de los ácidos orgánicos y su grado de adsorción, por lo tanto, las velocidades de reacción se afectan directamente [47]. En un fotocatalizador como TiO_2 , el pH cambia las interacciones electrostáticas entre el TiO_2 y las moléculas que se van a degradar, en condiciones ácidas o alcalinas, la superficie puede protonarse o desprotonarse, respectivamente. Este óxido tiene punto de carga cero alrededor de 6.5, debido a esto, tendrá una carga positiva por debajo de pH 6.5 y una carga negativa por encima de este (reacciones 33, 34) [46, 47, 48]. Se ha señalado que el dióxido de titanio tiene mayor actividad oxidante a pH bajo, no obstante, se reporta que el exceso de H^+ puede disminuir la velocidad de reacción [48].



2.3.2.2. Dosis del fotocatalizador

Las velocidades de reacción y la degradación del contaminante están relacionadas con la concentración del fotocatalizador. Una mayor concentración amplía el número de sitios activos en la superficie del catalizador, lo que produce un mayor número de radicales hidroxilo [44, 48]. Sin embargo, un exceso puede volver turbia la solución, bloqueando la absorción de fotones, con la invariable disminución de la degradación [44, 46].

2.3.2.3. Longitud de onda

La longitud de onda irradiada se relaciona directamente con la velocidad de reacción y con la degradación de las moléculas. La energía necesaria para la activación del catalizador corresponde a la banda prohibida que presenta. Un factor que afecta la fotoactivación es la presencia de otras moléculas que absorben luz, lo que reduce la eficiencia de la fotocatalisis. Esto puede observarse en el tratamiento de aguas residuales que contienen material suspendido, ya que estas partículas dispersan una fracción de la energía irradiada [49]. Pese a que las moléculas experimentan reacciones fotoquímicas, generalmente no contribuyen a la reducción de la carga orgánica [38, 44].

2.3.2.4. Adsorción

Se ha determinado que la adsorción de las moléculas antes del inicio de la reacción fotocatalítica, conduce a un proceso de transferencia de electrones más eficiente [50]. La interacción entre la superficie del fotocatalizador y las moléculas adsorbidas está influenciada tanto por el adsorbente que se está degradando como por la superficie [47].

Las tasas de degradación se ven afectadas por las características morfológicas del semiconductor. Durante la eliminación de colorantes, las moléculas se unen fuertemente a la superficie del catalizador y bloquean los sitios activos. Esto conduce a la saturación y a una menor tasa de degradación. En el caso del TiO_2 , se reporta que el material nanoestructurado aumenta el área superficial, lo que resulta en una mayor degradación de las moléculas del colorante. Además, se ha relacionado la eficiencia catalítica del dióxido de titanio con su forma cristalina, siendo la fase anatasa la que tiene más actividad [48]. Con respecto al adsorbente, las propiedades importantes son: grupos funcionales, la orientación de las cargas, el tamaño de la molécula (compuestos orgánicos), el radio atómico (compuestos inorgánicos), la longitud de la cadena, las posibilidades de unión a los átomos de la superficie para formar enlaces covalentes, etc. [47].

2.3.2.5. Transferencia de masa

La dosis óptima del catalizador depende de la geometría del reactor. Los reactores que usan catalizadores inmovilizados tienen mayores limitaciones de transferencia de masa en comparación con los reactores de tipo suspensión. En un sistema de fotorreactor de suspensión bien mezclado, las limitaciones de transferencia de masa son despreciables. La formación de aglomerados puede ser una limitante, la transferencia dentro de estos se ve afectada por restricciones de penetración de la luz [47].

2.3.2.6. Oxígeno

El oxígeno molecular juega un papel indispensable en la fotocatalisis con TiO_2 , al mejorar la transferencia de electrones al O_2 , la cinética de reacción puede acelerarse. Además, el oxígeno genera especies activas como el $\text{O}_2^{\bullet -}$ y acelera la mineralización de sustancias orgánicas [47].

2.3.2.7. Efecto de la temperatura

La temperatura óptima generalmente está comprendida entre 20-80° C. Dado que la activación de los sistemas fotocatalíticos no requiere calentamiento, se puede operar a temperatura ambiente. En general, al aumentar la temperatura incrementa la recombinación de los portadores de carga y también el proceso de desorción de las especies adsorbidas, lo que resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica [44, 48, 46].

2.3.3. Estado del arte

La fotocatálisis constituye una opción para tratar contaminantes en el agua usando energía solar, a través de un proceso sostenible y factible económicamente. Desde 1973, se han realizado estudios para entender sus mecanismos y aplicación, no obstante, aún es una tecnología emergente para el tratamiento de aguas residuales [51, 52]. Los fotocatalizadores utilizados son materiales semiconductores, tales como TiO₂, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂, Fe₂O₃, V₂O₅, WO₃, entre otros [43, 44, 53]. Diversos estudios han reportado la degradación de una gran cantidad de contaminantes mediante la fotocatálisis.

Booshehri *et al.* [54] reportaron la desinfección de *Escherichia coli* usando luz visible ($\lambda > 420$ nm) y un catalizador de Ag/BiVO₄. Se observó que el depósito de nanopartículas de plata en la superficie de BiVO₄ mejoró la actividad fotocatalítica. La inhabilitación total de las células de la bacteria ocurrió en 3 h. Fakhri y Behrouz [55] investigaron la aplicación de nanopartículas de trióxido de tungsteno (WO₃) para la degradación de lidocaína con luz visible (lámpara de Xenón 300 W) y luz solar. Los resultados mostraron que con una hora de tratamiento y pH 6, la concentración de lidocaína descendió 95.48% irradiando con luz visible y 97.5% con radiación solar. Ghiyasiyan-Arani y colaboradores [56] sintetizaron un material nanoestructurado de vanadato de cobre, para determinar su actividad fotocatalítica usaron azul de metileno. La degradación del colorante bajo las mejores condiciones (radiación UV, 120 minutos, método de síntesis *ex situ*) fue de 88.46% aproximadamente.

Wen *et al.* [57] prepararon un compósito de disulfuro de molibdeno y nitruro de carbono grafitico ($\text{MoS}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$) para la eliminación de óxido nítrico. La actividad fotocatalítica del material se evaluó bajo irradiación con luz visible (> 400 nm). La tasa de remoción del nanocompósito alcanzó 51.67%. Lakhera *et al.* [58] hicieron la síntesis hidrotérmica de un óxido mixto, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$, para valorar la fotodegradación de naranja de metilo. Se encontró que el Cu_2O adicionado con 5% de Fe_2O_3 presentó la mayor actividad, con un incremento en la degradación de 30% respecto al Cu_2O , así mismo se observó una eliminación mayor usando el óxido mixto (95%) en comparación con el Fe_2O_3 .

2.3.3.1. TiO_2

Sajjad *et al.* [59] determinaron los parámetros operacionales para la remoción de Naranja Ácido 7 y Naranja de Metilo usando un nanocompósito de $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$. La mayor remoción se obtuvo con 1.0 g L^{-1} de catalizador, y un pH óptimo de 4 para Naranja Ácido 7, mientras que para Naranja de Metilo se estableció un pH 3. Nakano *et al.* [60] evaluaron la capacidad del TiO_2 para eliminar bacterias y virus resistentes a fármacos. Las bacterias gram positivas (*Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* y *Streptococcus pneumoniae*) se inactivaron rápidamente, mientras que las bacterias gram negativas (*Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*) se fueron eliminando gradualmente. En cuanto a la actividad sobre los virus, se encontró que el virus de la influenza fue inactivado significativamente, sin embargo, el calicivirus felino presentó cierta resistencia. Shang *et al.* [61] reportaron la degradación de naranja de metilo con TiO_2 sensibilizado con pigmentos comerciales (Pigmento Amarillo PY154 y Pigmento Rojo PR254). Después de irradiar con luz visible durante 195 minutos, la tasa de degradación alcanzó 89.2% y 50.9% con PY/TiO_2 y PR/TiO_2 respectivamente.

Salaeh y colaboradores [62], estudiaron un fotocatalizador compuesto por TiO_2 y una zeolita con intercambio de hierro para el tratamiento de diclofenaco. El material activado con radiación solar simulada logró degradar el fármaco. Cabrera-Reina *et al.* [63], usaron un fotorreactor con dióxido de titanio ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) para la eliminación de imipenem y meropenem bajo radiación solar. La eliminación de imipenem fue cerca del 75% después de 60 minutos, mientras que la concentración de meropenem se redujo 75% con 45 minutos de irradiación.

2.3.3.2. ZnO

Zhang *et al.* [64] evaluaron la actividad fotocatalítica de estructuras tipo nanorods de ZnO midiendo la degradación de una solución de azul de metileno bajo irradiación con una lámpara de sodio a alta presión (400 W, Philips, 400-650 nm). Se prepararon muestras del material a diferentes temperaturas 350, 400, 450 y 500°C. La muestra 350 fue la de mayor actividad, con 99.3% de degradación después de 80 minutos. En cuanto a las otras muestras, 400, 450 y 500, la degradación fue de 88.1%, 86.0% y 56.9%, respectivamente. Saravanan *et al.* [65] utilizaron ZnO y polianilina para elaborar un material con propiedades fotocatalíticas. El material se probó a través de la eliminación de dos colorantes, naranja de metilo y azul de metileno, bajo luz visible. La degradación total de los colorantes se alcanzó después de 180 minutos. Además, se determinó que el fotocatalizador tenía muy buena estabilidad y reutilización. Vaiano *et al.* [66] prepararon un fotocatalizador haciendo fotodeposición de plata en óxido de zinc comercial. La eficiencia del material se estudió por medio de la eliminación de fenol, las mejores condiciones para la degradación fueron 0.15 g/L de catalizador y 0.15 g/L de fenol. Posteriormente probaron el catalizador Ag/ZnO en agua potable contaminada con fenol, donde se eliminó la mayoría del contaminante después de 180 minutos de irradiación UV. Adeleke *et al.* [67] elaboraron un nanocompósito a través de la calcinación de ZnO y NiFe₂O₄. Se hicieron experimentos con luz UV (360 nm) y azul de metileno para probar la actividad del fotocatalizador. Los resultados indicaron que el nanocompósito tiene alta eficiencia de degradación, esto se atribuyó a la presencia de radicales $\cdot\text{OH}$ y huecos (h^+) fotoproducidos. Chauhan *et al.* [68] realizaron la eliminación de azul de metileno utilizando luz solar y un fotocatalizador producido a partir de nanoflores de ZnO y óxido de grafeno (ZnO/GO) sobre un sustrato de silicio. La eliminación del colorante fue 33% más rápida con el fotocatalizador compuesto (ZnO/GO) en comparación con el ZnO.

2.3.3.3. Propiedades del ZnO

Entre los materiales semiconductores que se han estudiado, el óxido de zinc está ganando mayor atención debido a sus propiedades eléctricas, ópticas, así como su aplicación en fotocatalisis.

El ZnO es un semiconductor que tiene un band gap de 3.37 eV. Su estructura se integra por planos alternados compuestos por iones O^{2-} y Zn^{2+} [69]. La red cristalina implica una hibridación sp^3 que forma cuatro orbitales equivalentes coordinados en geometría tetraédrica. Esta coordinación carece de un centro de simetría, lo que origina las propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas del óxido de zinc. Así mismo, la disposición de tetraedros determina la estructura del ZnO, y puede crear un arreglo cúbico de tipo blenda o hexagonal de tipo wurtzita [69, 70].

El óxido de zinc exhibe una amplia gama de morfologías que pueden ser aplicadas en la fotodegradación de compuestos. Se ha reportado que su actividad fotocatalítica está relacionada con la morfología, tamaño de partícula y propiedades de la superficie [71]. En este contexto, se han desarrollado varios métodos de síntesis (ver tabla 3) para modificar las características de este semiconductor, y debido a esto se han obtenido diversas morfologías como las que se muestran en la figura 4.

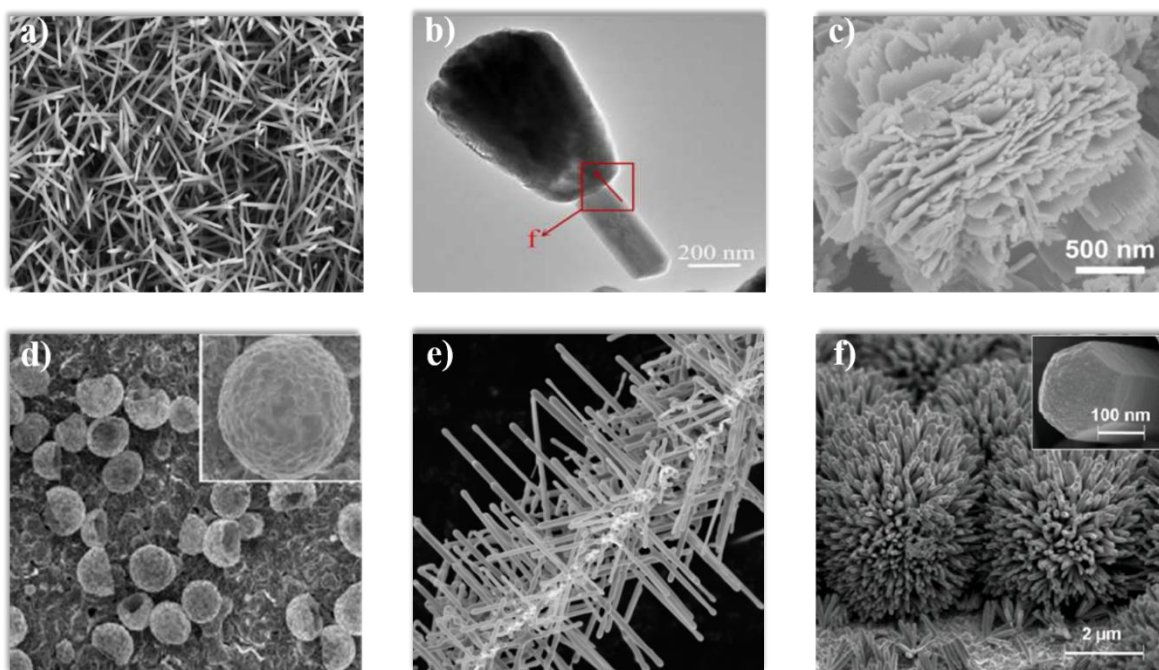


Figura 4. Imágenes SEM de las morfologías del ZnO. a) nanobarras; b) brocha; c) nanoflor; d) esfera; e) nanocables; f) erizos. Fuente: [69, 73, 74, 75, 76].

Tabla 3. Métodos de síntesis del óxido de zinc. Fuente: Ong *et al.* [72].

Método	Materiales	Morfología	Tamaño (nm)
Hidrotermal/ microondas	Nitrato de zinc hexahidratado, acetato de zinc dihidratado, hidrato de hidrazina, amoníaco.	Baja potencia: aguja Alta potencia: flor	50–150
Electroquímico	Electrodo de zinc, dihidrato de ácido oxálico, cloruro de potasio, hidroxido de sodio, ácido nítrico.	Estructuras esféricas y cilíndricas	Cilíndricas: 150–200 Esféricas: 50–100
Solvotermal	Acetilacetato de zinc monohidratado, trietanolamina etanol, 1-octanol.	Etanol + TEA: esférica Etanol: barra	Esférica: 20 Barra: 100
Sonoquímico	Nitrato de zinc hexahidratado, hidróxido de potasio, bromuro de cetiltrimetilamonio.	Escamas	200–400
Deposición química de vapor	Acetato de zinc dihidrato, etanol.	Nanobarra	Diámetro: 90 Longitud: 564
Coprecipitación	Nitrato de zinc tetrahidratado, hidróxido de amonio.	Cristal	20-40
Químico húmedo	Cloruro de zinc, hidróxido de sodio.	Nanodiscos	300-500
Microemulsión	Sal de sodio del ácido etilbenceno (EBS) , sal de sodio del ácido dodecilbenceno sulfónico (DBS), acetato de zinc dihidratado, xileno, hidrazina y etanol.	Nanobarras	EBS: 80 DBS: 300
Sol-gel	Acetato de zinc dihidratado, dihidrato de ácido oxálico, amoníaco, ácido clorhídrico, etanol absoluto.	Esféricas	20

2.4. Tratamientos biológicos

En los últimos años se han creado diferentes estrategias para poder solucionar los problemas de contaminación del agua, sin embargo, sigue siendo un desafío el desarrollo de tecnologías ecológicas. En este sentido, la fitorremediación puede ser una alternativa para la eliminación de contaminantes por medio de procesos sustentables y de bajo costo.

La fitorremediación utiliza plantas y sus microorganismos asociados a la rizósfera, para eliminar, transformar o contener sustancias tóxicas en el suelo, sedimentos, agua, incluso en la atmósfera [77]. La fitorremediación se divide en las siguientes áreas:

- Fitoextracción: es un proceso que implica la absorción del contaminante por las raíces de la planta, con la consiguiente acumulación en las partes aéreas [78].
- Rizofiltración: se basa en la capacidad de las raíces para absorber y secuestrar metales, contaminantes o exceso de nutrientes en los sustratos de crecimiento acuosos. Las plantas deben producir suficiente biomasa, para acumular y tolerar cantidades significativas de los contaminantes [79,80].
- Fitoestabilización: las plantas se utilizan para transformar las moléculas tóxicas del suelo a formas menos tóxicas sin ser extraídas del suelo [81, 82].
- Fitovolatilización: uso de plantas para absorber contaminantes y convertirlos en especies químicas volátiles menos tóxicas a través de la transpiración [83].
- Fitodegradación (fitotransformación): las plantas degradan contaminantes orgánicos mediante procesos metabólicos y utilizando asociaciones con microorganismos. Las enzimas que metabolizan los contaminantes pueden ser liberadas en la rizósfera, donde juegan un papel activo en la transformación de contaminantes [84].

Algunas de las especies vegetales que han sido utilizadas en la descontaminación de agua son: *Typha latifolia*, *Typha angustifolia*, *Phragmites communis*, *Scirpus lacustris*, *Juncus* sp., *Hydrilla verticillata*, *Eichhornia crassipes*, entre otras. Al respecto Souza *et al.* [85] usaron una planta acuática (*Myriophyllum aquaticum*) para mejorar la calidad de agua contaminada con materia orgánica. Después de 30 días, observaron que los valores de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5), Demanda Química de Oxígeno (DQO), nitrógeno y fósforo total, disminuyeron significativamente (75.4%, 67.4%, 88.3% y 93.5%, respectivamente).

Valipour y colaboradores [86], evaluaron la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua residual doméstica. Los resultados mostraron que el establecimiento de *Typha* sp. contribuyó a recuperar la calidad del agua disminuyendo los valores de DBO, nitrógeno y fósforo (88%, 73% y 48%, respectivamente), además de la eliminación del 67% en la concentración de cobre. Sin embargo, se observó afectación en el desarrollo de las plantas por efecto de la acumulación del metal. Ijaz *et al.* [87], trabajaron con un pasto (*Brachiaria mutica*) inoculado con tres bacterias endófitas (*Acinetobacter* sp., *Bacillus cereus* y *Bacillus licheniformis*) para el tratamiento de aguas residuales. Los resultados indicaron la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos por efecto de *B. mutica*, sin embargo, el tratamiento *B. mutica* inoculado con las cepas bacterianas fue el que mostró la mayor eliminación de contaminantes.

Harguinteguy *et al.* [88], observaron la acumulación de níquel, plomo y zinc en *Myriophyllum aquaticum* y *Egeria densa*. Las plantas fueron expuestas a los metales en dosis que incrementaron durante 7 días (Ni: 0.05–10 mg/L, Pb: 0.05–15 mg/L, Zn: 0.15–20 mg/L). Al determinar la concentración de metales en las plantas, encontraron que la especie que tuvo mayor acumulación fue *M. aquaticum*, presentando una mayor acumulación en las dosis más elevadas. Rehman y colaboradores [89], estudiaron la sinergia entre un consorcio bacteriano hidrocarbonoclasta (*Bacillus subtilis*, *Klebsiella* sp., *Acinetobacter junii*, y *Acinetobacter* sp.) y dos especies de plantas (*Brachiaria mutica* y *Phragmites australis*) para la remediación de aguas residuales de un yacimiento petrolero. Se observó que *Phragmites australis* y el consorcio aumentaron el crecimiento de las plantas y la degradación del petróleo. La calidad del agua después de la fitorremediación mejoró respecto al contenido de aceite (97%), DQO (93%) y DBO (97%).

2.5. Justificación del trabajo de investigación

El acelerado crecimiento población y la industrialización afectan severamente la disponibilidad y calidad de los recursos hídricos. Se cree que en los próximos años el acceso al agua será uno de los principales retos globales. Esta situación está conduciendo al desarrollo de tecnologías que logren el reciclaje de aguas residuales. Para poder eliminar la variedad de contaminantes presentes en aguas residuales, deberán establecerse tecnologías más robustas, con procesos más eficientes y rentables. Además, los procesos tendrán que responder a la necesidad de tratamientos más compatibles con el medio ambiente. En este sentido, la electrocoagulación (EC) se ha usado para el tratamiento de aguas residuales de composición variada. A pesar de que la EC ha mostrado eficiencia en la remoción de contaminantes, el proceso opera con una demanda de energía importante. Los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación *in situ* de oxidantes fuertes, y se han empleado para la eliminación de diversos contaminantes. Sus inconvenientes son los costos y las condiciones de operación durante el tratamiento. Una solución para estas limitantes es aprovechar las ventajas que ofrece cada una de estas tecnologías. Esto se puede lograr a través de la incorporación de procesos químicos, electroquímicos y biológicos durante el tratamiento de aguas residuales. En la presente investigación se planteó establecer un tratamiento sustentable para aguas residuales municipales. Para ello se aplicaron tres procesos: electrocoagulación, fotocátalisis y fitorremediación.

2.6. Referencias

- [1] Rajeshwar, K., & Ibanez, J. G. (1997). *Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement*. Elsevier.
- [2] Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., & Gonullu, M. T. (2008). Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 381-389.
- [3] Emamjomeh, M. M., & Sivakumar, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of environmental management*, 90(5), 1663-1679.
- [4] Rodrigo, M. A., Cañizares, P., Buitrón, C., & Sáez, C. (2010). Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta*, 55(27), 8160-8164.
- [5] Bazrafshan, E., Moein, H., Kord Mostafapour, F., & Nakhaie, S. (2012). Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [6] Comninellis, C., & Chen, G. (Eds.). (2010). *Electrochemistry for the Environment* (Vol. 2015). New York: Springer.
- [7] Bonilla, C. F. (1947). Possibilities of the electronic coagulator for water treatment. *Water sewage*, 85(21), 22-45.
- [8] Stuart, F. E. (1946). Electronic water purification progress report on the electronic coagulator—a new device which gives promise of unusually speedy and effective results. *Water sewage*, 84, 24-26.
- [9] Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of environmental management*, 186, 24-41.
- [10] Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental science and pollution research*, 21(4), 2397-2413.
- [11] Sillanpää, M., & Shestakova, M. (2017). *Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*. Butterworth-Heinemann.
- [12] Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1-21.
- [13] Liu, H., Zhao, X., & Qu, J. (2010). Electrocoagulation in water treatment. In *Electrochemistry for the Environment* (pp. 245-262). Springer, New York, NY.

- [14] Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299.
- [15] Moreno-Casillas, H. A., Cocke, D. L., Gomes, J. A., Morkovsky, P., Parga, J. R., & Peterson, E. (2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and purification Technology*, 56(2), 204-211.
- [16] Barrera-Díaz, C., Frontana-Uribe, B., & Bilyeu, B. (2014). Removal of organic pollutants in industrial wastewater with an integrated system of copper electrocoagulation and electrogenerated H₂O₂. *Chemosphere*, 105, 160-164.
- [17] Zhou, Q., Li, X., Lin, Y., Yang, C., Tang, W., Wu, S., Li, D., Lou, W. (2019). Effects of copper ions on removal of nutrients from swine wastewater and on release of dissolved organic matter in duckweed systems. *Water Research*, 158, 171-181.
- [18] Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168.
- [19] Kobya, M., Bayramoglu, M., & Eyvaz, M. (2007). Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2), 311-318.
- [20] Demirci, Y., Pekel, L. C., & Albaz, M. (2015). Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment. *International journal of electrochemical science*, 10(3), 2685-2693.
- [21] Sharma, A. K., & Chopra, A. K. (2017). Removal of nitrate and sulphate from biologically treated municipal wastewater by electrocoagulation. *Applied Water Science*, 7(3), 1239-1246.
- [22] Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., de Luna, M. D. G., Balakrishnan, M., & Ballesteros Jr, F. C. (2019). Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of hazardous materials*, 361, 367-373.
- [23] Nawarkar, C. J., & Salkar, V. D. (2019). Solar powered electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. *Fuel*, 237, 222-226.
- [24] Espinoza-Quiñones, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., da Silva Jr, F. G., Szymanski, N., Kroumov, A.D., & Trigueros, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chem Eng J*, 151, 59-65.

- [25] Al Aji, B., Yavuz, Y., & Koparal, A. S. (2012). Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, 86, 248-254.
- [26] Hossain, M., Mahmud, I., Parvez, S., & Cho, H. M. (2013). Impact of current density, operating time and pH of textile wastewater treatment by electrocoagulation process. *Environmental Engineering Research*, 18(3), 157-161.
- [27] Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., & Alkasrawi, M. (2015). Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, 749-756.
- [28] Khorram, A. G., & Fallah, N. (2018). Treatment of textile dyeing factory wastewater by electrocoagulation with low sludge settling time: Optimization of operating parameters by RSM. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 635-642.
- [29] Ghosh, D., Medhi, C. R., & Purkait, M. K. (2008). Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73(9), 1393-1400.
- [30] Mohora, E., Rončević, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Karlović, E., & Dalmacija, M. (2012). Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. *Journal of hazardous materials*, 235, 257-264.
- [31] Hashim, K. S., Shaw, A., Al Khaddar, R., Pedrola, M. O., & Phipps, D. (2017). Energy efficient electrocoagulation using a new flow column reactor to remove nitrate from drinking water—experimental, statistical, and economic approach. *Journal of environmental management*, 196, 224-233.
- [32] López-Guzmán, M., Alarcón-Herrera, M. T., Irigoyen-Campuzano, J. R., Torres-Castañón, L. A., & Reynoso-Cuevas, L. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation. *Science of the Total Environment*, 678, 181-187.
- [33] Bilińska, L., Blus, K., Gmurek, M., & Ledakowicz, S. (2019). Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal*, 358, 992–1001.
- [34] Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., & Tolman, C. A. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627-637.

- [35] Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—a critical review. *Water Research*, 139, 118-131.
- [36] Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641.
- [37] Fenton, H. J. H. (1894). LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910.
- [38] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- [39] Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(3), 251-325.
- [40] Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P. A., Rodrigo, M. A., & Cominellis, C. (2003). Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(3), D79-D83.
- [41] Garoma, T., & Gurol, M. D. (2004). Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O₃/UV process. *Environmental science & technology*, 38(19), 5246-5252.
- [42] Garcés Giraldo, L. F., Franco, M., Alejandro, E., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.
- [43] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
- [44] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [45] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [46] Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- [47] Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 398-406.

- [48] Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical engineering journal*, 151(1-3), 10-18.
- [49] Ollis, D. F. in: Tedder, D. W., Pohland, F. G. (Eds.), *Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, Chap. 2, ACS Symposium Series 518, Washington DC, 1993.
- [50] Tachikawa, T., Fujitsuka, M., & Majima, T. (2007). Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(14), 5259-5275.
- [51] Frank, S. N., & Bard, A. J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The journal of physical chemistry*, 81(15), 1484-1488.
- [52] Wetchakun, K., Wetchakun, N., & Sakulsermsuk, S. (2018). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- [53] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 135–175.
- [54] Booshehri, A. Y., Goh, S. C. K., Hong, J., Jiang, R., & Xu, R. (2014). Effect of depositing silver nanoparticles on BiVO₄ in enhancing visible light photocatalytic inactivation of bacteria in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(17), 6209-6217.
- [55] Fakhri, A., & Behrouz, S. (2015). Photocatalytic properties of tungsten trioxide (WO₃) nanoparticles for degradation of Lidocaine under visible and sunlight irradiation. *Solar Energy*, 112, 163–168.
- [56] Ghiyasiyan-Arani, M., Masjedi-Arani, M., & Salavati-Niasari, M. (2016). Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 4871–4878.
- [57] Wen, M. Q., Xiong, T., Zang, Z. G., Wei, W., Tang, X. S., & Dong, F. (2016). Synthesis of MoS₂/gC₃N₄ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity for the removal of nitric oxide (NO). *Optics express*, 24(10), 10205-10212.
- [58] Lakhera, S. K., Watts, A., Hafeez, H. Y., & Neppolian, B. (2018). Interparticle double charge transfer mechanism of heterojunction α -Fe₂O₃/Cu₂O mixed oxide catalysts and its visible light photocatalytic activity. *Catalysis Today*, 300, 58–70.

- [59] Sajjad, A. K. L., Shamaila, S., Tian, B., Chen, F., & Zhang, J. (2010). Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO_2 photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 781-791.
- [60] Nakano, R., Hara, M., Ishiguro, H., Yao, Y., Ochiai, T., Nakata, K., ... & Fujishima, A. (2013). Broad spectrum microbicidal activity of photocatalysis by TiO_2 . *Catalysts*, 3(1), 310-323.
- [61] Shang, X., Li, B., Zhang, T., Li, C., & Wang, X. (2013). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Commercial Organic Pigment Sensitized TiO_2 . *Procedia Environmental Sciences*, 18, 478-485.
- [62] Salaeh, S., Perisic, D. J., Biosic, M., Kusic, H., Babic, S., Stangar, U. L., ... & Bozic, A. L. (2016). Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO_2 -based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects. *Chemical Engineering Journal*, 304, 289-302.
- [63] Cabrera-Reina, A., Martínez-Piernas, A. B., Bertakis, Y., Xekoukoulotakis, N. P., Agüera, A., & Sánchez Pérez, J. A. (2019). TiO_2 photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. *Water Research*, 166, 115037.
- [64] Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., & Liu, R. (2014). Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Scientific reports*, 4, 4596.
- [65] Saravanan, R., Sacari, E., Gracia, F., Khan, M. M., Mosquera, E., & Gupta, V. K. (2016). Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1029–1033.
- [66] Vaiano, V., Matarangolo, M., Murcia, J. J., Rojas, H., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2018). Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 197–206.
- [67] Adeleke, J. T., Theivasanthi, T., Thiruppathi, M., Swaminathan, M., Akomolafe, T., & Alabi, A. B. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue by $ZnO/NiFe_2O_4$ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 455, 195–200.
- [68] Chauhan, P. S., Kant, R., Rai, A., Gupta, A., & Bhattacharya, S. (2019). Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89, 6–17.
- [69] Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25), R829.

- [70] Klingshirn, C. F., Waag, A., Hoffmann, A., & Geurts, J. (2010). Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications (Vol. 120). Springer Science & Business Media.
- [71] He, L., Tong, Z., Wang, Z., Chen, M., Huang, N., & Zhang, W. (2018). Effects of calcination temperature and heating rate on the photocatalytic properties of ZnO prepared by pyrolysis. *Journal of colloid and interface science*, 509, 448-456.
- [72] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.
- [73] Hu, C., Lu, L., Zhu, Y., Li, R., & Xing, Y. (2018). Morphological controlled preparation and photocatalytic activity of zinc oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 217, 182–191.
- [74] Qu, Y., Huang, R., Qi, W., Shi, M., Su, R., & He, Z. (2019). Controllable synthesis of ZnO nanoflowers with structure-dependent photocatalytic activity. *Catalysis Today*.
- [75] Shen, G., Bando, Y., & Lee, C. J. (2005). Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (21), 10578-10583.
- [76] Elias, J., Lévy-Clément, C., Bechelany, M., Michler, J., Wang, G. Y., Wang, Z., & Philippe, L. (2010). Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition. *Advanced Materials*, 22(14), 1607-1612.
- [77] Susarla, S., Medina, V. F., & McCutcheon, S. C. (2002). Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, 18(5), 647-658.
- [78] Bhargava, A., Carmona, F. F., Bhargava, M., & Srivastava, S. (2012). Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Journal of environmental management*, 105, 103-120.
- [79] Dimitroula, H., Syranidou, E., Manousaki, E., Nikolaidis, N. P., Karatzas, G. P., & Kalogerakis, N. (2015). Mitigation measures for chromium-VI contaminated groundwater—the role of endophytic bacteria in rhizofiltration. *Journal of hazardous materials*, 281, 114-120.
- [80] Yang, M., Jawitz, J. W., & Lee, M. (2015). Uranium and cesium accumulation in bean (*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*) and its potential for uranium rhizofiltration. *Journal of environmental radioactivity*, 140, 42-49.
- [81] Rajkumar, M., Ma, Y., & Freitas, H. (2013). Improvement of Ni phytostabilization by inoculation of Ni resistant *Bacillus megaterium* SR28C. *Journal of environmental management*, 128, 973-980.

- [82] Lee, S. H., Ji, W., Lee, W. S., Koo, N., Koh, I. H., Kim, M. S., & Park, J. S. (2014). Influence of amendments and aided phytostabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings. *Journal of environmental management*, 139, 15-21.
- [83] Limmer, M., & Burken, J. (2016). Phytovolatilization of organic contaminants. *Environmental science & technology*, 50(13), 6632-6643.
- [84] Al-Baldawi, I. A., Abdullah, S. R. S., Anuar, N., Suja, F., & Mushrifah, I. (2015). Phytodegradation of total petroleum hydrocarbon (TPH) in diesel-contaminated water using *Scirpus grossus*. *Ecological Engineering*, 74, 463-473.
- [85] Souza, F. A., Dziedzic, M., Cubas, S. A., & Maranhão, L. T. (2013). Restoration of polluted waters by phytoremediation using *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdc., Haloragaceae. *Journal of environmental management*, 120, 5-9.
- [86] Valipour, A., Hamnabard, N., Woo, K. S., & Ahn, Y. H. (2014). Performance of high-rate constructed phytoremediation process with attached growth for domestic wastewater treatment: effect of high TDS and Cu. *Journal of environmental management*, 145, 1-8.
- [87] Ijaz, A., Shabir, G., Khan, Q. M., & Afzal, M. (2015). Enhanced remediation of sewage effluent by endophyte-assisted floating treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 84, 58-66.
- [88] Harguinteguy, C. A., Pignata, M. L., & Fernández-Cirelli, A. (2015). Nickel, lead and zinc accumulation and performance in relation to their use in phytoremediation of macrophytes *Myriophyllum aquaticum* and *Egeria densa*. *Ecological engineering*, 82, 512-516.
- [89] Rehman, K., Imran, A., Amin, I., & Afzal, M. (2018). Inoculation with bacteria in floating treatment wetlands positively modulates the phytoremediation of oil field wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 349, 242–251.

CAPÍTULO III

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

La aplicación de un tratamiento para aguas residuales municipales que integre procesos electroquímicos, fotocatalíticos y biológicos, permitirá establecer un proceso que aproveche las ventajas de estas tecnologías haciendo más eficiente la eliminación de contaminantes.

3.2. Objetivo general

Realizar el tratamiento de aguas residuales municipales a través del diseño y operación de tres sistemas: electrocoagulación con electrodos de cobre, fotocátalisis con ZnO y fitorremediación con *M. aquaticum*.

3.1.1. Objetivos específicos

- Diseñar y construir los tres sistemas de tratamiento (electrocoagulación, fotocátalisis con ZnO y fitorremediación con *M. aquaticum*).
- Determinar los parámetros de operación de cada proceso (electrocoagulación, fotocátalisis y fitorremediación).
- Evaluar parámetros de calidad del agua residual (pH, conductividad, color, turbidez, DQO, contenido de carbono, contenido de nitrógeno) durante los tratamientos.
- Evaluar el estado fisiológico de las plantas de *M. aquaticum* establecidas en el agua residual mediante la cuantificación de pigmentos fotosintéticos (clorofila a, b, y carotenoides).
- Determinar la eficiencia de cada proceso (electrocoagulación, fotocátalisis y fitorremediación).

CAPÍTULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

La presente investigación se llevó a cabo en tres fases, en la primera fase se planteó llevar a cabo el tratamiento del agua residual a través de tres procesos. El primer proceso fue la electrocoagulación del agua residual municipal, seguida de la fotocatalisis del agua tratada por EC, y como último paso la fitorremediación (ver figura 5). En la fase 2, se evaluó la fotocatalisis del agua residual cruda. Finalmente se estableció la tercera fase, donde se hizo el ensayo de tolerancia al agua residual en las especies vegetales. Las muestras de agua residual municipal se colectaron en una planta tratadora de aguas residuales municipales, ubicada en Toluca, Estado de México. El agua residual se colectó a la salida del cribado. Se tomaron muestras compuestas de un volumen total de 20 L y se mantuvieron a 4° C para su posterior caracterización y uso en la experimentación.

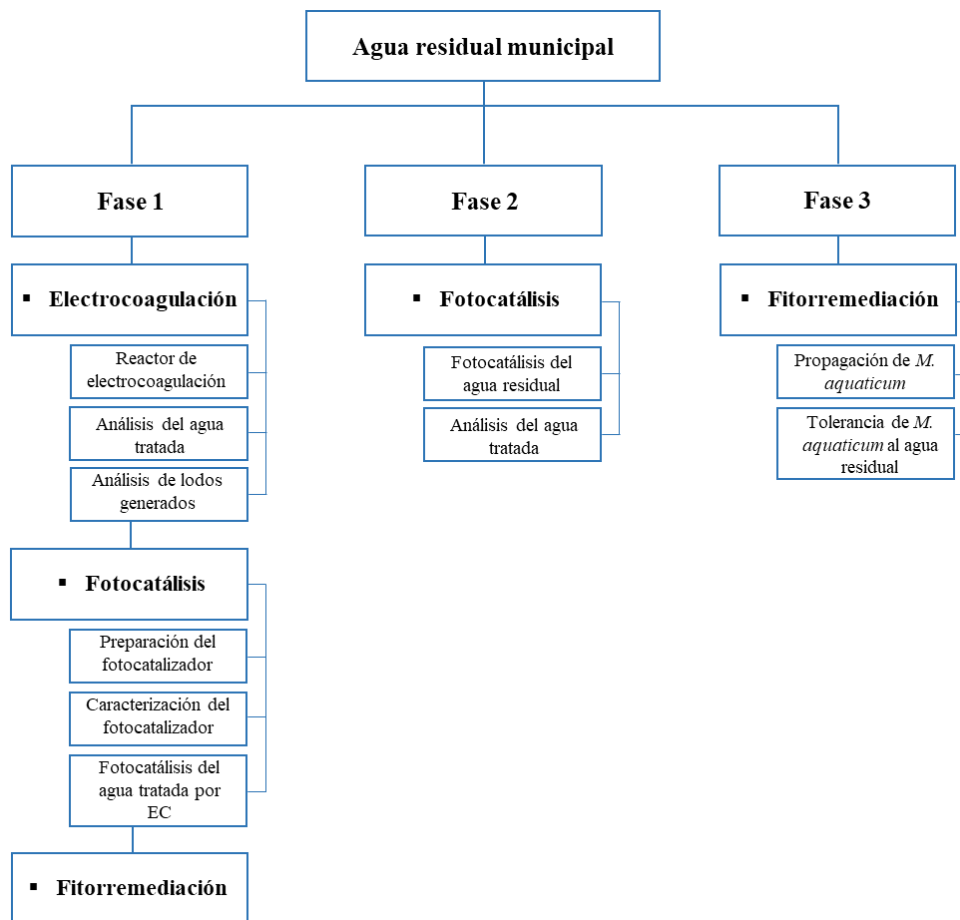


Figura 5. Descripción de las etapas de tratamiento del agua residual.

4.1. Electrocoagulación

4.1.1. Muestras de agua residual municipal

Las muestras de agua residual municipal se colectaron en la planta de tratamiento situada en el Estado de México, México. El agua residual se tomó del colector que se ubica después de las rejillas de desbaste. Se colectaron muestras de 10 L en recipientes de polietileno e inmediatamente se transportaron al laboratorio para mantenerse en refrigeración a 4°C para su posterior caracterización.

4.1.2. Reactor de electrocoagulación

El reactor de electrocoagulación fue una columna cilíndrica de acrílico con entrada de flujo ascendente (figura 6). Se usaron 2 electrodos de cobre (cada uno integrado por seis placas de 7.0 x 4.0 cm) en un arreglo monopolar en paralelo. La densidad de corriente aplicada fue de 11.9 mA/cm². El volumen de agua residual que se trató fue de 3 L. Se adicionó 0.01 M de Na₂SO₄ al agua para mejorar la conductividad. El tratamiento electroquímico se hizo con un tiempo de residencia hidráulica de 1 hora.

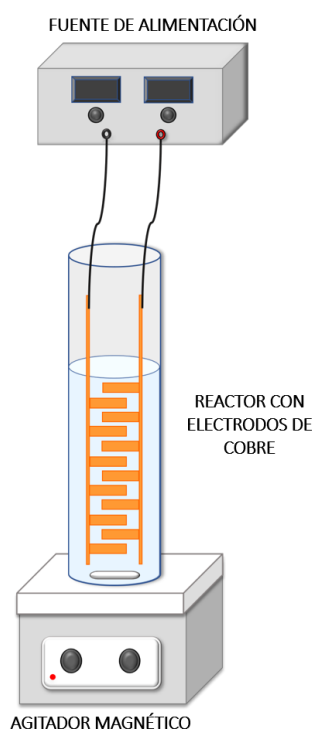


Figura 6. Esquema del reactor de electrocoagulación con electrodos de cobre.

4.1.3. Métodos de análisis

El monitoreo de la calidad del agua se hizo en muestras de agua residual cruda y agua tratada utilizando los métodos estándar para cada análisis [1]. Los parámetros evaluados fueron los siguientes: color, turbidez, pH, conductividad eléctrica. El análisis de DQO se hizo con un método que utiliza H_2O_2 como oxidante (en lugar de $\text{K}_2\text{Cr}_7\text{O}_2$) en presencia de Ag_2SO_4 como catalizador y HgSO_4 como inhibidor de haluros [2].

4.1.4. Espectroscopía UV-Vis

Se usó espectroscopía UV-Visible (UV-VIS Perkin-Elmer 25) para monitorear cambios durante la reacción a intervalos de tiempo establecidos. Los espectros se midieron dentro del intervalo de longitud de onda de 200-900 nm para cada muestra.

4.1.4.1. Mediciones SUVA_{254}

Para determinar la absorbancia específica a 254 nm (SUVA_{254}) se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-VIS Perkin-Elmer 25). El contenido de carbono orgánico se cuantificó usando el analizador Shimadzu de la serie TOC-L. La SUVA_{254} se calculó normalizando la absorbancia a 254 nm con la concentración del carbono orgánico disuelto y multiplicando el valor por 100 [3].

4.1.5. Especies de cobre en solución acuosa

Se utilizó el software “MEDUSA” para crear el diagrama de distribución de especies de cobre en solución acuosa en función del pH [4]. Para la elaboración del diagrama se consideró una concentración de 0.01 M de Na_2SO_4 .

4.1.6. Voltamperometría de pulso diferencial

La técnica se usó para determinar la concentración de iones de cobre en el agua cruda y agua tratada. Las mediciones se hicieron con un potenciostato Épsilon en una celda de tres electrodos. El electrodo de referencia fue un electrodo saturado de calomelanos (SCE), electrodo auxiliar de grafito, y un electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo. La voltamperometría se realizó a un potencial aplicado de -800 a 700 mV con una amplitud de pulso de 50 mV, un paso potencial de 4 mV y un tiempo de modulación de 0.05 s. La concentración de Cu^{2+} en las muestras de agua residual se estimaron a partir de mediciones de una solución estándar usando el pico que aparece aproximadamente en -0.116 V [5].

4.1.7. Análisis de lodo

La muestra de lodo se colectó después de 60 minutos de tratamiento. Posteriormente se deshidrató a 80° C y se caracterizó mediante un equipo de análisis de composición elemental por combustión (LABTE), microscopio electrónico de barrido Jeol (JSM 6510 LV) equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS), y por un Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance.

4.2. Fotocatálisis

El tratamiento del agua por fotocatálisis se hizo con óxido de zinc. Se eligió este semiconductor por ser un material con propiedades fotocatalíticas y bajo costo de producción. Una vez que se obtuvo el ZnO se hizo su caracterización. Posteriormente se evaluó su eficiencia en el tratamiento de agua residual tratada por electrocoagulación, así como en el agua residual cruda (agua residual sin tratar).

4.2.1. Síntesis y caracterización del fotocatalizador

4.2.1.1. Síntesis de ZnO

La preparación del material se hizo a partir de láminas galvanizadas comerciales con un área de 28 cm², las cuales fueron tratadas térmicamente a 300, 400, 500, 600 y 700°C en un horno tubular. Después de 2 horas, las muestras se retiraron del horno y se enfriaron a temperatura ambiente.

4.2.1.2. Caracterización de ZnO

La caracterización del material se hizo por Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Barrido. El análisis por Raman se realizó con un sistema micro-Raman XploRa One de Jobin-Yvon-Horiba, con una fuente de luz de láser de diodo de 532 nm. La potencia del láser fue de 1 mW. Se empleó una rejilla de difracción de 1200 ranuras/mm. Los espectros se generaron con un promedio de 100 adquisiciones, 1 s cada una. La microscopía se hizo con un microscopio electrónico de barrido Jeol (JSM 6510 LV). Las muestras se analizaron con electrones secundarios a un voltaje de aceleración de 20 keV.

4.2.1.3. Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica del material se evaluó a través de la degradación de azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S). Se colocó una placa de ZnO en un contenedor con 20 mL de solución de 10 mg/L del colorante. Como fuente de radiación, se emplearon lámparas UV

(365 nm). Los contenedores se mantuvieron en un agitador rotatorio durante 3 horas. La degradación del colorante se monitoreó cada hora con un espectrofotómetro UV-VIS (UV-VIS Perkin-Elmer 25) dentro del intervalo de 200-900 nm. La eliminación de azul de metileno se determinó con una curva de calibración (concentración vs absorbancia).

4.2.2. Tratamiento de agua residual por fotocatalisis

Una vez que se comprobó la actividad fotocatalítica del ZnO, se continuo con el tratamiento del agua residual tratada y agua residual cruda para determinar la contribución del material en la degradación de los contaminantes.

4.2.2.1. Determinación de color, turbiedad, pH y conductividad eléctrica

La caracterización se realizó con base a las siguientes normas [6-9]:

- pH: NMX-AA-008-SCFI-2016
- Turbiedad: NMX-AA-038-SCFI-2001
- Color: NMX-AA-045-SCFI-2001
- Conductividad eléctrica: NMX-AA-093-SCFI-2000

4.2.2.2. DQO y contenido de nitrógeno amoniacal

El análisis de la Demanda Química de Oxígeno se hizo por el método de digestión en reactor empleando viales comerciales de digestión de DQO. Así mismo, se usaron viales de la marca Hach para la determinación del nitrógeno amoniacal (N-NH₃). El análisis de los viales se hizo con un espectrofotómetro de la marca Hach serie DR/3000.

4.3. Fitorremediación

4.3.1. Propagación de *M. aquaticum* por hidroponía

Para este estudio se utilizaron plantas de la especie *M. aquaticum*, las cuales se colectaron en la presa Ignacio Ramírez del municipio de Almoloya de Juárez, Estado de México. La caracterización inicial de las plantas se hizo de acuerdo con la longitud (cm), y peso fresco de la planta (g). Las plantas caracterizadas se colocaron en recipientes de 20 L con agua potable, y se mantuvieron con periodos naturales de luz-obscuridad, a un valor de pH entre 6.5 y 7.5.

4.3.2. Prueba de tolerancia al agua residual municipal en *M. aquaticum*

Se consideraron tres tratamientos para determinar la tolerancia de las plantas, los cuales fueron: agua potable (testigo), agua residual cruda y agua residual tratada por electrocoagulación. La evaluación de la tolerancia de las plantas se realizó después de 21 días de cultivo en al agua, a través de mediciones de biomasa, cuantificación de clorofila a, b y carotenoides.

4.3.3. Microscopía Confocal de Barrido Láser

Esta técnica se usó para el estudio de la clorofila a y b en *M. aquaticum*. Las imágenes de fluorescencia se adquirieron con un microscopio confocal de barrido láser modelo TCS SPE/CTR 400, marca Leica. El microscopio está equipado con 4 láseres, cada uno con emisión en 405, 488, 532 y 635 nm. El análisis de los pigmentos fotosintéticos (clorofila a y b) se hizo con el láser de 488 nm.

4.3.4. Cuantificación de clorofila y carotenoides

La concentración de clorofilas se determinó por el método propuesto por Lichtenthaler *et al.* [10].

4.4. Referencias

- [1] Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association. Washington, DC, 4-415.
- [2] Carbajal-Palacios, P., Balderas-Hernández, P., Ibanez, J. G., & Roa-Morales, G. (2012). Replacing dichromate with hydrogen peroxide in the chemical oxygen demand (COD) test. *Water Science and Technology*, 66(5), 1069-1073.
- [3] Baes, C., and R. E. Mesmer. *The Hydrolysis of Cations*; Robert E. Krieger; Malabar, FL, 1986.
- [4] Puigdomenech, I. *Hydrochemical Equilibrium Constants Database (MEDUSA)*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1997; 10–18.
- [5] Sonthalia, P., McGaw, E., Show, Y., & Swain, G. M. Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 522(1), 35–44.
- [6] NMX-AA-045-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. México.
- [7] NMX-AA-008-SCFI-2016. Diario Oficial de la Federación. México.

[8] NMX-AA-038-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. México.

[9] NMX-AA-093-SCFI-2000. Diario Oficial de la Federación. México.

[10] Lichtenthaler, H. K., & Wellburn, A. R. (1983). Determinations of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf extracts in different solvents.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Electrocoagulación

La primera etapa de tratamiento del agua residual fue la electrocoagulación. Para este proceso se colectó una muestra de agua residual a la salida de las rejillas de desbaste, donde se eliminan los sólidos de mayor tamaño. El agua tomada en esta etapa se considera como agua cruda debido a que solo ha pasado por un pretratamiento. La electrocoagulación se hizo con electrodos de cobre, un volumen de agua de 3 L y con duración de 1 hora.

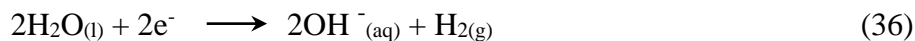
5.1.1. Espectroscopía UV-Visible

La figura 7, exhibe los espectros UV-Vis del agua residual cruda y del agua residual tratada durante el tratamiento electroquímico. Se observó que el agua cruda presentaba una absorbancia en el intervalo de 200-400 nm, esto puede asociarse a la carga orgánica del agua, puesto que las transiciones electrónicas características de las moléculas orgánicas se observan en este intervalo [1-3]. La absorbancia de la muestra se vio disminuida por el tratamiento a partir de los 20 minutos (T20), y esta disminución fue sucesiva hasta los 50 minutos. Los resultados obtenidos se atribuyeron a la eliminación de los contaminantes por interacción con hidróxidos de cobre que formaron agregados con las partículas, los que posteriormente se integran como flóculos, y finalmente se eliminan por precipitación [4, 5]. En la electrocoagulación con cobre, ocurre la disolución de iones Cu^{2+} en el ánodo, mientras que en el cátodo se produce H_2 . Durante el proceso se llevan a cabo las siguientes reacciones [6-8]:

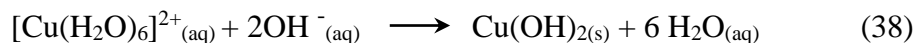
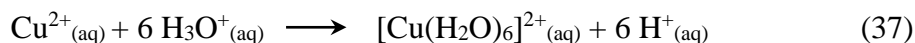
Reacción anódica



Reacción catódica



Reacciones en solución



Reacción general

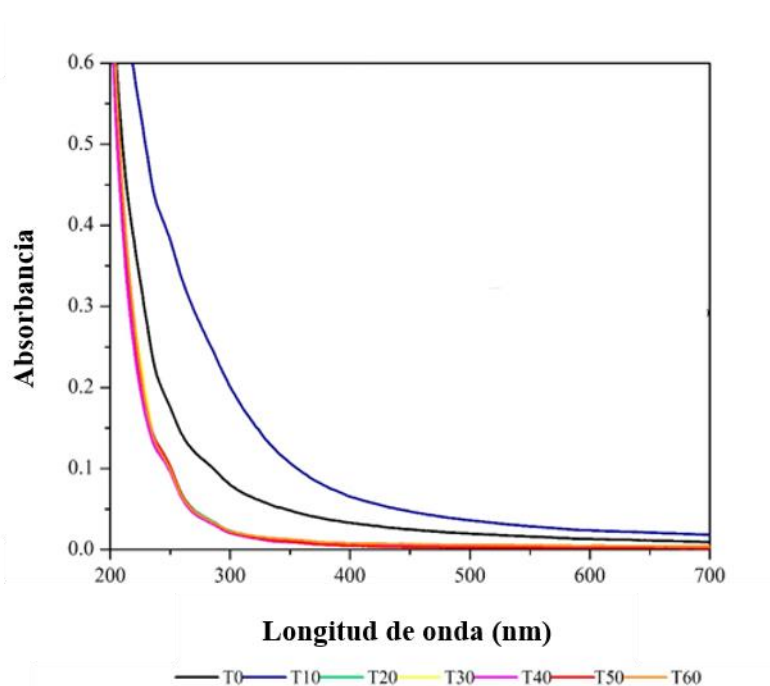
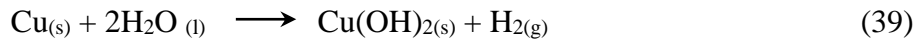


Figura 7. Espectros de absorción UV-Vis del agua residual municipal durante el tratamiento electroquímico

En la figura 8, se presenta el diagrama de distribución de especies de cobre en solución acuosa. Se observa que a un valor de pH inferior a 7 la especie predominante es el catión Cu^{2+} , así mismo, se encuentra CuSO_4 . A un valor de pH 7 se forma $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_{4(cr)}$, y esta especie predomina hasta $\text{pH} = 8.1$. La especie $\text{Cu}(\text{OH})_{2(cr)}$ puede verse a valores de pH entre 7.8-12.6, mientras que a valores muy básicos de pH ($\text{pH} > 10$) se presenta $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ y $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$.

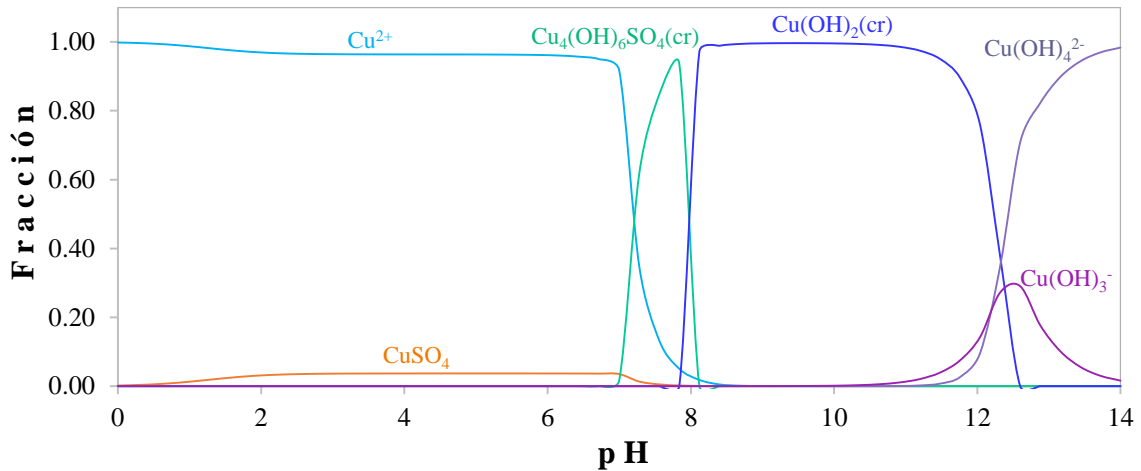


Figura 8. Diagrama de distribución de especies de Cu^{2+} en solución acuosa.

En la figura 9 se presenta la absorbancia de las muestras a 254 nm (UV_{254}) durante la electrocoagulación. Puedo verse que a los 10 minutos de reacción, la absorbancia del agua incrementó, esto se produjo por la presencia de iones Cu^{2+} que aún no formaban las especies $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ y/o $\text{Cu}(\text{OH})_2$, y por lo tanto se encontraban disueltos en el agua residual. Transcurridos 20 minutos, el agua exhibió una reducción de la absorbancia UV_{254} del 45%, y al final del tratamiento la absorbancia descendió 48%. La disminución de la absorbancia a 254 nm se ha relacionado con la eliminación del contenido de contaminantes orgánicos [9, 10].

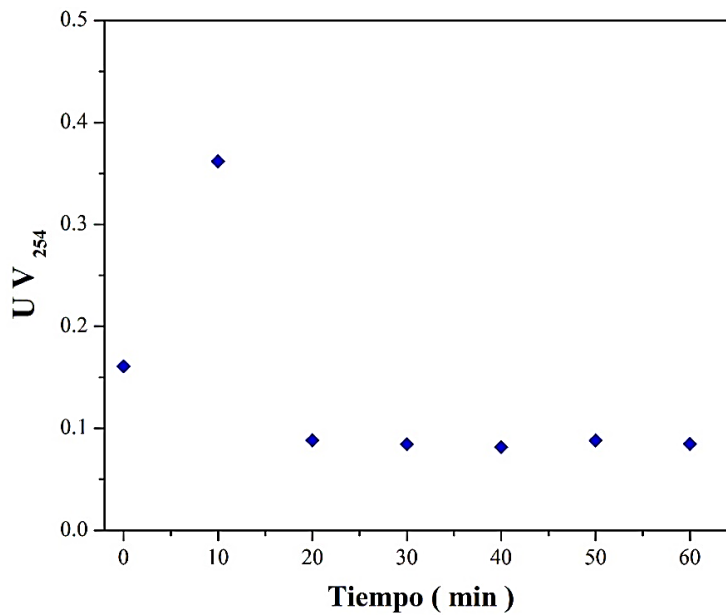


Figura 9. Absorbancia a 254 nm vs tiempo de tratamiento electroquímico del agua residual.

Se ha descrito que el análisis de la absorbancia específica a 254 nm ($SUVA_{254}$) puede indicar el carácter aromático de los contaminantes orgánicos del agua residual, puesto que los enlaces conjugados presentan absorbancia a esta longitud de onda [9-11]. El análisis $SUVA_{254}$ que se obtuvo del agua tratada se muestra en la tabla 4. En comparación con el agua cruda, en el agua tratada la $SUVA_{254}$ se redujo 47% al final del tratamiento. Se ha reportado que la absorbancia a 254 nm se atribuye a la absorción de compuestos orgánicos que contienen enlaces C=C o C=O o grupos funcionales aromáticos [11]. Los resultados observados sugieren que una proporción considerable de los contaminantes orgánicos del agua residual municipal son compuestos aromáticos, y que estos se reducen después de 20 minutos de electrocoagulación.

Tabla 4. Propiedades ópticas del agua residual antes y después del tratamiento electroquímico.

Muestra	UV ₂₅₄	SUVA ₂₅₄
Agua residual cruda	0.161	1.605
Agua residual tratada	0.085	1.323

5.1.2. Color y turbidez

Los resultados de color y turbidez se muestran en la figura 10. Al evaluar la turbidez, se observó que en el agua tratada se alcanzó una eficiencia de remoción del 50 % después de 40 minutos. El color del agua se redujo a partir de 20 minutos de tratamiento, y la mayor reducción se obtuvo a los 40 minutos. Después de 50 minutos, se observó el aumento de coloración de la muestra. Esto pudo deberse a la formación de complejos de cobre con una fracción de la materia orgánica, lo cual causó que iones Cu^{2+} permanecieran en el agua, limitando su precipitación. Se ha reportado que la materia orgánica puede formar complejos con iones metálicos, debido a que presenta grupos funcionales orgánicos con sitios muy activos (por ejemplo, amida, carboxilo, fenol e hidroxilo) [3, 12]. En este sentido, Zhou y colaboradores [3], estudiaron los efectos de iones de cobre en la remoción de nutrientes en agua residual. Se observó que el cobre se unía a los constituyentes de la materia orgánica disuelta a través de varios mecanismos como resultado de los diversos grupos funcionales. También se determinó que la formación de complejos ocurría en el siguiente orden: C-H

(sustancias de tipo húmico), N=O (NO_3^-), Ar-H (tirosina), N-H (tirosina), COO^- (tirosina), C-O-C (celulosa), C-O (polisacáridos). Por lo que se concluyó que los grupos funcionales C-H, N=O y Ar-H causarían la unión más rápida con Cu^{2+} .

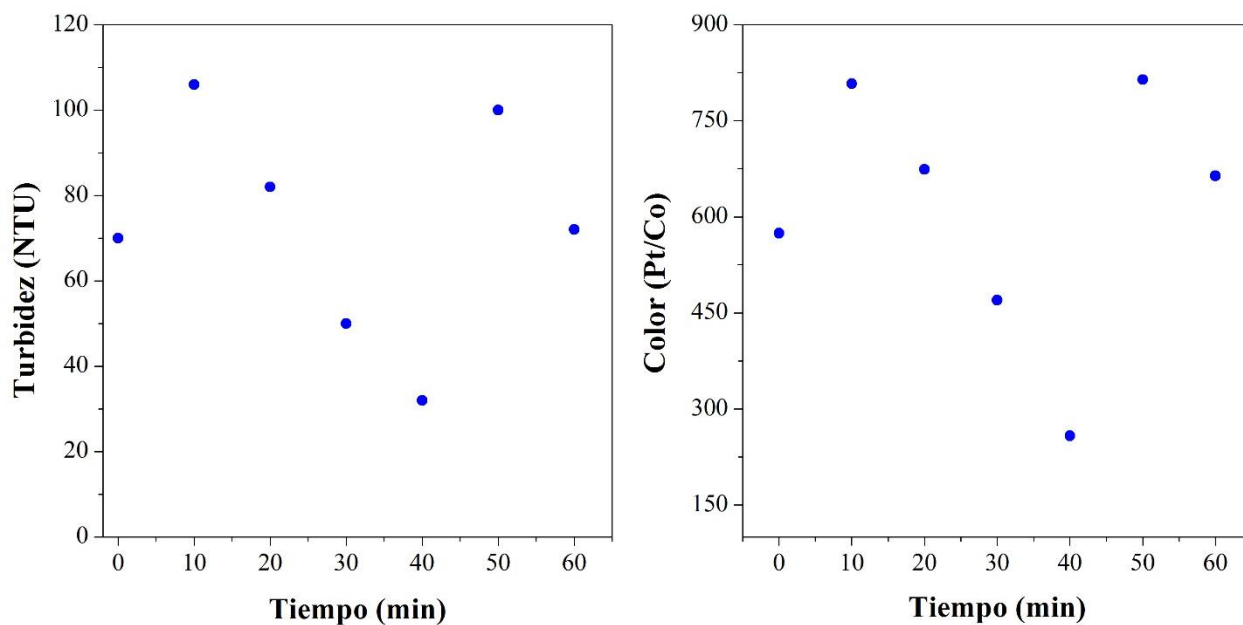


Figura 10. Color y turbidez del agua residual en función del tiempo de tratamiento.

5.1.3. pH

La variación del pH durante la reacción puede verse en la figura 11. El valor inicial de pH del agua cruda fue de 7.1, y se incrementó hasta llegar a 8.4 unidades al final de la electrocoagulación. Este cambio se produjo por la reacción catódica (reacción 36) donde ocurre la reducción del agua que genera iones OH^- . El valor inicial de la solución es determinante de las especies químicas que se van a formar. De acuerdo con el diagrama de distribución de especies de Cu (II) (figura 8), valores de pH por encima de 7, favorecen la formación de $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. La presencia de esta especie en el agua residual inició la formación de agregados que atraparon las partículas en solución. Con valores más básicos de la solución ($\text{pH} > 7.8$) se genera $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [5, 12]. Este hidróxido ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) produjo flóculos de mayor densidad y tamaño, además con valores de pH mayores a 8, se observó una formación más acelerada de los flóculos. Prajapati *et al.* [12], reportan que la tasa de

sedimentación de flóculos de hidróxidos de cobre aumenta en relación con el incremento del valor de pH, siendo los valores mayores a 8 donde observó la sedimentación más rápida.

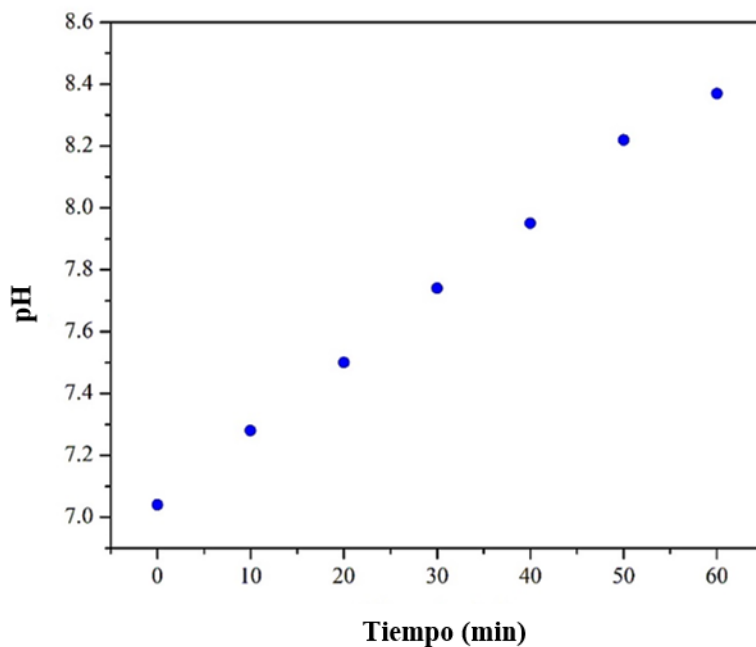


Figura 11. Determinación de pH en agua residual municipal durante el tratamiento electroquímico.

5.1.4. DQO

En la figura 12 pueden verse los valores de DQO en función del tiempo. Los resultados mostraron que la concentración de DQO descendió desde los 10 minutos. La mayor remoción se determinó a los 40 minutos de reacción, con una disminución de carga orgánica del 45%. Sin embargo, al final se observó un aumento en la Demanda Química de Oxígeno. Estos resultados son similares a los observados en la medición de color y turbidez. En un tratamiento de electrocoagulación la eliminación de materia orgánica ocurre principalmente por captación y/o adsorción a hidróxidos de cobre, los cuales son removidos por sedimentación [4]. El incremento de DQO después de 50 minutos de reacción pudo ocurrir por la pasivación del cátodo, ya que la formación de una capa de óxido en los electrodos es un efecto que puede presentarse durante la electrocoagulación. De acuerdo a los resultados observados, la pasivación del cátodo pudo iniciar después de 50 minutos de reacción, causando el descenso de la producción de hidróxidos (OH^-) y la consecuente reducción en la formación de hidróxidos metálicos. La baja producción de hidróxidos derivó en la presencia de Cu (II) en solución, lo que resultó en una interferencia para el análisis de DQO.

Debido a que se aplicó una técnica que utiliza H_2O_2 como oxidante, el cobre pudo catalizar la degradación de peróxido de hidrógeno [5, 13].

Los resultados encontrados en este trabajo respecto a la reducción de DQO coinciden con la investigación realizada por Prajapati *et al.* [12], donde se usaron electrodos de cobre para el tratamiento de efluentes de la destilería de granos de arroz. Los investigadores reportaron la eliminación de DQO en 39% a un pH de 6.5, mientras que a pH 8 la eliminación fue de 42%. En otros trabajos donde se empleó cobre para el tratamiento de aguas residuales, se acoplaron más procesos para alcanzar mayor remoción de contaminantes. Petre *et al.* [14], aplicaron ozonización continua catalizada por cobre, y obtuvieron una reducción del Carbono Orgánico Total (COT) del 75% en una solución de ácido fórmico, acético, oxálico y maleico. Sin embargo, la eficiencia del tratamiento disminuyó considerablemente cuando trataron aguas residuales, donde el COT disminuyó alrededor de 29%. Barrera-Díaz *et al.* [5] utilizaron un sistema integrado de electrocoagulación con cobre, seguido de la producción de peróxido de hidrógeno para tratar aguas residuales industriales. La eliminación de DQO fue del 78%.

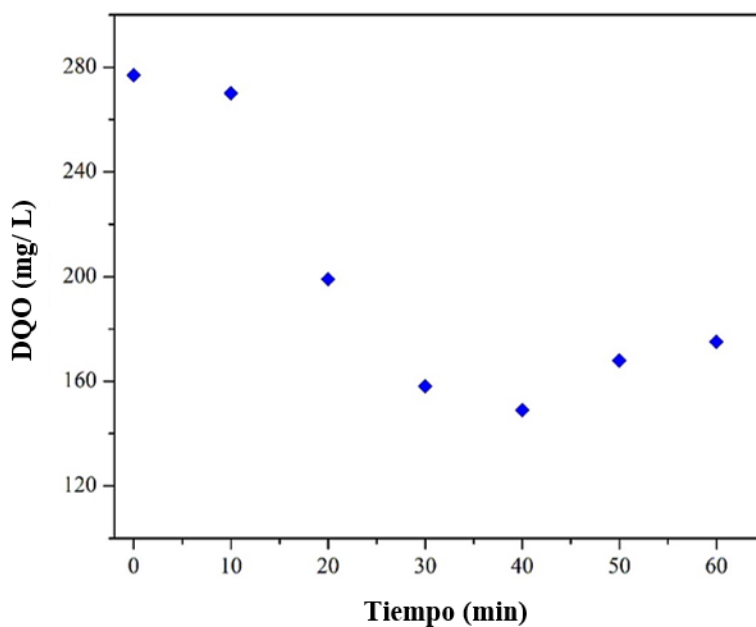


Figura 12. DQO en función del tiempo de tratamiento.

5.1.5. Cuantificación de cobre

La cuantificación de cobre en el agua tratada se hizo para determinar la concentración de metal en solución después de la sedimentación. En la figura 13a se muestran los voltamperogramas que se usaron para determinar la concentración de Cu^{2+} en una muestra de agua residual a partir de la técnica de adición de estándar. La figura 13b presenta la concentración de cobre en función del tiempo de EC. El análisis mostró que la concentración varía durante toda la reacción. A los 40 minutos (periodo donde se observó la mayor eficiencia de remoción de color, turbidez y DQO), el cobre cuantificado fue de $7.4 \times 10^{-6} \text{ mg mL}^{-1}$. En México la concentración máxima permitida es de 4 mg L^{-1} [15]. Esto indica que la electrocoagulación con cobre puede ser usada para tratar aguas residuales, puesto que la concentración del metal no causará contaminación secundaria.

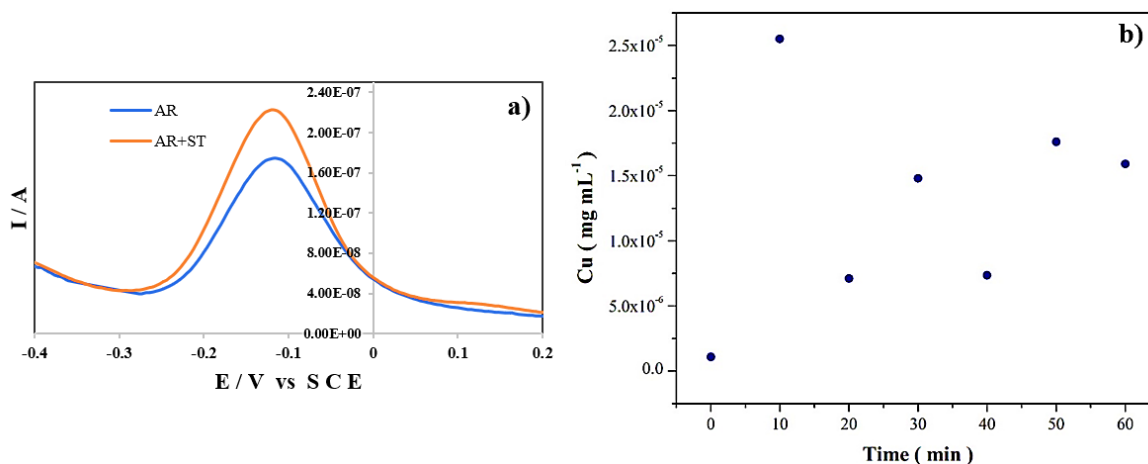


Figura 13. Concentración de cobre en agua residual municipal como función del tiempo de reacción durante la electrocoagulación. a) Voltamperograma del agua tratada durante 20 min de EC. AR: agua residual; AR+ST: agua residual con la solución estándar de Cu^{2+} . b) Concentración de cobre en el agua residual.

5.1.6. Caracterización de lodo

Con el propósito de determinar las características del lodo que fue generado por EC, se hicieron análisis por SEM, EDS, DRX y Análisis de Composición Elemental por Combustión. El análisis EDS (figura 14a) indica la presencia de carbono, nitrógeno, azufre y cobre. En la figura 14b, se presenta la micrografía del lodo estudiado. El cobre se encuentra entre los elementos con mayor porcentaje, esto ocurre por el proceso de EC, que libera Cu^{2+} . El origen del nitrógeno, azufre y carbono se debe a los contaminantes orgánicos del agua residual. La figura 15 muestra el patrón de difracción del lodo, en esta se observó que el cobre se encontraba como tenorita (CuO) y como hidróxido de cobre hidratado ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El pico asignado al hidróxido fue el de mayor intensidad, esto concuerda con el diagrama de distribución de especies de cobre (figura 8), donde puede verse que a valores de pH mayores a 6, se forma la especie $\text{Cu}(\text{OH})_2$. En cuanto al CuO , su formación se puede relacionar con la desecación del lodo que generó la deshidratación de hidróxidos de cobre.

En la Tabla 5, se muestran los resultados de la composición elemental (N, C, H, S) de los lodos generados por electrocoagulación. El análisis definió que el nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre constituyen el 10.43% de la composición de los lodos. Debido a las características del lodo, este residuo puede tener una aplicación como enmienda de suelos con aporte de nutrientes, o como un fungicida para control de enfermedades en las plantas. No obstante, es necesario hacer una caracterización química completa y ensayos biológicos para determinar la toxicidad antes de proponer el uso de los lodos [16-18]. Así mismo, la deshidratación completa del lodo puede producir CuO , el cual puede ser usado en varias aplicaciones.

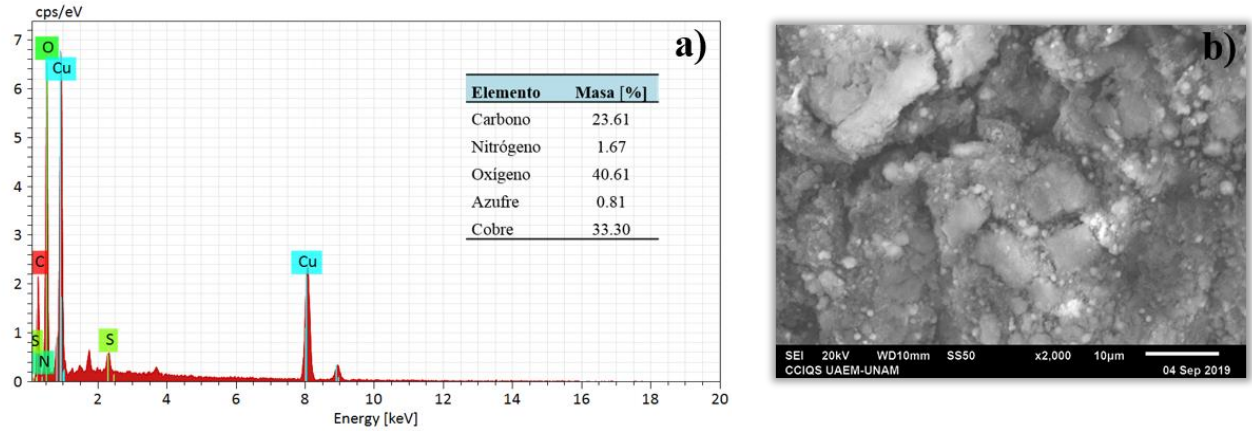


Figura 14. Análisis de la composición de los lodos generados por electrocoagulación. a) Espectro EDS del lodo; b) micrografía SEM.

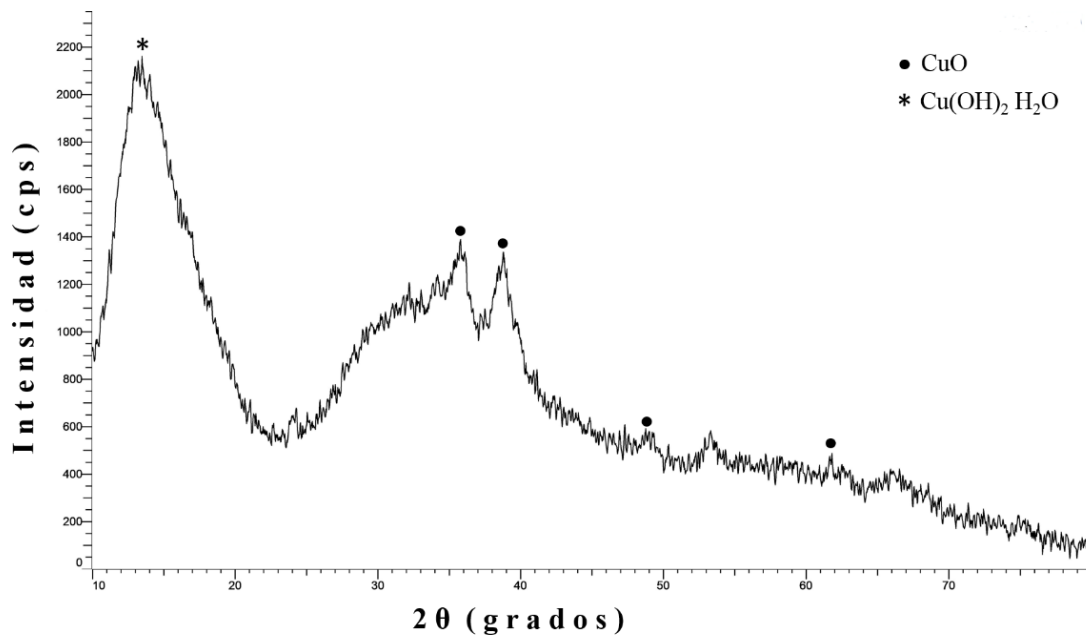


Figura 15. Difractograma de rayos x de los lodos generados por electrocoagulación.

Tabla 5. Análisis de la composición elemental de lodos derivados del tratamiento electroquímico de aguas residuales municipales

Elemento	[%]
Nitrógeno	0.55
Carbono	6.61
Hidrógeno	2.05
Azufre	1.22

5.2. Fotocatálisis

Para degradar los contaminantes en el agua residual por fotocatalisis, se eligió óxido de zinc debido a sus propiedades fotocatalíticas. El objetivo de este tratamiento fue eliminar compuestos orgánicos a través de un proceso de bajo costo que pudiera escalarse a una planta piloto. A continuación, se presentan los resultados de la preparación y caracterización del ZnO.

5.2.1. Caracterización de lámina galvanizada

La figura 16 muestra el patrón de difracción (16a) y la micrografía SEM (16b) de la lámina comercial galvanizada que se empleó para preparar el fotocatalizador de ZnO. En la micrografía se observa el galvanizado de Zn con una superficie lisa sin presencia de estructuras nanométricas de ZnO. El patrón de difracción muestra tres picos característicos en $2\theta = 36.4, 39.1, 43.4$, los cuales corresponden a zinc metálico.

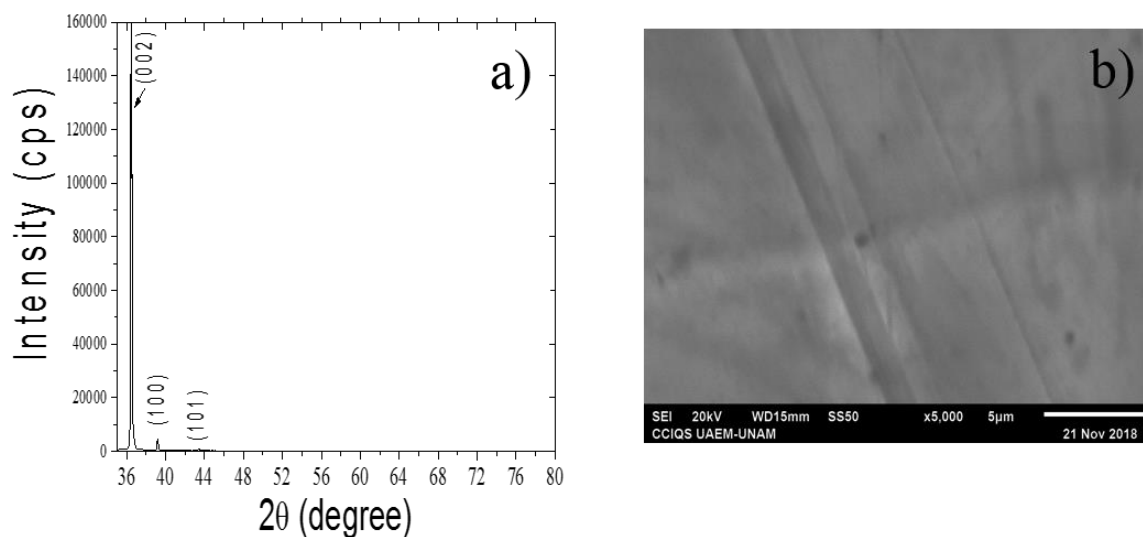


Figura 16. Micrografía SEM (a) y patrón DRX de la lámina comercial galvanizada.

5.2.2. DRX de láminas de ZnO

En la figura 17 se presentan los patrones de difracción de las láminas galvanizadas tratadas térmicamente a 300, 400, 500 y 600° C. El patrón de la figura 17a, muestra picos de difracción ($2\theta = 36.5$ y 43.4°) que se relacionan con Zn metálico, también se encuentran otros picos que son característicos de la lámina de acero. Los picos que se ubican en $2\theta = 42.8$, 43.7° se asignan a la fase cristalina Fe_2Al_5 , mientras que los ubicados en $2\theta = 42.1$, 44.1 , 46.0° son de la fase cristalina de Fe_4Al_{13} . Además, se distingue otro pico en $2\theta = 36.2$ que señala la presencia de ZnO. Después de realizar la oxidación del material a 400° C (figura 17b) se observa la presencia de tres picos en $2\theta = 31.7$, 34.4 , 36.2 que indican la formación de ZnO cristalino, los picos adicionales ($2\theta = 37.9$, 42.5°) corresponden al acero. El pico del Zn metálico está ausente a 400°, esto se atribuye a la oxidación completa del metal después de dos horas de tratamiento térmico. Respecto a los tratamientos a 500 y 600° C, se encontró el mismo patrón de difracción presente a 400° C. A partir de 400° C los picos de la fase cristalina del ZnO van incrementando en intensidad de acuerdo con el aumento de la temperatura. Con 600° C (figura 17d) se obtiene ZnO completamente cristalino, lo cual coincide con varios reportes sobre la oxidación térmica del metal [19-21].

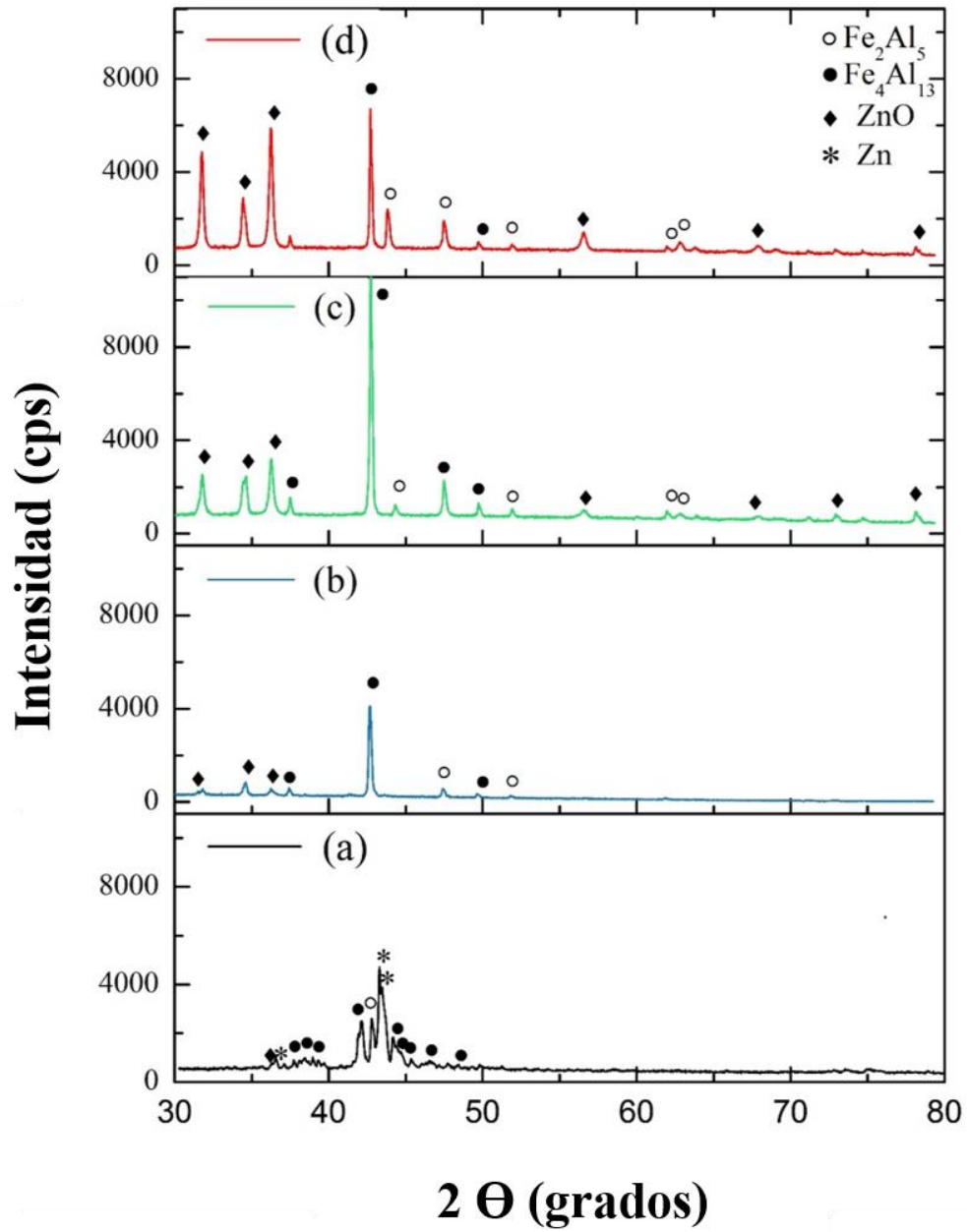


Figura 17. DRX de láminas galvanizadas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: a) 300; b) 400; c) 500; y, d) 600° C.

5.2.3. Espectroscopía Raman de láminas de ZnO

La espectroscopía Raman se ha usado para caracterizar distintos materiales de óxido de zinc tales como: cristales, polvos micrométricos, polvos nanométricos, películas delgadas, entre otros [22-29]. Zeng y colaboradores han demostrado que esta técnica es útil para estudiar los efectos de tamaño en la superficie y el núcleo de nanopartículas de Zn/ZnO [28]. El espectro Raman de ZnO puro observado en el rango de 50-800 cm^{-1} está constituido por bandas ubicadas en: 99, 203, 333, 378, 410, 438, 483, 536, 574, 590, 618, 657, 666, 700, 723, 745, 773 cm^{-1} , siendo los picos en 99 y 438 los de mayor intensidad [29].

La figura 18 exhibe los espectros Raman en el rango de 80-800 cm^{-1} de las láminas de Zn tratadas térmicamente (300, 400, 500 y 600° C) durante 2 horas. En la muestra obtenida a 300° C (figura 18a)) no existe evidencia de la formación de ZnO cristalino, y solo se forma ZnO amorfo. No obstante, para la muestra de 400° C (figura 18b), el espectro tiene varios picos ubicados a 97, 197, 236, 320, 434 y 555 cm^{-1} . Los picos que aparecen en 97, 197, 320 y 434 cm^{-1} pueden asignarse a la fase cristalina de ZnO, en cuanto a las bandas a 236 y 555 cm^{-1} , se relacionan con la presencia de ZnO nanométrico. Se ha reportado que el pico a 434 cm^{-1} está asociado a los modos vibracionales de ZnO, mientras que la banda a 555 cm^{-1} está relacionada con los modos vibracionales de la superficie o a la presencia de defectos en la superficie de las nanoestructuras [25, 28, 29]. En acuerdo con esto, pudimos determinar que con el tratamiento a 400° C se obtuvo ZnO nanométrico. Sin embargo, las bajas intensidades de los picos y de las bandas, indican que la cristalización y la oxidación no se completan a esta temperatura.

Los resultados con el tratamiento a 500° C, muestran una evolución en el espectro Raman (figura 18c). El espectro tiene varios picos y dos bandas a 98, 204, 326, 380, 434, 530 y 570 cm^{-1} que incrementaron su intensidad, lo que sugiere que la calidad cristalina del ZnO mejoró. Se observa que la banda a 555 cm^{-1} disminuye su intensidad con respecto al pico a 434 cm^{-1} , así mismo, se presenta un desplazamiento de la banda hacia 570 cm^{-1} . Esto es causado por el aumento de tamaño del ZnO nanoestructurado y por la disminución de defectos. Con la oxidación a 600° C (figura 19d), se puede ver que la banda a 570 cm^{-1} redujo su intensidad con respecto al pico a 434 cm^{-1} . Los demás picos y bandas Raman aumentaron

su intensidad con un factor de 5, lo que prueba que la cristalinidad y el tamaño de partícula se integran en una mejor estructura y un tamaño mayor.

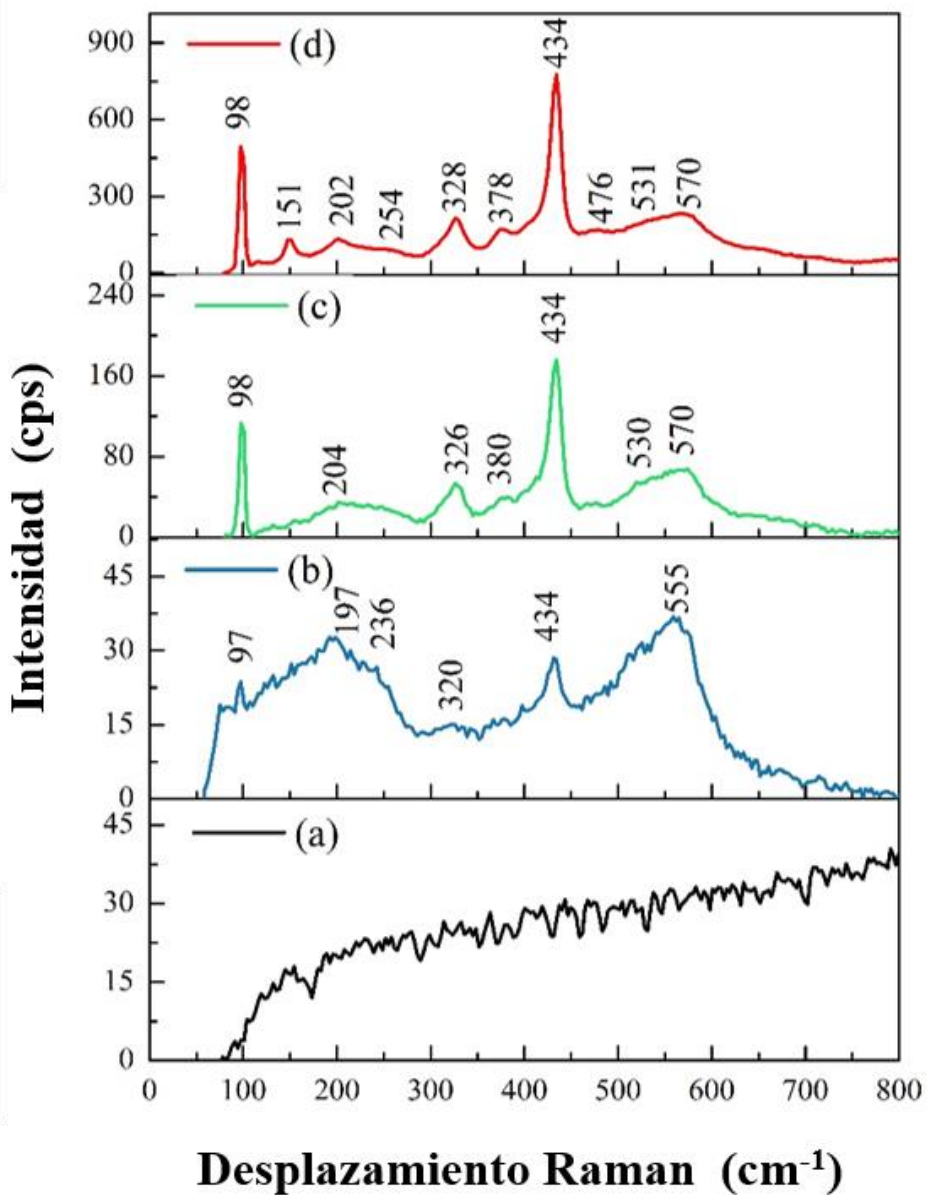


Figura 18. Espectros Raman de las láminas galvanizadas tratadas térmicamente a; a) 300; b) 400; c) 500; y, d) 600° C.

5.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido de láminas de ZnO

En varios trabajos se ha informado de los métodos para obtener estructuras 1D, 2D y 3D de óxido de zinc [30-36]. Se sabe que la oxidación térmica de zinc metálico permite obtener este tipo de estructuras, y que además, estas pueden controlarse de acuerdo con la temperatura de oxidación. Xiao *et al.* sintetizaron ZnO 1D aplicando oxidación térmica, una flama de propeno y oxígeno al acero galvanizado [30]. Entre las morfologías que se han producido, las estructuras 3D (tipo erizo) y 1D (tipo aguja) están ganando atención debido a su alta superficie y porosidad. Dichas características permiten que estos materiales puedan ser aplicados como fotocatalizadores. En este sentido, Yang y colaboradores han demostrado que las nano-agujas de ZnO presentan mayor actividad fotocatalítica para la degradación del colorante naranja II debido al aumento en la relación superficie/volumen [31].

En la figura 19 se presentan las micrografías SEM de las estructuras de ZnO obtenidas a 300, 400, 500 y 600° C. Las imágenes muestran que en cada tratamiento se obtuvieron morfologías con características diferentes. Los tratamientos de 300° y 400° C (figura 19a y 19b) tienen una morfología indeterminada. En contraste, las muestras obtenidas a 500 y 600° C (figura 19c y 19d) desarrollaron estructuras de tipo erizo y aguja, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que este método de síntesis, además de ser sencillo y económico, permitirá preparar muestras de áreas grandes con aplicaciones en varios campos.

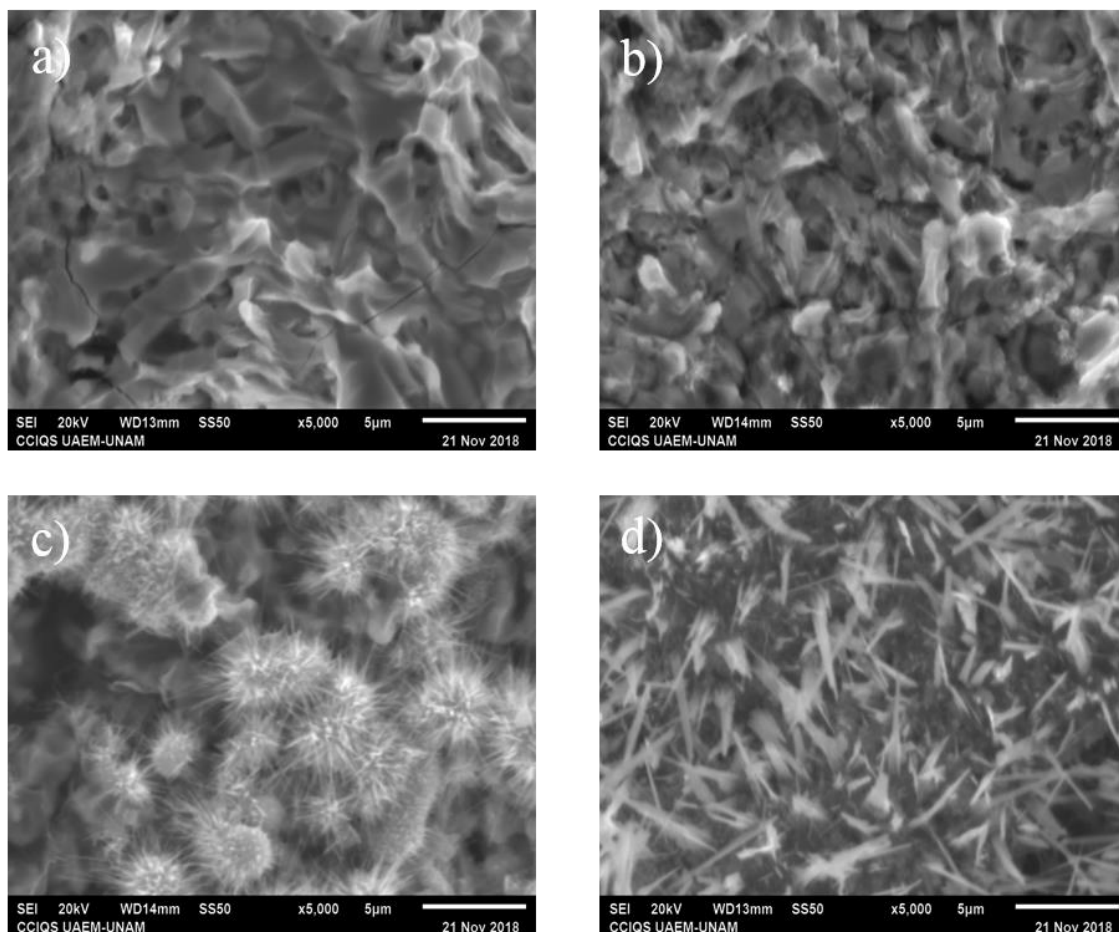


Figura 19. Micrografías SEM de las láminas de Zn tratadas térmicamente a: a) 300; b) 400; c) 500; y, d) 600° C.

5.2.5. Actividad fotocatalítica del ZnO

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las estructuras de ZnO (obtenidas a 300, 400, 500 y 600° C) a través de la degradación de una solución de azul de metileno (MB). Los experimentos se hicieron colocando una lámina de ZnO dentro de la solución de MB, y haciendo la irradiación con una lámpara UV (emisión a 365 nm) por tres horas. Como tratamiento control se irradió una solución de MB sin fotocatalizador para determinar la contribución de la fotólisis. La degradación del colorante se determinó mediante Espectroscopía UV-Visible.

En la figura 20 se observan los espectros UV-Vis de la degradación de azul de metileno durante la fotocatalisis con ZnO. El espectro MB corresponde al tratamiento sin fotocatalizador, y los espectros de las muestras 300, 400, 500 y 600° C se refieren a las estructuras de ZnO obtenidas a diferentes temperaturas de oxidación. Se encontró que cada muestra tenía una eficiencia de degradación que dependía de la temperatura de síntesis del ZnO. A mayor temperatura de oxidación la eliminación del

colorante aumenta. El ZnO obtenido a 600° C alcanzó la mayor disminución de la absorbancia, mientras que la muestra tratada a 300° C produjo el menor cambio de absorbancia.

Para determinar la concentración del colorante durante la fotocatalisis, se elaboró una curva de calibración (absorbancia a 665 nm frente a la concentración de MB). En la figura 21 se muestra la concentración de azul de metileno en función del tiempo de irradiación. La actividad del material preparado a 300° fue muy baja, después de 3 h de irradiación se eliminó el 8% del colorante. Con los tratamientos de 400, 500 y 600° C, se observó la degradación progresiva de azul de metileno. En la primera hora, la concentración disminuye 20% para las muestras preparadas a 500 y 600° C, mientras que en la muestra de 400° C se redujo cerca del 30% de MB. El rendimiento del fotocatalizador obtenido a 400° puede relacionarse con la presencia de defectos en las nanoestructuras, tal como se muestra en la Espectroscopía Raman. Al finalizar la fotocatalisis, las muestras producidas a 500° y 600° C degradaron el 45 y 52% de MB, respectivamente.

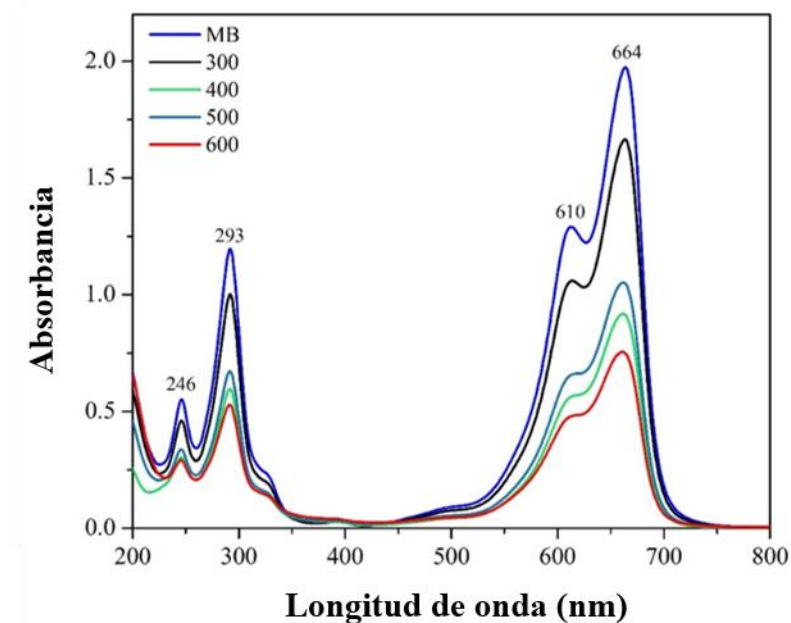


Figura 20. Espectros de UV-Vis de la degradación de azul de metileno después de 3 horas de fotocatalisis utilizando ZnO preparado a 300, 400, 500 y 600° C.

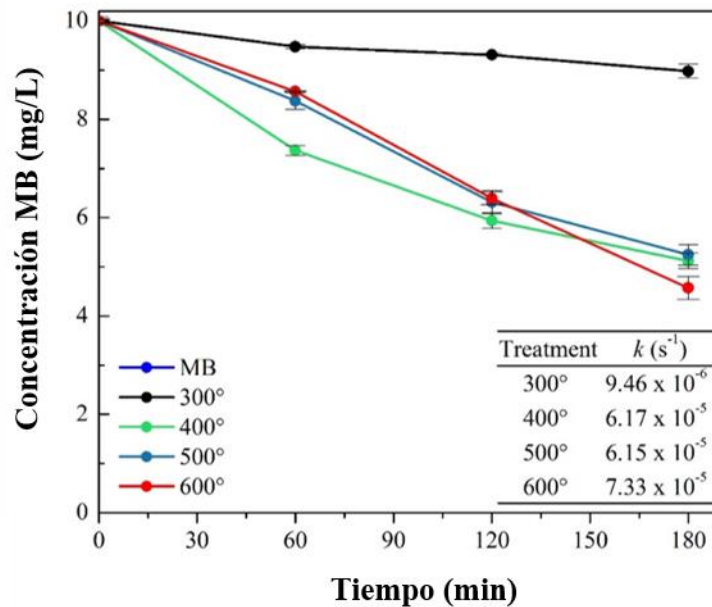


Figura 21. Concentración de MB en función del tiempo de irradiación usando ZnO preparado a 300, 400, 500 y 600° C.

Los resultados obtenidos señalan que la actividad fotocatalítica del ZnO, se relaciona directamente con la calidad cristalina del ZnO que se sintetizó a 500° y 600° C, así como con sus características morfológicas (estructuras tipo erizo y agujas). Estas morfologías proporcionan un área superficial mayor en comparación con las muestras tratadas a 300° C, induciendo una mejor actividad catalítica. En acuerdo con esto, Yang *et al.* reportaron la eficiencia catalítica de *nanoneedles* de ZnO en la degradación de orange II [31]. Rego *et al.* utilizaron baldosas cerámicas con depósito de ZnO para degradar orange II (20 mg L⁻¹). Después de 6 horas de exposición a luz solar se degradó 83% del colorante [37]. Atchudan y colaboradores compararon la eficiencia fotocatalítica de nanopartículas de ZnO y de óxido de grafeno decorado con nanopartículas de ZnO, para la degradación de azul de metileno. Los autores observaron que el material compuesto tenía una eficiencia de degradación del 98.5%, mientras que las nanopartículas de ZnO solo alcanzaban el 49% [38]. En otro trabajo, Atchudan *et al.* evaluaron la actividad catalítica de nanopartículas de ZnO ancladas en la superficie de capas de carbono dopadas con nitrógeno. El estudio del material se hizo irradiando con luz UV una solución neutra de azul de metileno. Al finalizar el tratamiento se obtuvo 95% de eliminación del colorante [39].

Se ha informado que el rendimiento de fotocatalizadores de ZnO se relaciona con el tamaño y la forma de las microestructuras. Al respecto, Hu *et al.* observaron diferentes eficiencias durante la degradación de naranja de metilo de acuerdo con el tamaño y forma del ZnO [40]. Las eficiencias más altas se atribuyeron a estructuras cónicas, con 98.3% de decoloración, mientras que las estructuras *brush-like* alcanzaron una tasa de degradación del 54.7%. Nandi y Das sintetizaron nanoestructuras de ZnO por calcinación a diferentes temperaturas (300, 400, 500, 600, 700 y 900° C) [41]. El rendimiento de sus muestras se evaluó mediante irradiación UV (365 nm) de una solución de Rhodamine-B (10 mg L⁻¹) y 50 mg del fotocatalizador. Sus resultados indican que las muestras obtenidas a 500 y 600° C exhiben mayor eficiencia de degradación.

5.3. Tratamiento de aguas residuales con ZnO

Una vez que se caracterizó el fotocatalizador y se comprobó su actividad catalítica, se continuó con la aplicación del ZnO para el tratamiento del agua residual. Los experimentos se iniciaron en condiciones de laboratorio, usando lámparas UV (365 nm) como fuente de radiación.

5.3.1. Ensayo de fotocátalisis con agua tratada por EC

El ensayo se llevó a cabo irradiando con luz UV las láminas de ZnO colocadas en el agua tratada por electrocoagulación. El tratamiento se hizo por 3 horas, durante este periodo los recipientes con el agua se mantuvieron en agitación. Al finalizar la fotocátalisis, se observó que la placa presentaba zonas con picaduras donde se perdió el fotocatalizador y se generaron productos de oxidación. En la figura 22 se muestran las imágenes de la placa de ZnO al terminar el ensayo.

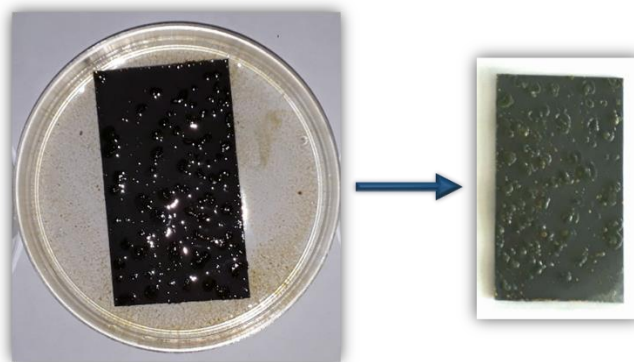


Figura 22. Lámina de ZnO después de la fotocátalisis del agua tratada.

Para determinar la causa de la oxidación del material, se realizó un análisis por Difracción de Rayos X (figura 23). Los resultados de DRX indican coincidencia del patrón de difracción con 6 compuestos, entre estos el ZnO. Se encontró que el sulfato (SO_4^{2-}) reaccionó con Cu, Fe, Al y Zn para generar los compuestos que se detectaron por DRX. De acuerdo con este análisis se concluyó que la formación de estos sulfatos causó la oxidación del fotocatalizador. El origen del Cu se debe al tratamiento del agua por electrocoagulación, en cuanto al zinc, hierro y aluminio, son metales presentes en la lámina galvanizada. Respecto a los sulfatos, se adicionaron al agua residual como sulfato de sodio para mejorar el proceso de EC. Debido al deterioro del fotocatalizador y a la dificultad para poder reutilizar el material, se determinó que el acoplamiento de la fotocátalisis después de la electrocoagulación no era factible. Por ello se decidió aplicar la fotocátalisis en el agua residual cruda.

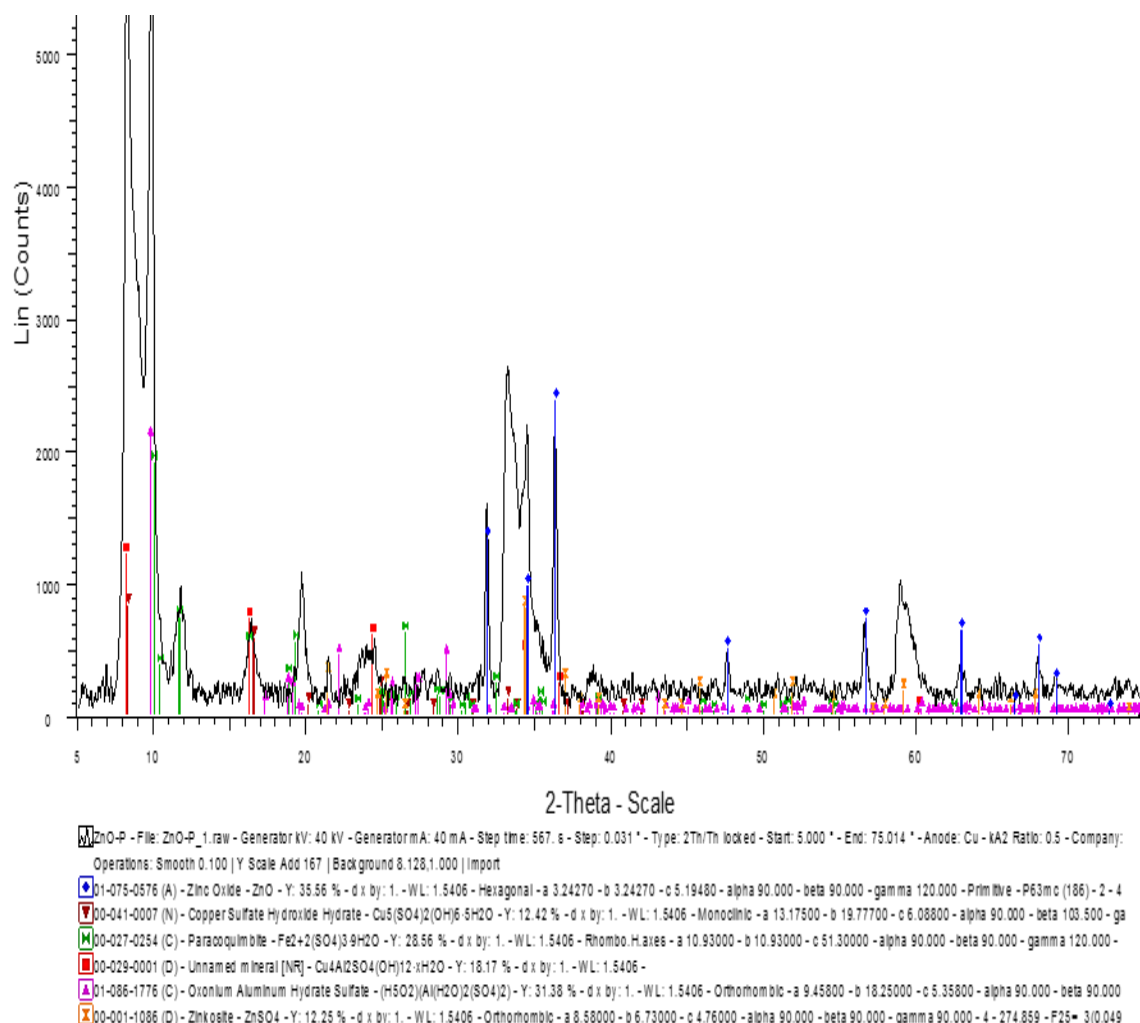


Figura 23. DRX de lámina de ZnO después de la fotocátalisis del agua tratada.

5.3.2. Tratamiento de agua residual cruda con ZnO y radiación UV

El tratamiento se hizo aplicando las mismas condiciones reportadas para el tratamiento del agua tratada por EC (apartado 5.3.1.), la diferencia en este caso fue que se utilizó agua residual sin tratamiento previo. Los resultados del experimento se muestran en la figura 24. En contraste con el ensayo con agua tratada, la fotocatalisis con agua cruda no causó la oxidación del material (figura 24b). En el agua tratada con ZnO (AR-ZnO) se observó el descenso de 30% de la DQO respecto al agua cruda (AR). El efecto de la fotólisis fue reducido ya que la DQO disminuyó 5%. Una vez que se terminó el ensayo y se evaluaron los resultados, se decidió hacer un estudio más amplio de la aplicación de fotocatalisis con ZnO para la eliminación de contaminantes en agua residual municipal.

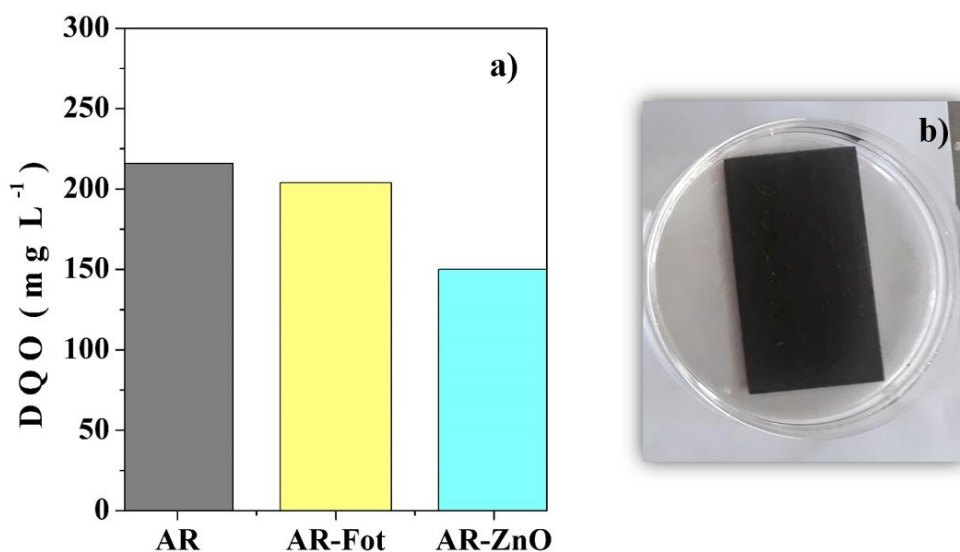


Figura 24. a) Demanda Química de Oxígeno del agua residual municipal después de la fotocatalisis. AR: agua residual cruda; AR-Fot: agua residual tratada bajo radiación UV; AR-ZnO: agua residual tratada con óxido de zinc bajo radiación UV. b) Lámina de ZnO después de la fotocatalisis.

5.3.3. Tratamiento de agua residual cruda con ZnO y radiación solar

Después de finalizar la evaluación del desempeño del fotocatalizador en condiciones de laboratorio, se llevaron a cabo experimentos a cielo descubierto con el propósito de utilizar radiación solar para la fotoexcitación del ZnO. Para los tratamientos se usaron cajas Petri que contenían una placa de ZnO y agua residual (AR-ZnO), como control se colocaron los mismos recipientes con agua residual (AR-Fot), así mismo, se estableció un control con agua residual sin irradiación (AR). El tratamiento tuvo una duración de tres horas. El rendimiento del material se determinó analizando los siguientes parámetros de calidad del agua: DQO, turbidez, nitrógeno total y nitrógeno amoniacal.

5.3.3.1. DQO y turbidez

En la figura 25, se presentan los gráficos de DQO y turbidez del agua residual después de 3h de fotocátalisis bajo radiación solar. Los resultados muestran que la concentración de DQO disminuye muy poco por efecto de la fotólisis (AR-fot). En cuanto al tratamiento con el fotocatalizador (AR-ZnO), la Demanda Química de Oxígeno aumentó 29% en comparación con la concentración del control (AR). Este comportamiento puede deberse a la presencia de H_2O_2 en el agua residual, ya que durante la fotocátalisis en sistemas aireados se genera esta especie oxidativa [42]. El peróxido de hidrógeno tiene capacidad reductora, por lo tanto, pudo reducir al dicromato de potasio (empleado como oxidante), causando interferencia en el análisis de DQO [43, 44].

La turbidez del agua mantuvo valores similares en el tratamiento control y con el ZnO, presentando 122 y 124 NTU, respectivamente (figura 25). En el agua residual bajo radiación solar se observó 117 NTU. Este parámetro tiene un efecto directo en la eficiencia de la fotocátalisis, pues es la medida del grado de transparencia del agua. Un agua turbia mantiene partículas en suspensión, las cuales dispersan los fotones. Se ha descrito que, en fotocátalisis heterogénea, la velocidad de reacción es proporcional al flujo de fotones [45]. La turbidez que presentaba el agua residual municipal fue un factor que limitó la actividad del ZnO.

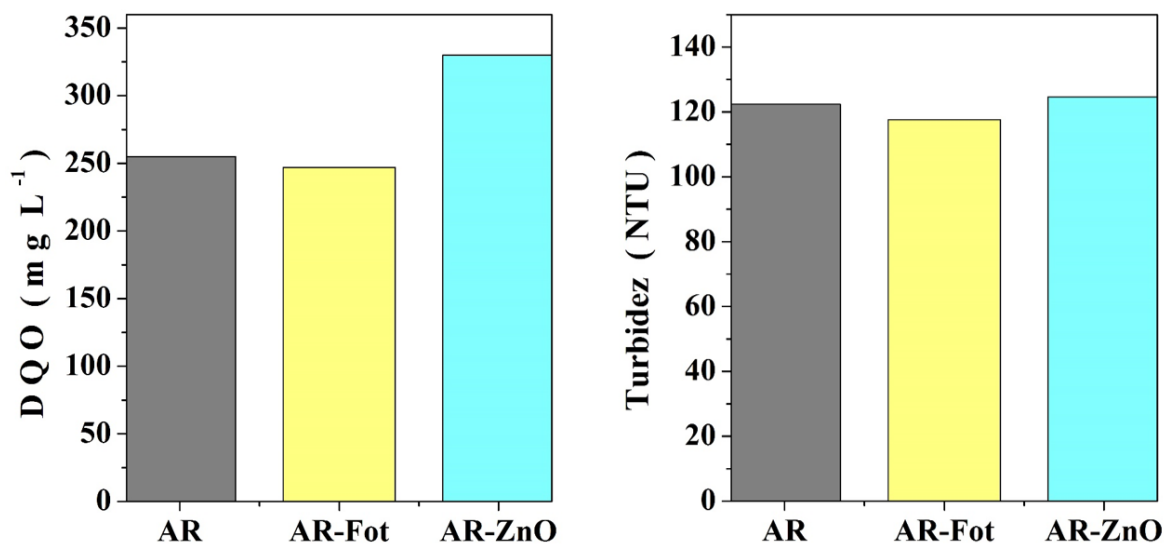


Figura 25. Demanda Química de Oxígeno y turbidez del agua residual municipal después de la fotocátalisis. AR: agua residual cruda; AR-Fot: agua residual tratada bajo radiación solar; AR-ZnO: agua residual tratada con óxido de zinc bajo radiación solar.

5.3.3.2. Nitrógeno Total y Nitrógeno Amoniacal

La figura 25 exhibe los gráficos de la concentración de nitrógeno total y nitrógeno amoniacal en el agua tratada. La disminución del contenido de nitrógeno total fue limitada, con la fotólisis se redujo 3.5%, y con la fotocátalisis 16.5%. Respecto al nitrógeno amoniacal, la concentración tuvo un descenso de 9.7% con la fotólisis. En contraste con el fotocatalizador se observó un aumento de 4.5% de NH₃. El incremento del nitrógeno amoniacal en presencia del ZnO sugiere que la degradación de compuestos nitrogenados del efluente aumentó su disponibilidad. Estos resultados coinciden con reportes previos como el de Bushaw-Newton y Moran [46], donde mencionan que la irradiación solar de sustancias húmicas produce una mayor biodisponibilidad de algunas especies de nitrógeno. Además, se ha mencionado que el ataque de radicales [•]OH al átomo del carbono alfa de compuestos orgánicos nitrogenados, origina la formación de NH₄⁺ (forma ionizada de NH₃) mediante un intermedio de amida y una hidrólisis adicional [47].

El comportamiento observado en fotocátalisis señala que los compuestos orgánicos del agua no lograron mineralizarse durante las 3 h de tratamiento. Se ha mencionado que la irradiación de agua residual causa que la materia orgánica de alto peso molecular se convierta en compuestos de menor peso sin alcanzar la mineralización [48, 49]. Además, se ha reportado

que la eliminación de contaminantes en aguas residuales se dificulta debido a la diversidad de compuestos que contienen. Al respecto, Klamerth y colaboradores [50] encontraron que el tratamiento de un efluente de agua municipal por Foto-Fenton no lograba la degradación total de los contaminantes. Se determinó que solo 17 de los 43 compuestos pudieron eliminarse, así mismo, se observó que varios contaminantes fueron muy resistentes a la degradación. Estos estudios demuestran la dificultad del tratamiento de aguas residuales, ya que contener una variedad de contaminantes complejos evidentemente dificulta el rendimiento del fotocatalizador. En contraste los trabajos que reportan altas eficiencias se refieren a la eliminación de un solo contaminante. La fotocatalisis de aguas residuales ofrece la alternativa de un tratamiento más rentable y amigable con el medio ambiente. No obstante, es necesario desarrollar modificaciones que permitan alcanzar mayores eficiencias de degradación.

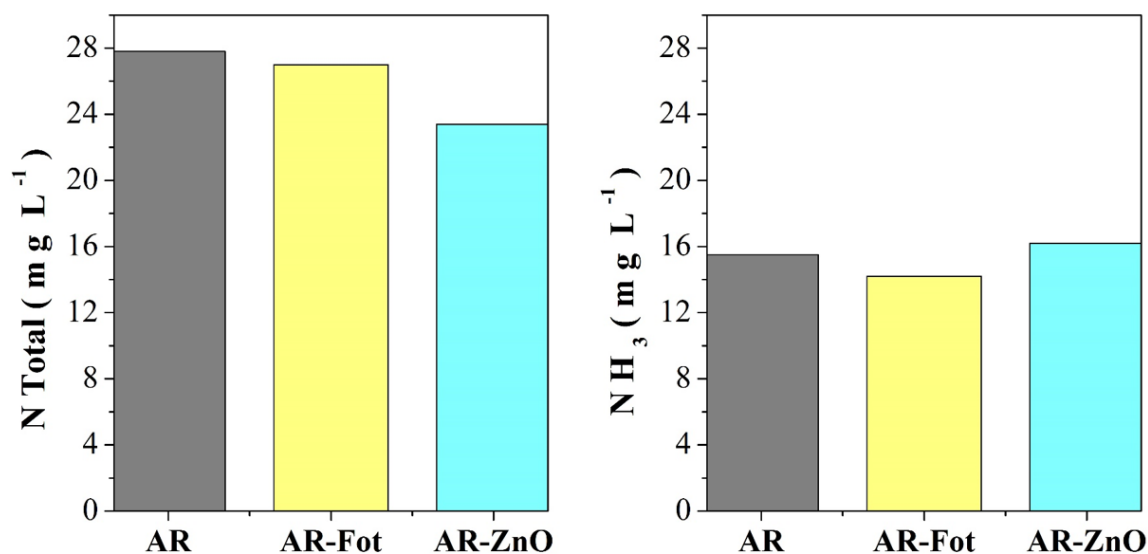


Figura 26. Contenido de Nitrógeno Total ($N\ Total$) y Nitrógeno amoniacal (NH_3) en el agua residual municipal después de la fotocatalisis. AR: agua residual cruda; AR-Fot: agua residual tratada bajo radiación solar; AR-ZnO: agua residual tratada con óxido de zinc bajo radiación solar.

5.4. Fitorremediación

5.4.1. Tolerancia de *M. aquaticum* al agua residual

Se realizó un ensayo durante 21 días para evaluar la tolerancia de las plantas al agua residual. Las condiciones que se estudiaron fueron plantas establecidas en agua residual cruda (PL/AR), plantas en agua tratada por electrocoagulación (PL/EC), y como control se colocaron plantas en agua potable (PL/AP). En la figura 27, pueden verse las plantas de *M. aquaticum* utilizadas para el ensayo de tolerancia.



Figura 27. Organismos de *M. aquaticum* usados para el ensayo de tolerancia al agua residual.

Al día siguiente de colocar los organismos en el agua, ocurrió el marchitamiento en todas las plantas establecidas en al agua tratada. La letalidad que se observó se atribuyó a la alta concentración de sales en el efluente. Debido a esto ya no se pudieron realizar los análisis en las plantas del tratamiento PL/EC. Una vez que transcurrieron 21 días, los organismos de los tratamientos PL/AP y PL/AR se retiraron del agua para realizar su caracterización.

5.4.1.1. Medición de biomasa

La figura 28 presenta los gráficos de longitud y peso de *M. aquaticum* al inicio de los ensayos y después de 21 días. Las plantas que fueron cultivadas con agua residual cruda tuvieron un desarrollo mejor que las plantas con agua potable. En promedio las plantas con agua residual tuvieron una longitud inicial de 59.21 cm, y al final del estudio la longitud fue de 72.11. Respecto a las plantas control, su tamaño inicial fue de 59.37 cm y el final de 70.06 cm.

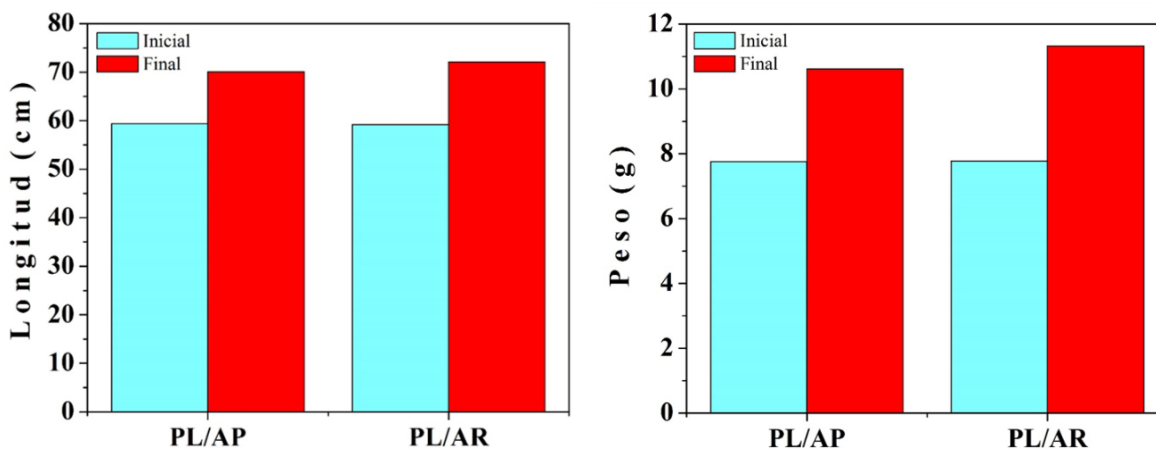


Figura 28. Longitud y peso de plantas de *M. aquaticum* establecidas en agua residual municipal durante 21 días. PL/AP: plantas cultivadas en agua potable; PL/AR: plantas cultivadas en agua residual municipal.

5.4.1.2. Análisis de clorofilas y carotenoides

Para determinar si el establecimiento de las plantas en el agua contaminada afectaba su estado fisiológico, se analizaron los pigmentos fotosintéticos como una medida de estrés en las plantas. El estudio de los pigmentos se hizo por la extracción y cuantificación de clorofilas [51, 20], y por Microscopía Confocal.

En la figura 29 se observan las concentraciones de pigmentos fotosintéticos en plantas de *M. aquaticum*. Puede verse que en las tres variables evaluadas el contenido de pigmentos fue mayor en las plantas con agua residual. La concentración de clorofila *a*, clorofila *b* y carotenoides incrementó en 83%, 85% y 52%, respectivamente, en comparación con el control (PL/AP). Además, se hizo un análisis por microscopía confocal en las hojas de las plantas para determinar clorofila *a* y *b* (figura 30). La intensidad de fluorescencia de las plantas del tratamiento PL/AR fue mayor en comparación con el control (PL/AP), esto indica que las plantas cultivadas en el agua residual tenían un contenido más alto de clorofilas, lo cual coincide con los resultados obtenidos en la cuantificación de los pigmentos fotosintéticos. En cuanto al análisis de la composición elemental de las plantas (tabla 6), se encontró un contenido de nitrógeno y carbono más alto respecto al que presentaron los organismos control. Estos resultados señalan que la planta además de exhibir tolerancia al

agua residual, utiliza compuestos presentes en el agua residual como fuente de nutrientes para su desarrollo.

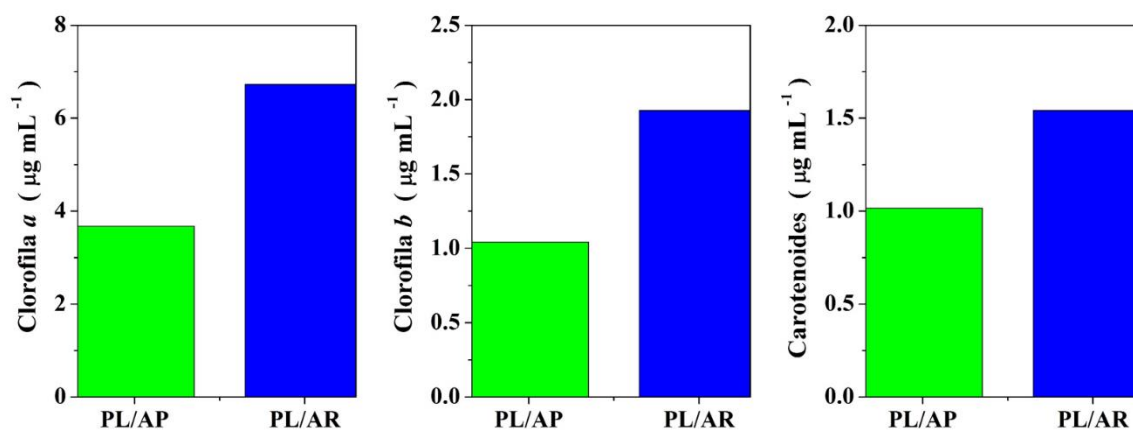


Figura 29. Contenido de clorofila a, b y carotenoides en plantas de *M. aquaticum* establecidas en agua residual municipal durante 21 días. PL/AP: plantas cultivadas en agua potable; PL/AR: plantas cultivadas en agua residual municipal.

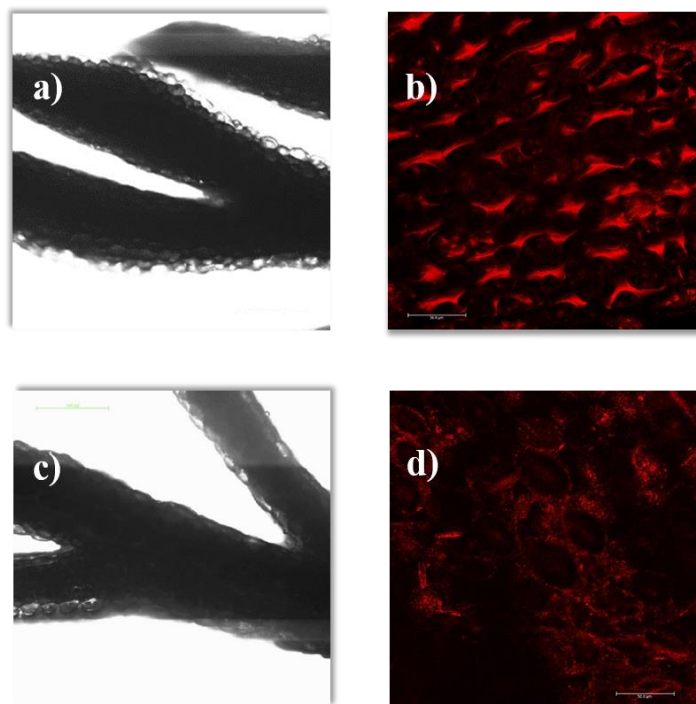


Figura 30. Microscopía confocal de hojas de *M. aquaticum*. a) sección de hoja analizada del tratamiento PL/AR; b) emisión del tratamiento PL/AR; c) sección de hoja analizada del tratamiento PL/AP; d) emisión del tratamiento PL/AP.

Tabla 6. Análisis de la composición elemental de plantas de *M. aquaticum* cultivadas en agua residual municipal por 21 días.

Muestra	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
PL/AP	1.72	41.21	5.48	0.24
PL/AR	1.60	39.76	5.33	0.27

5.5. Referencias

- 1] Day, R. A., & Underwood, A. L. (1989). *Química analítica cuantitativa* (No. 543.062). Prentice-Hall Hispanoamericana.
- [2] Bazrafshan, E., Biglari, H., & Mahvi, A. H. (2012). Humic acid removal from aqueous environments by electrocoagulation process using iron electrodes. *Journal of Chemistry*, 9(4), 2453-2461.
- [3] Zhou, Q., Li, X., Lin, Y., Yang, C., Tang, W., Wu, S., Li, D., Lou, W. (2019). Effects of copper ions on removal of nutrients from swine wastewater and on release of dissolved organic matter in duckweed systems. *Water Research*, 158, 171-181.
- [4] Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S., de Melo, J. V., & Martínez-Huitl, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299.
- [5] Barrera-Díaz, C. E., Frontana-Uribe, B. A., Roa-Morales, G., & Bilyeu, B. W. (2015). Reduction of pollutants and disinfection of industrial wastewater by an integrated system of copper electrocoagulation and electrochemically generated hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50(4), 406-413.
- [6] Baes, C., & Mesmer, R. E. (1986). *The Hydrolysis of Cations*, Robert E. Krieger, Malabar, FL.
- [7] Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2004). Deciphering the science behind electrocoagulation remove suspended clay particles from water. *Water Science and Technology*, 50(12), 177-184.
- [8] Prajapati, A. K., & Chaudhari, P. K. (2015). Physicochemical treatment of distillery wastewater—a review. *Chemical Engineering Communications*, 202(8), 1098-1117.
- [9] Edzwald, J. K., Becker, W. C., & Wattier, K. L. (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *Journal-American Water Works Association*, 77(4), 122-132.
- [10] Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., & Mopper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental science & technology*, 37(20), 4702-4708.
- [11] Wang, Y., Wang, Q., Gao, B. Y., Yue, Q., & Zhao, Y. (2012). The disinfection by-products precursors removal efficiency and the subsequent effects on chlorine decay for humic acid synthetic water treated by coagulation process and coagulation-ultrafiltration process. *Chemical engineering journal*, 193, 59-67.

- [12] Prajapati, A. K., Chaudhari, P. K., Pal, D., Chandrakar, A., & Choudhary, R. (2016). Electrocoagulation treatment of rice grain based distillery effluent using copper electrode. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 1-7.
- [13] Perez-Benito, J. F. Copper (II)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide: catalyst activation by halide ions. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 2001, 132(12), 1477-1492.
- [14] Petre, A. L., Carbajo, J. B., Rosal, R., García-Calvo, E., Letón, P., & Perdígón-Melón, J. A. (2015). Influence of water matrix on copper-catalysed continuous ozonation and related ecotoxicity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 233-240.
- [15] NOM-001-Ecol-1996. *Diario Oficial de la Federación; Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales: México, DF, 1997; 1–20.*
- [16] Theodoratos, P., Moirou, A., Xenidis, A., & Paspaliaris, I. (2000). The use of municipal sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities. *Journal of hazardous materials*, 77(1-3), 177-191.
- [17] Morozesk, M., Bonomo, M. M., Rocha, L. D., Duarte, I. D., Zanezi, E. R. L., Jesus, H. C., ... & Matsumoto, S. T. (2016). Landfill leachate sludge use as soil additive prior and after electrocoagulation treatment: A cytological assessment using CHO-k1 cells. *Chemosphere*, 158, 66-71.
- [18] Placek, A., Grobelak, A., & Kacprzak, M. (2016). Improving the phytoremediation of heavy metals contaminated soil by use of sewage sludge. *International journal of phytoremediation*, 18(6), 605-618.
- [19] P.E. Acuña-Avila, R. López, E. Viguera-Santiago, S. Hernández-López, M. Camacho-López, C. Ornelas-Gutierrez, W. Antunez, *AIP Adv.* 5 (6) (2015) 067109. <https://doi.org/10.1063/1.4922214>.
- [20] Y.G. Wang, S.P. Lau, X.H. Zhang, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, H.H. Hng, *Chem. Phys. Lett.* 375 (1-2) (2003) 113–118. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00842-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00842-X).
- [21] L. Yuan, C. Wang, R. Cai, Y. Wang, G. Zhou, J. *Cryst. Growth*, 390 (2014) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.036>.
- [22] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* 142 (2) (1966) 570. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570>.
- [23] J.M. Calleja, M. Cardona, *Phys. Rev. B.* 16 (8) (1977) 3753. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3753>.
- [24] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jimenez, B. Wang, M.J. Callahan, *Phys. Rev. B.* 75 (16) (2007) 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>.

- [25] I. Rocha-Mendoza, S. Camacho-López, Y. Luna-Palacios, Y. Esqueda-Barrón, M. A. Camacho-López, M. Camacho-López, G. Aguilar, *Opt. Laser Technol.* 99 (2018) 118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.08.021>.
- [26] Y. Esqueda-Barrón, M. Herrera, S. Camacho-López, *Appl. Surf. Sci.* 439 (2018) 681. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.081>.
- [27] Z.W. Dong, C.F. Zhang, H. Deng, G.J. You, S.X. Qian, *Mater. Chem. Phys.* 99 (1) (2006) 160-163. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.10.005>.
- [28] H. Zeng, W. Cai, B. Cao, J. Hu, Y. Li, P. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 88 (18) (2006) 181905. <https://doi.org/10.1063/1.2199968>.
- [29] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik, T. Srećković, *J. Raman Spectrosc.* 41 (9) (2010) 914-921. <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>.
- [30] Z. Xiao, M. Okada, G. Han, M. Ichimiya, K. Michibayashi, T. Itoh, Y. Neo, T. Aoki, H. Mimura, *J. Appl. Phys.* 104 (7) (2008) 073512. <https://doi.org/10.1063/1.2990050>.
- [31] J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, G.C. Yi, W. Choi, *Adv. Mater.* 16 (18) (2004) 1661-1664. <https://doi.org/10.1002/adma.200306673>.
- [32] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, H.J. Choi, *Adv. Funct. Mater.* 12 (5) (2002) 323-331. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(20020517\)12:5<323::AID-ADFM323>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1616-3028(20020517)12:5<323::AID-ADFM323>3.0.CO;2-G).
- [33] Z. Gu, M.P. Paranthaman, J. Xu, Z.W. Pan, *Acs Nano*, 3 (2) (2009) 273-278. <https://doi:10.1021/nn800759y>.
- [34] M.R. Alenezi, S.J. Henley, N.G. Emerson, S.R.P. Silva, *Nanoscale*, 6 (1) (2013) 235-247. <https://doi:10.1039/C3NR04519F>.
- [35] J. Elias, C. Lévy-Clément, M. Bechelany, J. Michler, G.Y. Wang, Z. Wang, L. Philippe, *Adv. Mater.* 22 (14) (2010) 1607-1612. <https://doi.org/10.1002/adma.200903098>.
- [36] G. Shen, Y. Bando, C.J. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 109 (21) (2005) 10578-10583. <https://doi.org/10.1021/jp051078a>.
- [37] E. Rego, J. Marto, P. São Marcos, J.A. Labrincha, *Appl. Catal., A*, 355 (1-2) (2009) 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.005>.
- [38] R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, S. Perumal, D. Karthikeyan, Y.R. Lee, *J. Photochem. Photobiol. B*, 162 (2016) 500-510. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.07.019>.
- [39] R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, S. Perumal, N. Karthik, D. Karthikeyan, M. Shanmugam, Y.R. Lee, *Photochem. Photobiol. A*, 350 (2018) 75-85. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.09.038>.

- [40] C. Hu, L. Lu, Y. Zhu, R. Li, Y. Xing, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 182-191. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.068>.
- [41] P. Nandi, D. Das, *Appl. Surf. Sci.* 465 (2018) 546-556. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.193>.
- [42] Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(3), 251-325.
- [43] Kang, Y. W., Cho, M. J., & Hwang, K. Y. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water research*, 33(5), 1247-1251.
- [44] Wu, T., & Englehardt, J. D. (2012). A new method for removal of hydrogen peroxide interference in the analysis of chemical oxygen demand. *Environmental science & technology*, 46(4), 2291-2298.
- [45] Prieto-Rodríguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Fernández-Ibáñez, P., Agüera, A., Blanco, J., & Malato, S. (2012). Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 119-125.
- [46] Bushaw-Newton, K. L., & Moran, M. A. (1999). Photochemical formation of biologically available nitrogen from dissolved humic substances in coastal marine systems. *Aquatic Microbial Ecology*, 18(3), 285-292.
- [47] Jing, J., Liu, M., Colvin, V. L., Li, W., & William, W. Y. (2011). Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 17-28.
- [48] Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J., & Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 955-969.
- [49] Dong, M. M., Mezyk, S. P., & Rosario-Ortiz, F. L. (2010). Reactivity of effluent organic matter (EfOM) with hydroxyl radical as a function of molecular weight. *Environmental science & technology*, 44(15), 5714-5720.
- [50] Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A., & Mailhot, G. (2012). Treatment of municipal wastewater treatment plant effluents with modified photo-Fenton as a tertiary treatment for the degradation of micro pollutants and disinfection. *Environmental science & technology*, 46(5), 2885-2892.
- [51] Lichtenthaler, H. K., & Wellburn, A. R. (1983). Determinations of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf extracts in different solvents.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6.1. Conclusiones

6.1.1. Electrocoagulación

Las aguas residuales municipales usadas durante la experimentación, presentaron un pH entre 7.2-7.6 antes del tratamiento electroquímico. El pH del agua residual favoreció la formación de especies $\text{Cu}(\text{OH})_2$, las cuales generaron los flóculos que ayudaron a la remoción de los contaminantes y acortaron el tiempo de sedimentación. La adición electroquímica de cobre redujo la concentración de contaminantes orgánicos en el efluente. La Demanda Química de Oxígeno disminuyó 45%, el color y turbidez se eliminaron en 56% y 50%, respectivamente. El valor de pH del agua tratada se encuentra en el rango permisible de la norma de descarga de aguas residuales. Aunque no se obtuvo una remoción total de los contaminantes, el tratamiento pudo mejorar los parámetros de calidad del agua, tales como DQO, color y turbidez. En este sentido, la EC puede aplicarse como un tratamiento de sedimentación avanzada para lograr una eficiencia mayor en la eliminación de contaminantes en comparación con los tratamientos convencionales.

6.1.2. Fotocatálisis

Se demostró la actividad fotocatalítica del ZnO obtenido a partir de la oxidación térmica de láminas galvanizadas comerciales. La técnica de síntesis permite que se controle la morfología del fotocatalizador. De acuerdo con la temperatura aplicada se obtendrá ZnO amorfo o policristalino, lo cual pudo determinarse por Espectroscopia Raman. Las estructuras 1D y 3D de ZnO son características de temperaturas de 500 y 600° C. Este método de síntesis de ZnO es una forma simple y económica de producir estructuras catalíticas de ZnO, utilizando láminas galvanizadas comerciales como material base. Con el método propuesto es factible preparar catalizadores de superficies mayores a las que se han reportado por otros métodos, esto puede facilitar la aplicación del material para el tratamiento de grandes volúmenes de agua.

El acoplamiento de la fotocatálisis y la electrocoagulación como un proceso continuo no fue factible. Durante el tratamiento, los sulfatos presentes en el agua tratada formaron compuestos con metales. Estos compuestos generaron productos de oxidación y causaron picaduras en el material, lo que afectó el rendimiento del fotocatalizador, además de imposibilitar su reutilización. No obstante, el ZnO pudo aplicarse para el tratamiento de aguas

residuales municipales, con la fotocátalisis se logró la reducción del 30% de DQO bajo radiación UV durante 3 h. En cuanto a la fotocátalisis con radiación solar, se observó que los compuestos orgánicos del agua se degradaron, sin embargo, no alcanzaron a mineralizarse durante las 3 horas de tratamiento con ZnO y radiación solar. La eficiencia del fotocatalizador se vio afectada por la turbidez y por la compleja composición del agua residual.

6.1.3. Fitorremediación

Al exponer a las plantas al agua residual tratada ocurrió su marchitamiento. La letalidad se atribuyó a la alta concentración de sales en el efluente. En contraste, las plantas cultivadas con agua residual cruda tuvieron un desarrollo mejor que las plantas con agua potable. Las concentraciones de pigmentos fotosintéticos fueron mayores en las plantas con agua residual. La concentración de clorofila *a*, clorofila *b* y carotenoides incrementó en 83%, 85% y 52%, respectivamente, en comparación con el control (PL/AP). Asimismo, se encontró un contenido de nitrógeno y carbono más alto en las plantas establecidas en el agua contaminada. Los resultados muestran que las plantas fueron tolerantes al agua residual, y que además utilizaron los compuestos presentes en el agua residual como fuente de nutrientes para su desarrollo.

6.2. Perspectivas

- Establecer un tratamiento previo a la fotocátalisis para disminuir el color y turbidez del agua residual, y de esta forma mejorar el rendimiento del fotocatalizador.
- Definir las condiciones de operación durante el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales municipales.
- Estudiar la contribución de *M. aquaticum* en la eliminación de contaminantes presentes en el agua residual municipal.
- Determinar la reducción de DQO en los experimentos de fotocátalisis y electrocoagulación considerando las interferencias que se presentaron durante el análisis.

ANEXOS

Artículo aceptado

Track your co-authored submission to Materials Science in Semiconductor Processing > Recibidos X



Materials Science in Semiconductor Processing <Evisesupport@elsevier.com>
para mí

mar., 12 feb. 2019 23:39 ☆ ↶ ⋮

🌐 Inglés > español Traducir mensaje

Desactivar para: inglés x

Dear Dr Ballesteros-Balbuena,

Submission no: MSSP_2019_233

Submission title: Study of photocatalytic activity using urchin-like and needle-like ZnO nanostructures obtained by thermal oxidation of a galvanized sheet

Corresponding author: Dr Marco Camacho-Lopez

Listed co-author(s): Dr Moneerrat Ballesteros-Balbuena, Dr Víctor Hugo Sánchez-Castrejón, Dr Alfredo Rafael Vilchis-Nestor, Dr Gabriela Roa-Morales, Dr. Carlos Barrera-Díaz, Dr santiago camacho-lopez, Dr Enrique Viguera-Santiago, Dr Patricia Balderas-Hernández

Dr Camacho-Lopez has submitted a manuscript to Materials Science in Semiconductor Processing and listed you as a co-author. This email is to let you know we will be in contact with updates at each decision stage of the submission process.

The link below takes you to a webpage where you can sign in to our submission system using your existing Elsevier profile credentials or register to create a new profile. You will then have the opportunity to tailor these updates and view reviewer and editor comments once they become available.

http://www.evises.com/profile/api/navigate/MSSP?resourceUri=%2Fco-author%2F%3Fdpid%3Dinvite_email_coauthoroutreach13688001%23%2FMSSP%2Fsubmission%2FMSSP_2019_233&email=moneerrat.ballesteros@gmail.com&firstName=Moneerrat&surname=Ballesteros-Balbuena&country=Mexico&institution=UNIVERSIDAD+AUTONOMA+DEL+ESTADO+DE+MEXICO&title=Dr

If you are not a co-author of this manuscript, please contact Researcher Support at: <https://service.elsevier.com>

Thank you very much for your submission and we will be in touch as soon as we have any news to share.

Materials Science in Semiconductor Processing

If you do not wish to receive further update emails on your co-authored submission, you can unsubscribe via this link:

<http://www.evises.com/co-author#/MSSP/unsubscribe/moneerrat.ballesteros@gmail.com/3PgQmIXWeFRoHLY3ZP1xBduG8W5Ea-EaxsEQEyBDynJvxihJK0QpuT4kxwIRChanMg432iQ0rZRN6T6-w>

↶ Responder

➡ Reenviar



View Letter

[Close](#)

Date: Jan 21, 2020
To: "Marco Camacho-Lopez" macamacholo@uaemex.mx,mramanmarco@gmail.com
From: Sammy Chan eesserver@eesmail.elsevier.com
Reply To: Sammy Chan sli.chan@unsw.edu.au
Subject: Your Submission MATCHEMPHYS-D-19-00838R1

Ms. Ref. No.: MATCHEMPHYS-D-19-00838R1
Title: Photocatalytic urchin-like and needle-like ZnO nanostructures synthesized by thermal oxidation
Materials Chemistry and Physics

Dear Marco,

I am pleased to confirm that your paper "Photocatalytic urchin-like and needle-like ZnO nanostructures synthesized by thermal oxidation" has been accepted for publication in Materials Chemistry and Physics.

Your accepted manuscript will now be transferred to our production department and work will begin on creation of the proof. If we need any additional information to create the proof, we will let you know. If not, you will be contacted again in the next few days with a request to approve the proof and to complete a number of online forms that are required for publication.

Any additional comments from the Editor and Reviewers can be found below.

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards,

Sammy Chan, PhD, ARSM, FIMMM, FAIE, CEng, CSci
Co-Editor-in-Chief
Materials Chemistry and Physics

Comments from the Editors and Reviewers:

Reviewer #2: The authors have moderately addressed the issues raised by the reviewers. My opinion is that it can be published in Materials Chemistry and Physics.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

[Close](#)

Capítulo de libro aceptado

Buscar correo

1 de 1.428

Confirmación de recepción del capítulo de Libro Recibidos x

TOPICOS AMBIENTALES
para mí, gabyroam

21:44 (hace 2 horas)

Estimada Monserrat Ballesteros

Confirmación de recibido del capítulo corregido. En breve les haremos llegar la carta de aceptación.

Saludos cordiales

Comité Editorial
Libro Tópicos en Ciencias Ambientales



Toluca, Estado de México a 21 de enero del 2020

Monserrat Ballesteros Balbuena
Patricia Balderas Hernández
Gabriela Roa Morales
Carlos E. Barrera Díaz
AUTORES DEL LIBRO
“TOPICOS EN CIENCIAS AMBIENTALES”
PRESENTE

Por medio del presente, tenemos el gusto de informarles que ha sido aceptado el capítulo “Sedimentación avanzada de aguas residuales municipales a través de la electrodisolución de iones de cobre” para ser publicado en el libro “Tópicos en Ciencias Ambientales 2020”.

Sin más por el momento, les agradecemos su valiosa colaboración y aprovechamos la ocasión para enviarles un cordial saludo.

ATENTAMENTE
“PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO”
“2020, Año del 25 Aniversario de los Estudios de Doctorado de la UAEM”

INSTITUTO INTERAMERICANO
DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS
DEL AGUA
ITCA

E. ALEJANDRA TEUTLI SEQUEIRA VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA
CO-EDITORA DEL LIBRO

c.c.p. Archivo

Participación en congresos



Asociación Mexicana de Química Analítica, A.C.
San Francisco 1626, Despacho 808, Colonia del Valle,
Benito Juárez, 03100 Ciudad de México
AMQ 860307 PKS

Ciudad de México, a 27 de abril de 2018.

**Montserrat Ballesteros Balbuena, Patricia Balderas Hernández,
Gabriela Roa Morales, Carlos Barrera Díaz**

Presente

Estimados Colegas:

Por este conducto, es un placer informarles que su trabajo de investigación:

**"TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES MEDIANTE UN SISTEMA DE
ELECTRODAGULACIÓN" (Amb20)**

ha sido aceptado por el Comité Científico para su presentación en el XXXI Congreso Nacional de Química Analítica, que se llevará a cabo del 13 al 15 de junio de 2018 en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

En unos días más le comunicaremos la modalidad en que dicho trabajo será presentado, así como lugar, fecha y hora de la presentación.

Agradecemos su participación, sabiendo que con ella se contribuye al avance del conocimiento en este campo de la Química.

Sin más por el momento, reciban un cordial saludo.

ATENTAMENTE


Dra. María Teresa Ramírez Silva
Presidente de la AMQA


Dra. Olivia Zamora Martínez
Presidente en turno de la
Junta de Representantes



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

otorga el presente:

RECONOCIMIENTO

a

M. Ballesteros-Balbuena, G. Roa-Morales, A. R. Vilchis- Néstor, V. H. Sánchez-Castrejón, E. Viguera- Santiago, P. Balderas-Hernández, C. Barrera-Díaz, S. Camacho-López, M. Camacho-López

por su destacada participación en la modalidad de póster, con el trabajo **"ZnO como catalizador en la fotodegradación de azul de metileno"**

En el marco de celebración del XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society del 2 al 6 de junio / 2019, en la ciudad de Querétaro, MÉXICO.

Dr. Ricardo Orozco Cruz
Presidente
Sociedad Mexicana de Electroquímica
2017-2019

Dra. Julieta Torres González
Directora General
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.