



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
INSTITUTO DE CIENCIAS
POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES
EN EL EFLUENTE DE LA PTAR SAN FRANCISCO DE LA
CIUDAD DE PUEBLA, MEDIANTE CATALIZADORES DE TiO_2
Y ZnO/TiO_2**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

BERENICE ÁNGEL HERNÁNDEZ

Director de tesis: **DR. FERNANDO HERNÁNDEZ ALDANA**
Codirector de tesis: **DRA. GABRIELA PÉREZ OSORIO**



Septiembre 2018



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**



POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
PRESENTES EN EL EFLUENTE DE LA PTAR SAN
FRANCISCO DE LA CIUDAD DE PUEBLA, MEDIANTE
CATALIZADORES DE TiO_2 Y ZnO/TiO_2**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

BERENICE ÁNGEL HERNÁNDEZ

Comité Tutorial

Director de tesis	Dr. Fernando Hernández Aldana
Codirector de tesis	Dra. Gabriela Pérez Osorio
Integrante comité	Dr. Manuel Huerta Lara
Integrante comité	Dr. Ricardo Darío Peña Moreno
Integrante comité	Dra. Rosalía del Carmen Castelán Vega

Septiembre 2018

Contenido

RESUMEN	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUCCIÓN	9
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
3. JUSTIFICACIÓN	12
4. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN	13
5. HIPÓTESIS	13
6. OBJETIVOS	13
6.1 Objetivo General	13
6.2 Objetivos específicos	13
7. MARCO TEÓRICO	14
7.1 El agua	14
7.1.1 Agua a nivel mundial	15
7.1.2 El agua en México	15
7.1.3 Agua en el estado de Puebla	16
7.2 Contaminación del agua	17
7.2.1 Efectos de la contaminación del agua	17
7.2.2 Principales contaminantes del agua	18
7.3 Tratamiento de aguas residuales	19
7.3.1 Tratamiento de aguas residuales de la Planta San Francisco	20
7.4 Procesos avanzados de oxidación	21
7.4.1 Fotocatálisis heterogénea	22
7.4.1.1 Desinfección de agua por fotocátalisis heterogénea	23
7.4.2 Catalizadores	24
7.4.2.1 Catalizadores de TiO ₂	24
7.4.2.2 Catalizadores de ZnO	25
7.4.2.3 Método sol-gel	26
7.5 Marco legal	28
8 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	29
8.1 Localización	29

8.2 Fase de campo.....	29
8.3 Fase de laboratorio	30
8.3.1 Síntesis de catalizadores mediante el método sol-gel	30
8.3.2 Caracterización de catalizadores	31
8.3.3 Pruebas de Fotodegradación.....	33
8.3.4 Caracterización fisicoquímica del efluente de la PTAR.....	35
8.3.5 Determinación de los compuestos orgánicos	36
8.3.6 Identificación y cuantificación de microorganismos	36
8.3.7 Ensayo de toxicidad aguda de agua residual	37
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
9.1 Síntesis de los catalizadores de ZnO/TiO ₂ mediante el método sol-gel	41
9.2 Caracterización de los catalizadores.....	41
9.2.1 Difracción de Rayos X	42
9.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	45
9.2.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE)	46
9.2.4 Adsorción de nitrógeno	46
9.3 Tratamiento fotoquímico al agua residual	49
9.4 Caracterización Fisicoquímica del efluente de la PTAR.....	50
9.4.1 Comparativa Con Normativa Internacional	52
9.5 Cuantificación e identificación de microorganismos	53
9.6 Identificación de compuestos orgánicos.....	56
9.7 Ensayo de Toxicidad	58
10. PERSPECTIVA EN CIENCIAS AMBIENTALES	65
11. CONCLUSIONES	68
12. ANEXO 1.	69
13. ANEXO 2.	70
14. ANEXO 3	71
15. BIBLIOGRAFÍA	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Distribución del agua.....	13
Figura 2	Regiones hidrológico-administrativas en México.....	15
Figura 3	Diagrama de Flujo de la PTAR San Francisco.....	20
Figura 4	Procesos que ocurren en la fotocatalisis.....	22
Figura 5	Energía en el band gap de diversos semiconductores.....	24
Figura 6	Esquema del proceso sol-gel.....	26
Figura 7	Proceso sol-gel para la elaboración del catalizador.....	30
Figura 8	Fotorreactor batch.....	33
Figura 9	Reactor solar.....	34
Figura 10	Diagrama del ensayo microbiológico.....	36
Figura 11	Meristemo radical de ajo.....	38
Figura 12	Catalizadores sintetizados mediante sol-gel.....	40
Figura 13	Difractogramas de los catalizadores.....	42
Figura 14	Micrografía de los catalizadores a 10 000X.....	44
Figura 15	Gráficos de resultados de EDE para los catalizadores.....	45
Figura 16	Clasificación de Brunauer de isotermas de adsorción.....	46
Figura 17	Isoterma de adsorción de N ₂ del catalizador de TiO ₂ obtenido mediante el método BET.....	47
Figura 18	Isoterma de adsorción de N ₂ del catalizador de ZnO/TiO ₂ obtenido mediante el método BET.....	47
Figura 19	Espectros UV de las pruebas de fotodegradación.....	48
Figura 20	Análisis estadístico del ensayo microbiológico.....	54
Figura 21	Aberraciones en células de ajo.....	58
Figura 22	Células de los ajos irrigados con agua de los diferentes tipos de tratamiento.....	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Tipos generales de contaminantes del agua	17
Tabla 2	Características y condiciones del equipo de DRX.....	31
Tabla 3	Características y condiciones del equipo de MEB	31
Tabla 4	Diseño de experimentos de las pruebas de fotodegradación.....	32
Tabla 5	Identificación propuesta en el manual BIOXON	36
Tabla 6	Diseño del ensayo en <i>Allium sativum</i>	38
Tabla 7	Cálculo del tamaño de cristalito	43
Tabla 8	Claves asignadas a los ensayos	48
Tabla 9	Caracterización fisicoquímica antes y después de los tratamientos fotoquímicos	50
Tabla 10	Comparación de normativa internacional en materia de aguas residuales.....	52
Tabla 11	Conteo en placa de los microorganismos	52
Tabla 12	Microorganismos persistentes al tratamiento	53
Tabla 13	Medición de absorbancia	54
Tabla 14	Compuestos orgánicos presentes en el efluente de la PTAR.....	55
Tabla 15	Compuestos orgánicos presentes después de los diferentes tratamientos.....	57
Tabla 16	Coefficientes de inhibición.....	59
Tabla 17	Índice mitótico	61
Tabla 18	Inhibición mitótica y frecuencia de células anómalas.....	63

RESUMEN

La escasez de agua dulce debido a diversos factores como la contaminación, provoca que varias comunidades reutilicen las aguas residuales para irrigación, sin embargo; no contar con el acondicionamiento y manejo adecuado de estas aguas genera un impacto negativo sobre la salud de las personas y los ecosistemas.

El uso de nanomateriales representa una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas residuales debido a que pueden realizar procesos fotocatalíticos que generan una profunda transformación química de los contaminantes tanto biodegradables como no biodegradables y pueden usarse en mezclas complejas de compuestos como es el agua residual. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores TiO_2 y ZnO/TiO_2 mediante el método sol-gel para su posible uso en la degradación de compuestos orgánicos en agua residual. Una vez obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Fisisorción de nitrógeno.

Se realizaron pruebas de degradación con los catalizadores y luz ultravioleta natural y artificial. Para las pruebas con luz artificial se utilizó un fotorreactor batch, y para las pruebas con luz natural se utilizó un reactor solar que se compone de un matraz bola marca Pyrex hecho de borosilicato con 95% de transmisión UV y capacidad de 1000 mL.

Para determinar la eficiencia de los tratamientos se realizaron análisis fisicoquímicos de la calidad del agua, ensayos microbiológicos, análisis de los compuestos orgánicos presentes mediante cromatografía de gases acoplado a masas y análisis de toxicidad aguda en *Allium sativum*, todo esto con la finalidad de cuantificar e identificar la degradación de contaminantes y los posibles efectos del uso de la luz UV.

Los resultados muestran que ambos catalizadores y ambos tipos de luz ultravioleta actúan como inactivadores de microorganismos reduciendo desde 3.6×10^8 hasta 16,300 UFC. Además, degradan la materia orgánica y los efluentes tratados no generan toxicidad aguda.

Palabras Clave: Fotocatálisis heterogénea, luz ultravioleta, catalizadores, energía solar, toxicidad aguda.

ABSTRACT

The shortage of fresh water due to various factors such as pollution, causes the reuse wastewater for irrigation by several communities; however, not having the proper conditioning and management generates a negative impact on people's health and on the environment.

The use of nanomaterials represents an attractive alternative remediation treatment because the photocatalytic processes that catalyze, which generate a deep chemical transformation of biodegradable and non-biodegradable contaminants and can be used in complex mixtures of compounds such as wastewater. In the present work, using the sol-gel method the synthesis of two catalysts was carried out, one of composed of TiO₂ and the other composed of a mixture of ZnO/TiO₂. Both catalysts were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and isotherms of nitrogen adsorption techniques.

Degradation tests were carried out with catalysts and ultraviolet light (natural and artificial). For artificial light testing, a photoreactor was used in batch mode, and for natural light testing a solar reactor that consist of a Pyrex ball made of borosilicate with 95% UV transmission and a capacity of 1000 mL was used.

To determine the efficiency of the treatments, physicochemical analyzes of water quality, microbiological assays, analysis of organic compounds present by gas chromatography coupled to masses spectrometry and analysis of acute toxicity in *Allium sativum* were carried out to quantify and identify the degradation of contaminants and the possible effects of the use of UV light.

The results show that both catalysts and types of ultraviolet light act as inactivators of microorganisms reducing from 3.6×10^8 to 16,300 CFU. In addition, they degrade organic matter and the treated effluents do not generate acute toxicity.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, ultraviolet light, catalysts, solar energy, acute toxicity.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un componente fundamental para asegurar la integridad y la sustentabilidad del medio ambiente, debido a que es necesaria para preservar la vida en el planeta. Para la humanidad el agua es uno de los recursos más importantes ya que determina las actividades sociales, económicas y ambientales, y es necesaria para el desarrollo tecnológico (UNESCO, 2015). Sin embargo, los servicios de agua y saneamiento inexistentes, insuficientes o gestionados de forma inapropiada exponen a la población y a los ecosistemas a riesgos para su salud (OMS, 2015).

De los 2,100 millones de personas que no disponen de agua gestionada de forma segura, 844 millones carecen del servicio básico de agua potable. Esto incluye a 263 millones de personas que tienen que emplear más de 30 minutos por viaje para recoger agua de fuentes que se encuentran lejos de su hogar, y 159 millones que todavía beben agua no tratada procedente de fuentes de agua superficial, como arroyos o lagos. En 90 países, el progreso hacia el saneamiento básico es demasiado lento, lo que significa que sus habitantes no alcanzarán la cobertura universal para 2030 (OMS, 2017).

Con base en la información proporcionada por el inventario de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) de la Comisión Nacional del Agua 2016, el municipio de Puebla cuenta con 5 plantas activas: Atoyac sur, Parque Ecológico, Alseseca, Barranca del Conde y San Francisco.

La planta San Francisco se ubica en el Boulevard Kepler S/N en la reserva territorial Atlixcáyotl. Esta planta tiene una capacidad instalada de 1,100 L/s; sin embargo, el caudal tratado es de 1,292 L/s (CONAGUA, 2016). El tipo de tratamiento de la planta es un proceso primario avanzado, lo cual significa que cuenta con un pretratamiento, tratamiento primario (clarifloculación) y una etapa de desinfección (cloración). Su cuerpo receptor es el Río Atoyac.

CONAGUA estima que al 2014 se reusaban directamente (antes de su descarga) 21.8 m³/s de aguas residuales tratadas. En tanto que se reusaban indirectamente (después de su descarga) 69.4 m³/s de aguas residuales tratadas. En el estado de Puebla el 54% de las descargas sin tratamiento son vertidas en suelos y barrancas y se estima que el 39% se vierte en el río Atoyac (INEGI , 2013); sí a este dato le añadimos que el principal uso de agua en el estado de Puebla es el agrícola con 1,611,000,000 m³/año. Se puede pensar que parte de esa agua residual descargada al Atoyac es reusada para fines agrícolas; lo que implica que los contaminantes

provenientes de las aguas residuales también llegan a los suelos, plantas, alimentos, animales y personas.

Una alternativa viable para la eliminación de estas sustancias contaminantes del agua tanto por su eficiencia como por su bajo costo es el uso de alternativas que involucren la radiación ultravioleta, como es el caso de los procesos de oxidación avanzados (POA's).

La aplicación de procesos fotoquímicos ha tomado gran importancia por su alta eficiencia en procesos de eliminación de contaminantes en agua. La fotocatalisis es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un catalizador (semiconductor) al grado de comportarse como un material conductor en cuya superficie se desarrollarán reacciones de óxido-reducción. Se generan radicales libres muy reactivos, mismos que atacarán a las especies a su alrededor rompiendo los enlaces moleculares y oxidándolas o reduciéndolas hasta convertirlas en especies menos complejas. (Garcés Giraldo, Hernández Ángel, Peñuela Mesa, & Rodríguez Restrepo, 2006)

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La escasez de agua dulce debido a la contaminación ha provocado que gran cantidad de comunidades reutilicen las aguas residuales sin el acondicionamiento adecuado para el riego de cultivos. Lo anterior causa impactos ecológicos significativos y sobre la salud de las personas que consumen estos productos. Sin embargo dichos impactos se podrían reducir considerablemente si el agua residual se tratara de manera adecuada, disminuyendo la concentración de contaminantes orgánicos así como la toxicidad.

Debido a que la calidad de las aguas residuales originadas en la ciudad de Puebla está deteriorada y rebasan los límites máximos permisibles de contaminantes establecidos en la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, es necesario adoptar estrategias que consigan mejorar la calidad de los efluentes a un bajo costo como parte de la solución ya que éstos son descargados directamente sobre los ríos Atoyac y Alseseca.

La mayoría de las plantas de tratamiento del municipio de Puebla sólo cuentan con tratamiento primario avanzado a pesar de que tienen a su cargo el tratamiento de aguas residuales domésticas, industriales y hospitalarias; lo que no garantiza que todos los contaminantes orgánicos y los microorganismos, especialmente los patógenos sean eliminados mediante este tratamiento.

Compuestos como cloroformo, triclorometano, tetraclorometano y cloruro de metileno como solventes, compuestos halogenados utilizados en la fabricación de tintes, productos farmacéuticos y plásticos son altamente tóxicos para las bacterias utilizadas en el tratamiento de aguas residuales (Vaezzadeh Naderi, Bustillo-Lecompte, Mehrvar, & Abdekhodaie, 2017). Todos los compuestos mencionados anteriormente tienen una característica común en que son no iónicos en carga o estructura, lo que hace que se disuelvan rápidamente en la pared celular ejerciendo toxicidad. Como resultado, pueden surgir efectos no deseados tales como pérdidas en la eficacia del tratamiento, infracciones del permiso de descarga e incrementos del costo operativo si este tipo de compuestos no se eliminan (Barrera, 2011)

Los principios del tratamiento primario avanzado pueden ser aplicados en combinación con otros procesos, como los procesos avanzados de oxidación, que acoplados ya sea al comienzo, en medio o al final del tratamiento de las aguas residuales brinde los mayores beneficios económicos y ambientales es su aplicación.

3. JUSTIFICACIÓN

La contaminación de ríos, lagunas, presas y otros cuerpos receptores de aguas residuales se ha constituido como una preocupación de primer orden, en virtud de su incidencia sobre la calidad de vida de la población y el desarrollo de las actividades económicas que requieren del uso del agua. Esta preocupación ha dado lugar al surgimiento de un esquema jurídico administrativo para la regulación de este problema, el que, a su vez, ha estimulado el crecimiento de las inversiones en proyectos de saneamiento ambiental. Si se considera que el uso de los recursos significa un alto costo de oportunidad, resulta muy importante elevar la calidad de las inversiones a través del mejoramiento de su rentabilidad social (CEPEP, 1995).

Los principales beneficios de los proyectos ambientales pueden ser considerados como intangibles o incalculables debido a que se refieren al mejoramiento de la calidad de vida de la población a través del mejoramiento del ambiente, eliminando los malos olores, las plagas, los focos de infección y todos los aspectos indeseables, permitiendo, el desarrollo de la flora y la fauna (CEPEP, 1995). Sin embargo, el implementar un tratamiento fotoquímico que consista en degradar los contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales que han sido sometidas al Tratamiento Primario Avanzado de la Planta San Francisco, se obtendrían beneficios que podrán ser evaluados al comparar algunos parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y toxicológicos obtenidos antes y después de que el agua haya sido sometida a dicho tratamiento. Esto significará una mejora a la calidad del agua del efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales y por lo tanto estará cumpliendo con la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales minimizando el impacto ambiental en los cuerpos de agua receptores. Al mismo tiempo este proyecto entrega como producto agua tratada que puede ser utilizada en actividades tales como el riego de áreas verdes, el lavado de automóviles, algunas actividades industriales, entre otros usos sin presentar ningún riesgo ambiental, motivo suficiente para realizar esta investigación.

4. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cómo es la eficiencia fotocatalítica del ZnO/TiO₂ comparada con la del TiO₂ para degradar compuestos orgánicos, inorgánicos oxidables e inactivar microorganismos presentes en el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales?

5. HIPÓTESIS

Con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ en el tratamiento de diversos contaminantes presentes en las aguas residuales se han planteado diversas estrategias como la síntesis de TiO₂ de tamaño nanométrico y el dopaje con metales de transición. Por lo que el catalizador TiO₂ sintetizado mediante el método sol-gel y dopado con ZnO presenta una mayor actividad fotocatalítica que la del TiO₂ para degradar compuestos orgánicos, inorgánicos oxidables e inactivar microorganismos.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo General

Evaluar cuál catalizador sintetizado a partir de TiO₂ es la mejor alternativa en la degradación de compuestos orgánicos, inorgánicos oxidables y la desactivación de microorganismos del efluente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales “San Francisco” del estado de Puebla.

6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los catalizadores TiO₂ y ZnO/TiO₂ mediante el método sol-gel
- Caracterizar los catalizadores TiO₂ y ZnO/TiO₂ mediante DRX, MEB, EDE y adsorción de nitrógeno.
- Realizar tratamientos fotoquímicos al efluente de la planta de tratamiento San Francisco.
- Caracterizar fisicoquímicamente el efluente de la planta de tratamientos San Francisco antes y después de los tratamientos fotoquímicos.
- Cuantificar e identificar los principales microorganismos presentes en el efluente de la PTAR antes y después de los tratamientos fotoquímicos.
- Determinar los compuestos orgánicos, inorgánicos y tóxicos presentes en el efluente antes y después de los tratamientos fotoquímicos.
- Determinar la toxicidad del efluente antes y después de los tratamientos fotoquímicos mediante ensayos de toxicidad aguda sobre raíces de *Allium sativum*.

7. MARCO TEÓRICO

7.1 El agua

El 70% de la superficie mundial está cubierto por agua, pero el 97.5% es agua salada y se encuentra en mares y océanos. El agua dulce se encuentra en menor proporción y está congelada en los casquetes polares (2.0%) y en el agua subterránea almacenada hasta los 1000 m de profundidad (0.5%) superando el agua fácilmente accesible de lagos y ríos del mundo. La distribución del agua se muestra en la figura 1.

La distribución de agua dulce en el planeta no es equitativa. Aunque muchas regiones cuentan aún con agua suficiente para cubrir las necesidades de cada individuo se requiere que ésta sea manejada y usada adecuadamente (Fernández Cirelli & du Mortier, s.f.).

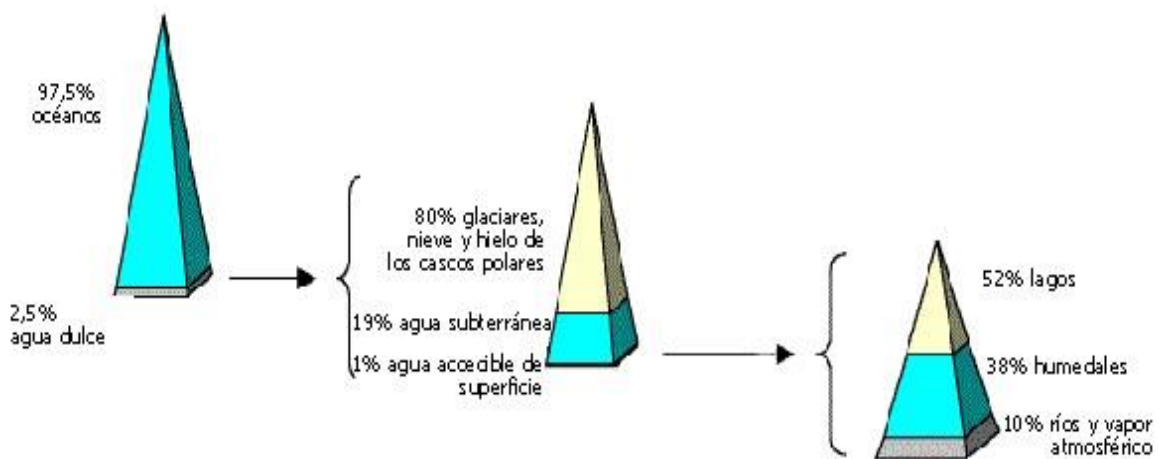


Figura 1. Distribución del agua (Fernández Cirelli & du Mortier, s.f.)

7.1.1 Agua a nivel mundial

La disponibilidad de agua en el mundo es de aproximadamente 1 386 billones de hm^3 en promedio anual. Mucha de esta agua se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva. Se estima que solamente el 0.77% de ella se encuentra como agua dulce accesible al ser humano. (Comisión Nacional del Agua, 2015)

Durante la década de 1990 el mundo padeció 143 sequías que afectaron a 185 millones de personas. Sostiene el informe publicado el día 22 de marzo por la OMS. «El aumento de la población, el mal manejo del agua, el uso indiscriminado de las reservas subterráneas y el calentamiento planetario se combinan para crear el espectro de millones de personas, las más pobres del planeta, ancladas en la marginación debido a la falta de agua».

En todo el mundo, alrededor de 3 de cada 10 personas, o 2100 millones de personas, carecen de acceso a agua potable y disponible en el hogar, y 6 de cada 10, o 4500 millones, carecen de un saneamiento seguro, según el informe de la OMS y del UNICEF (Organización Mundial de la Salud, 2017). En 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció explícitamente el derecho humano al abastecimiento de agua y al saneamiento en donde se establece que todas las personas tienen derecho a disponer de agua suficiente y de una calidad aceptable, para uso personal y doméstico.

7.1.2 El agua en México

La extensión territorial de los Estados Unidos Mexicanos comprende 1964 millones de km^2 , de los cuales 1959 millones de km^2 corresponden a la superficie continental y el resto a las áreas insulares.

Para fines de administración y preservación de las aguas nacionales, el país se ha dividido en trece Regiones Hidrológico-Administrativas (RHA), las cuales están formadas por agrupaciones de cuencas, consideradas las unidades básicas de gestión de los recursos hídricos. Los límites de las RHA respetan la división municipal para facilitar la integración de la información socioeconómica.



Figura 2. Regiones hidrológico-administrativas en México (Comisión Nacional del Agua, 2015)

Las regiones del sureste presentan dos terceras partes del agua renovable en el país, con una quinta parte de la población que aporta la quinta parte del PIB nacional. Las regiones del norte, centro y noroeste cuentan con una tercera parte del agua renovable en el país, cuatro quintas partes de la población y de la aportación regional al PIB nacional. (Comisión Nacional del Agua, 2015)

7.1.3 Agua en el estado de Puebla

Las aguas superficiales del estado de Puebla están distribuidas en cuatro regiones hidrológicas: RH18 “Balsas”, RH26 “Pánuco”, RH27 “Tuxpan-Nautla” y RH28 “Papaloapan”. La región hidrológica RH18 “Balsas” cubre el 59.12% de la superficie estatal, drenando las aguas del centro y sur de la entidad hacia el río Atoyac que se convierte en el río Balsas y finalmente vierte sus aguas al océano Pacífico. La región hidrológica RH27 “Tuxpan-Nautla” cubre el 23.64% de la superficie estatal, drenando las aguas del norte de la entidad hacia Golfo de México. La región hidrológica RH28 “Papaloapan” cubre el 16.73% de la superficie estatal, drenando las aguas del extremo sureste de la entidad hacia Golfo de México. La región hidrológica RH26 “Pánuco” con la cuenca Río Moctezuma, cubre el 0.51% de la superficie estatal, drenando las aguas de una pequeña porción del territorio colindante con el estado de Hidalgo (ver anexo 1).

Según datos del Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, el estado de Puebla cuenta con una superficie de cuerpos de agua de 46.70 km², sin embargo sólo cuenta con 71 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales por lo

que sólo 38 de sus municipios realizan algún tratamiento a sus aguas residuales; un 81% recibe tratamiento primario y un 17% recibe tratamiento secundario o convencional con filtros biológicos, lodos activados y sistema dual y una desinfección basada en la cloración; el 54% de las descargas sin tratamiento han sido arrojadas en suelos y barrancas y se estima que el 39% se vierte en el río Atoyac.

CONAGUA estimó en 2014 que el mayor uso del agua en el estado se empleaba en la agricultura, mientras que el abastecimiento público sólo representaba un 20% y las industrias un 4%. La agricultura representa el mayor porcentaje de uso de agua en el Estado donde el río Atoyac, como el río Alseseca, recorren gran parte del territorio de Puebla, actuando como cuerpos receptores de las aguas residuales industriales y municipales, aunado a esto el uso del agua de la presa de Valsequillo se utiliza para riego agrícola del Distrito de Riego 030 Valsequillo que abarca los valles de Tecamachalco, Tlacotepec, Tepanco y Tehuacán – Puebla (Díaz, y otros, 2008).

7.2 Contaminación del agua

La facilidad de regeneración del agua, y su aparente abundancia, hace que el agua se utilice como el vertedero habitual de los residuos producidos por las actividades humanas lo que genera su contaminación.

La contaminación del agua se define como el daño o alteración del agua por efecto de productos extraños (Prieto Bolívar, 2004).

Esta contaminación puede ser producida por los residuos vertidos, los fertilizantes, pesticidas o químicos que desembocan en las aguas dulces y que acaban por contaminar también el agua salada.

Son muchos y muy graves los daños causados por el descontrol y mala administración del agua superficial, generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos (Manahan S. E., 2006).

7.2.1 Efectos de la contaminación del agua

De las 37 enfermedades más comunes entre la población de América Latina, 21 están relacionadas con la falta de agua y con agua contaminada (OMS, Hospitales, 2016). Las enfermedades transmitidas por medio del agua contaminada pueden originarse por medio de los insectos que se reproducen en agua estancada, por contacto directo con el agua o por consumir agua contaminada. La acumulación de contaminantes en los cuerpos de agua como los lagos, ríos y los mares provoca diferentes efectos en las características físicas, químicas y biológicas del agua afectándola de manera diferente.

La putrefacción de la materia orgánica en el agua produce una disminución de la cantidad de oxígeno (la cual es evaluada mediante la Demanda Biológica de Oxígeno, DBO) que causa graves daños a la flora y fauna acuática, pero que desaparece al término del proceso de putrefacción. Otros contaminantes como los metales pesados (plomo, cadmio, mercurio), ciertos plaguicidas, los cianuros, los hidrocarburos, el arsénico y el fenol provocan prácticamente la destrucción de los ecosistemas acuáticos (Medio-Ambiente.info, 2009).

7.2.2 Principales contaminantes del agua

Los contaminantes del agua pueden provenir de una gran variedad de fuentes, es importante tener como indicadores a los principales contaminantes para que sean representativos de las diferentes fuentes de contaminación.

Los contaminantes del agua pueden agruparse en algunas categorías generales, tal como se resume en la tabla 1.

Tabla1. Tipos generales de contaminantes del agua (Manahan S. E., 2006).

Tipo de contaminante	Impacto
Elementos traza	Salud, vida acuática, toxicidad.
Metales pesados	Salud, vida acuática, toxicidad.
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, vida acuática.
Nutrientes de algas	Eutrofización
Contaminantes orgánicos traza	Toxicidad
Plaguicidas	Toxicidad, vida acuática, fauna.
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual.
Materia orgánica	Calidad del agua, niveles de oxígeno.
Patógenos	Efectos en la salud.
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación visual.
Sedimentos	Calidad de agua, vida acuática, fauna.
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad de agua, vida acuática
Compuestos carcinógenos químicos	Incidencia de cáncer
Sustancias que dan sabor, color y olor	Calidad de agua, vida acuática, contaminación visual.

7.3 Tratamiento de aguas residuales

Las plantas de tratamiento de aguas reducen la contaminación en las aguas de desecho a un nivel que la naturaleza puede manejar (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 2011). El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes presentes en el agua de uso humano.

La selección de los procesos de tratamiento de aguas residuales o la serie de procesos depende de un cierto número de factores, entre los que se incluyen: Las características del agua residual (DBO, materia en suspensión, pH, productos tóxicos), calidad del efluente de salida requerido, costo de los procesos, entre otros.

Estos procesos de tratamiento son típicamente referidos a un: Pretratamiento, tratamiento primario (asentamiento de sólidos), tratamiento secundario (tratamiento biológico de la materia orgánica disuelta presente en el agua residual, transformándola en sólidos suspendidos que se eliminan fácilmente), tratamiento terciario (pasos adicionales como lagunas, microfiltración o desinfección) (Manahan, 2006).

➤ Pretratamiento

Consiste en separar del agua residual tanto por operaciones físicas como por operaciones mecánicas, la mayor cantidad de materias que por su naturaleza (grasas, aceites, etc.) o por su tamaño (ramas, latas, etc.) crearían problemas en los tratamientos posteriores (Ramalho, 1996).

➤ Tratamiento primario

El tratamiento primario del agua residual consiste en la eliminación de la materia insoluble como arenas, grasas y espumas del agua. Esas sustancias grasas consisten en aceites, ceras, ácidos grasos libres y jabones insolubles que contienen calcio y magnesio. Normalmente, una parte de las grasas se sedimenta con el lodo y otra parte flota en la superficie de donde puede eliminarse mediante un dispositivo antiespumante o desnatador (Manahan, 2006).

➤ Tratamiento secundario

El tratamiento secundario por procesos biológicos aerobios toma muchas formas, pero consiste básicamente en la acción de microorganismos, a los que se añade oxígeno, que degradan el material orgánico en solución o suspensión hasta que la DBO del efluente residual se reduce a niveles aceptables (Manahan, 2006).

➤ Tratamiento terciario

El tratamiento terciario es la serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario convencional (Manahan, 2006). Para eliminar parte de la contaminación de las aguas en la industria se han utilizado hasta la fecha diferentes tecnologías de tratamiento terciario, como son la nanofiltración, la microfiltración, la electrocoagulación, los procesos avanzados H₂O₂/UV y la fotocátalisis heterogénea y homogénea, así como tratamientos combinados de fotocátalisis y oxidación electrolítica (Garcés Giraldo L. F., Hernández Ángel, Peñuela Mesa, Rodríguez Restrepo, & Salazar Palacio, 2006).

7.3.1 Tratamiento de aguas residuales de la Planta San Francisco

La Planta de Tratamiento de Aguas Residuales San Francisco se encarga de darle tratamiento al 40% del volumen total generado en la zona metropolitana de Puebla, para ser sometidas al Tratamiento Primario Avanzado que consta de las siguientes etapas y que se representa en la figura 3:

Pretratamiento

- Bombeo de agua cruda desbastada
- Llegada de influente, pozo de gruesos y desbaste grueso
- Desbaste fino automático
- Desarenador-desengrasador aireado

Tratamiento Primario

- Clarifloculación

Tratamiento final.

- Desinfección (cloración en tanque de contacto de cloro). Cabe destacar que actualmente no se encuentra en funcionamiento el tanque de cloración.

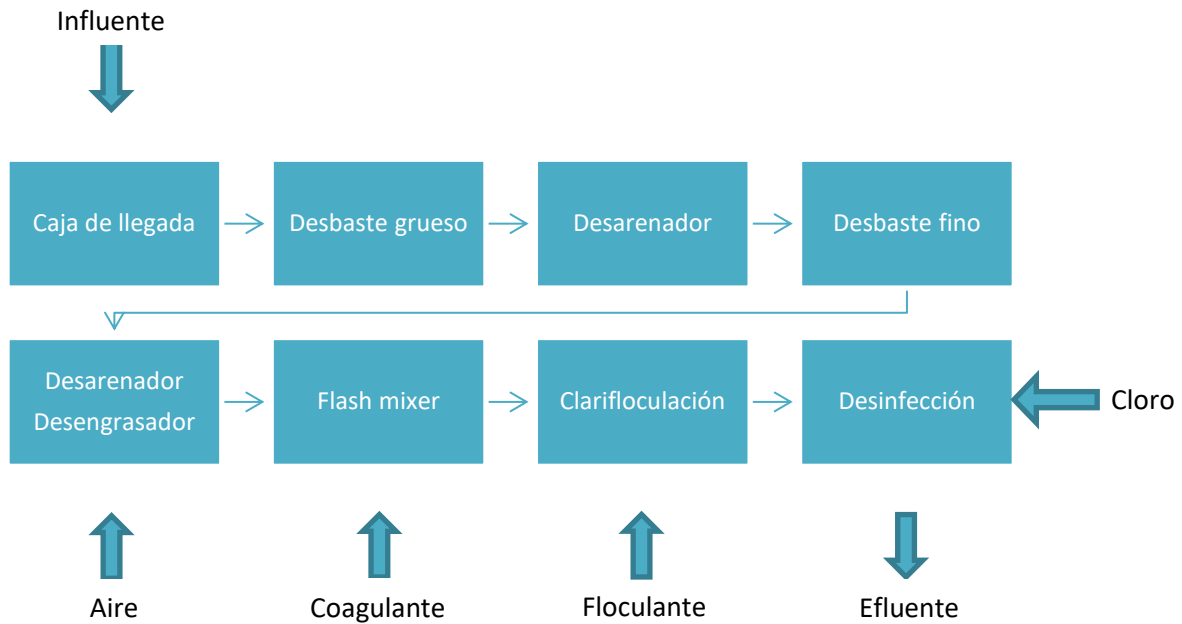
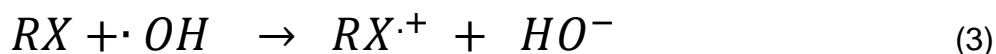
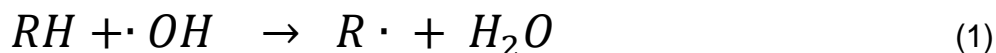


Figura 3. Diagrama de Flujo de la PTAR "San Francisco. Fuente: Elaboración propia.

7.4 Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación involucran la generación de especies altamente oxidantes que reaccionan rápidamente y que pueden degradar fácilmente sustancias orgánicas. Una de las especies más oxidantes que se logran formar dentro de estas reacciones son los radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$). Estos radicales pueden oxidar contaminantes orgánicos mediante la extracción de hidrógeno o mediante adición electrofílica a los dobles enlaces presentes para formar radicales libres que pueden reaccionar con moléculas de oxígeno formando peroxiradicales e iniciar una serie de reacciones oxidantes que llevan a la completa mineralización del contaminante orgánico que se desea degradar (Domènech, Jardim, & Litter, 2012). Dentro de estos procesos se encuentran las técnicas fotoquímicas que son ampliamente utilizadas para la purificación del agua, entre otras aplicaciones (Yurkova, y otros, 2013).

En este proceso se llevan a cabo de forma general las siguientes reacciones:



Donde R es un radical alquilo o arilo y X es un halógeno.

7.4.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) (Domènech, Jardim, & Litter, 2012).

Los compuestos aromáticos pueden ser hidroxilados por el radical HO•, reactivo que conduce a oxidación/adición sucesiva y eventualmente apertura del anillo. Los intermediarios resultantes, principalmente los aldehídos y ácidos carboxílicos se carboxilarán aún más para producir dióxido de carbono y agua (Nan Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010).

La figura 4 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor (por ejemplo, O₂ y materia orgánica).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores: TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. La mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de baja alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar ya que solo requiere captar la máxima cantidad de radiación ultravioleta. Uno de los equipos más utilizados para este propósito son los colectores solares, los cuales mediante láminas de aluminio concentran la radiación UV solar hacia el interior (Vásquez & Peñuela, 2010).

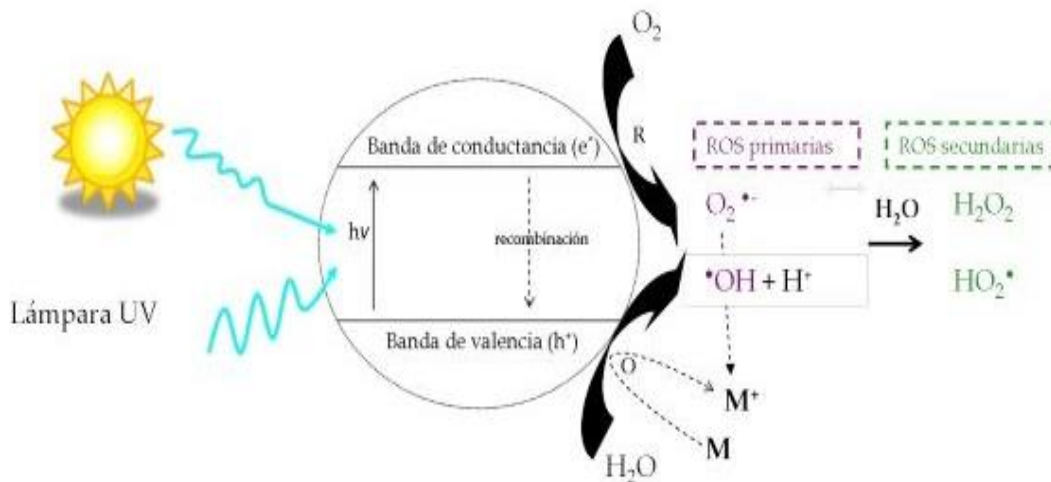


Figura 4. Procesos que ocurren en la fotocatalisis (Escuadra , y otros, 2015)

7.4.1.1 Desinfección de agua por fotocatalisis heterogénea

En las últimas dos décadas, la legislación ambiental en todo el mundo se ha vuelto más restrictiva. Por este motivo, en los últimos 10 a 15 años, se realizaron diversas investigaciones para el desarrollo de tecnologías de tratamiento de residuos y abatimiento de contaminantes con relaciones costo/beneficio adecuadas. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea ha sido bastante investigada, ya que el HO• es uno de los radicales libres más reactivos y uno de los oxidantes más fuertes (McGuigan, y otros, 2012).

Se ha comprobado fehacientemente que la radiación UV es eficiente en la inactivación de bacterias, virus (colifago, virus de la hepatitis A, polivirus y rotavirus) y protozoarios (por ejemplo, cistos de *Giardia lamblia* y *Giardia muris*, *Acanthamoeba rhyodes* y *Cryptosporidium*) (Guimarães, Ibañez, Litter, & Pizarro).

El mecanismo de emisión de luz ultravioleta es sencillo: dentro de la lámpara, que es un tubo hecho de cuarzo o sílice, un arco eléctrico golpea una mezcla de vapor de mercurio y argón que hay en el interior. Cuando la corriente eléctrica golpea la mezcla el argón no participa, ya que su función es sólo ayudar a encender la lámpara, extender la vida del electrodo y reducir las pérdidas. Pero las moléculas del mercurio se excitan y cuando los electrones de las órbitas externas descienden a órbitas de menor nivel energético, emiten la energía sobrante en forma de radiación ultravioleta (Biblioteca Virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental) (Department of the Army, 1996) (Garcés Giraldo, Hernández Ángel, Peñuela Mesa, & Rodríguez Restrepo, 2006)

7.4.2 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin consumirse él mismo. Los catalizadores desempeñan un papel cada vez más importante en la consecución de un medio ambiente más limpio, mediante la destrucción de contaminantes y mediante el desarrollo de procesos industriales más limpios que generen menos subproductos. Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad (Suárez, 2002)

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad de producto deseado, por ejemplo.

Con el tiempo de uso la actividad del catalizador tiende a disminuir. Esta variación, decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente se llama envejecimiento, en tanto que cuando es brusca, generalmente se trata de un fenómeno de envenenamiento. El fenómeno de desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador.

La estabilidad de un catalizador es la característica que se relaciona con la vida útil del catalizador (Torres Martínez, Khasirov, & Elizondo V., 2001).

7.4.2.1 Catalizadores de TiO₂

El TiO₂ en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en las plantas de tratamiento de aguas; también es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire (Li, Li, Li, & Yin, 2006).

El uso de UV/TiO₂ aparece como una técnica muy prometedora, ya que: (a) evita la formación de compuestos halogenados, que pueden ser peligrosos (carcinogénicos o mutagénicos) o malolientes; (b) no es una técnica cara; (c) parece actuar sobre todos los tipos de bacterias, incluyendo Gram (+) y (-), y sobre otros microorganismos. La variedad de microorganismos tratados hasta el momento, indica la versatilidad de la técnica: bacterias, como *Escherichia coli*, *Lactobacillus acidophilus*, *coliformes fecales*, *Streptococcus mutans*, *Streptococcus rattus*, *Streptococcus cricetus*, *Streptococcus sobrinus* AHT, *Deinococcus radiophilus* (que es resistente a los rayos γ y poco atacable por HO[•]), *Serratia marcescens*; levaduras, como *Saccharomyces cerevisiae*; algas, como *Chlorella vulgaris*, y virus como MS2 fago, *B. fragilis* y *Poliovirus* (Guimarães, Ibañez, Litter, & Pizarro).

Se han hecho estudios en donde el TiO₂ se combina con óxidos metálicos o metales de transición como el Fe, Zn, Cu, Ni y V para incrementar su actividad fotocatalítica (Khairy & Zakaria, 2014).

7.4.2.2 Catalizadores de ZnO

A partir de una revisión de la actividad fotocatalítica de muestras de ZnO preparadas, se puede concluir que el rendimiento fotocatalítico de los fotocatalizadores de ZnO está significativamente influenciado por su morfología, tamaño de partícula, cristalinidad (Becker, Reddy Raghupathi, St. Pierre, Zhao, & Koodali, 2011), orientación del cristal (Kislov, y otros, 2009) y propiedades ópticas (Farboda & Jafarpoor, 2014).

El ZnO se ha utilizado en diferentes aplicaciones por sus propiedades especiales, tales como su naturaleza no tóxica, su estabilidad química y mecánica económica y excelente (Farboda & Jafarpoor, 2014).

El ZnO a menudo se ha considerado una alternativa válida al TiO₂ debido a sus buenas propiedades optoelectrónicas, catalíticas y fotoquímicas junto con su bajo costo, además de que posee espacio de banda de 3,2 eV similar al de la fase de anatasa de TiO₂, dependiendo del método de preparación (Jaramillo-Páez, Navío, Hidalgo, & Macías, 2017).

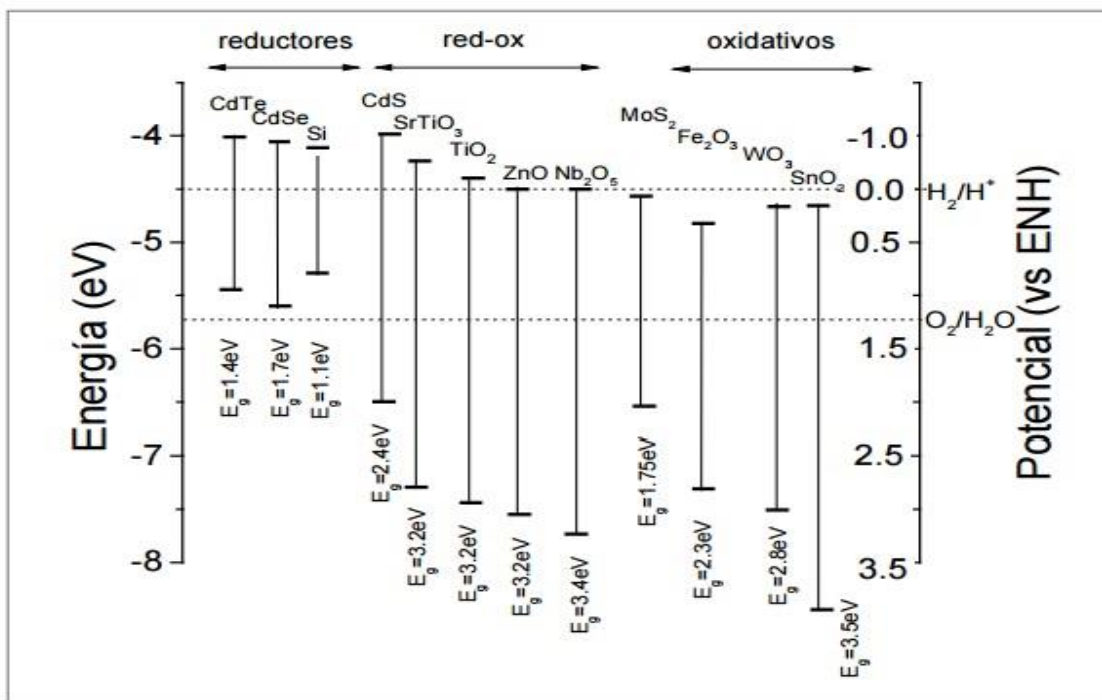


Figura 5. Energía en el band gap de diversos semiconductores (Guimarães, Ibañez, Litter, & Pizarro)

7.4.2.3 Método sol-gel

Primero se describe y luego se dice cómo se comporta con respecto a otros materiales. En comparación con otros métodos, la ruta sol-gel se considera como un buen método para la síntesis de óxido metálico ultrafino (H. Chen, 2011) y se ha utilizado ampliamente para preparar partículas de dióxido de titanio (Mehrizad, Gharbani , & Motameni Tabatabaii , 2009) .

El método sol-gel se desarrolló desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. El sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y condensación conllevan a la formación gradual de la red de fase sólida (L.C, 1988).

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtiene una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (Boujday, Wünsch, P. Portes, J.-F. Bocquet, & Justin, 2004) (Lakshmi, Patrissi, & Martin, 1997). Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel.

Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada. En la figura 6 se puede observar una imagen del proceso sol-gel (L.C, 1988).

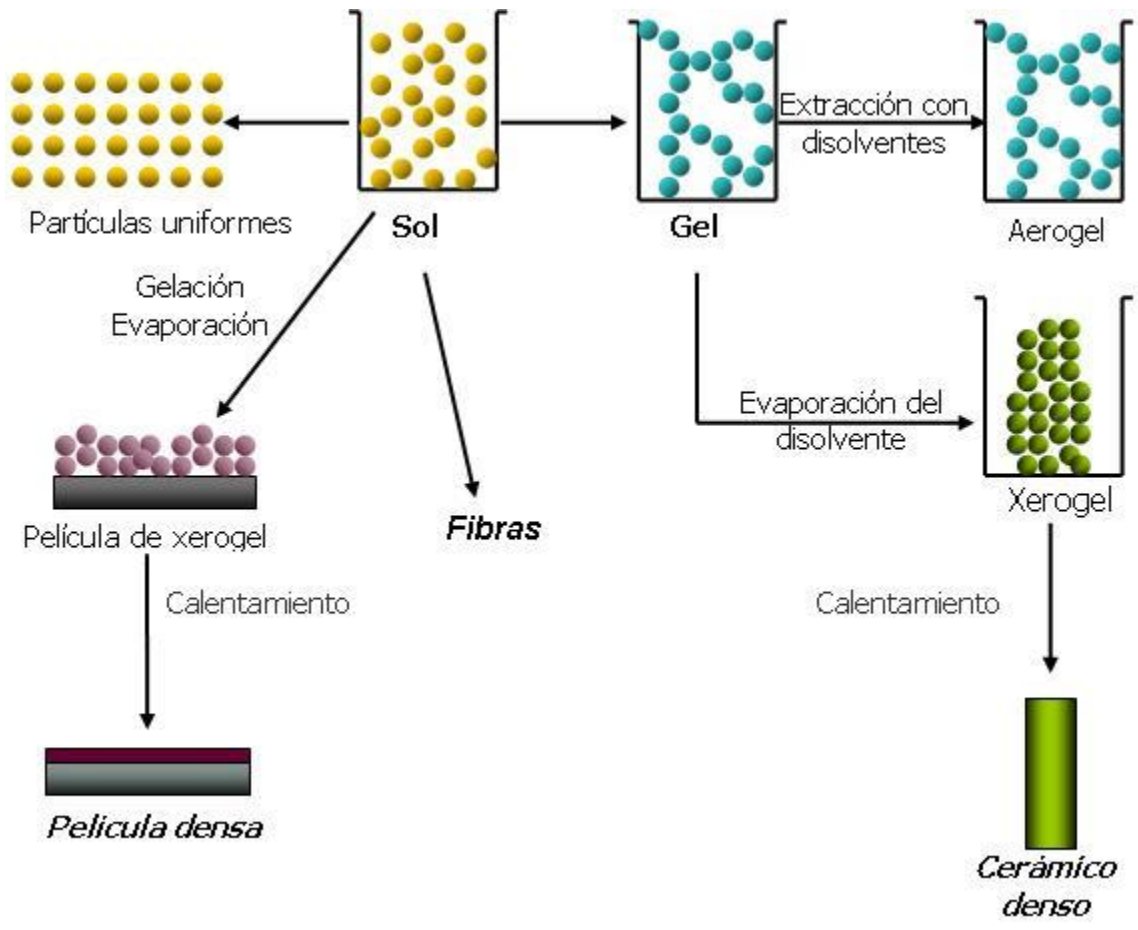


Figura 6. Esquema del proceso sol-gel (Alvarado Rivera)

7.5 Marco legal

Las principales leyes y normas que se tomarán en cuenta para efecto de esta investigación son las siguientes:

- Ley de Aguas Nacionales
- Ley del Aguas para el Estado de Puebla
- NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- NOM-003-SEMARNAT-1997. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.
- NMX-AA-003-1980. Aguas Residuales-Muestreo
- NMX-AA-004. Determinación de sólidos sedimentables en aguas residuales - Método del cono Imhoff.
- NMX-AA-006. Determinación de materia flotante - Método visual con malla específica.
- NMX-AA-007. Determinación de la temperatura - Método visual con termómetro.
- NMX-AA-008. Determinación de pH - Método potenciométrico.
- NMX-AA-034. Determinación de sólidos en agua - Método gravimétrico.

El uso de normatividad asegura la calidad, exactitud y precisión de los resultados obtenidos de las pruebas fisicoquímicas, ya que las normas mexicanas están avaladas por las autoridades mexicanas e internacionales.

8 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

8.1 Localización

Este trabajo tiene como objeto de estudio el efluente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales municipales “San Francisco” del Estado de Puebla. Esta planta se encuentra ubicada en calle Kepler S/N en la Reserva Territorial Atlixcáyotl, Puebla, Puebla. Con coordenadas 19°01'24.2"N 98°13'58.5"W



8.2 Fase de campo

Se realizaron 5 muestreos, en los meses de marzo, julio y diciembre de 2017 y en febrero y abril de 2018. Para cada muestreo se tomaron 6 muestras simples a lo largo del día, es decir que se tomó una muestra cada 4 horas y se mezclaron para formar una muestra compuesta procedente del efluente de la planta de tratamiento San Francisco, de acuerdo con las especificaciones de la norma NMX-AA-003-1980 Aguas Residuales-Muestreo.

Para realizar el muestro se necesitaron:

- Recipientes de polietileno estériles con tapas de cierre hermético, para el transporte y conservación de las muestras de aguas residuales.
- Muestreadores automáticos
- Hielera o refrigerador
- Rotuladores y etiquetas de diferenciación

8.3 Fase de laboratorio

8.3.1 Síntesis de catalizadores mediante el método sol-gel

Se tomaron como referencia las metodologías propuestas por bibliografía consultada (Khairy & Zakaria, 2014) y (Moradi, Aberoomand-Azar, Raeis-Farshid, Abedini-Khorrami, & Hadi Givianrad, 2016) para la elaboración de los catalizadores.

Para la preparación del catalizador ZnO/TiO_2 se disolvió Tetrabutóxido de Titanio (TBT) como precursor en etanol (solvente) en una proporción molar de 1:9 respectivamente y se dejó en agitación durante 15 minutos para obtener la solución precursora. Se añadió lentamente una mezcla 10:6:1 M de etanol, ácido acético y agua desionizada en la solución precursora, se mantuvo en agitación vigorosa y continua hasta obtener el sol (transparente/amarillo). El ácido acético actuó como inhibidor para reducir la pronta hidrólisis del TBT y para ajustar el valor de pH a 5.

Por otro lado, se preparó una solución 1:110 M de nitrato de Zinc hexahidratado y etanol, se agitó durante 15 minutos; posteriormente se añadió a esa solución una mezcla de etanol, dietanolamina (estabilizador) y agua desionizada en una proporción de 10:2:1 M. La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 15 minutos con la finalidad de obtener el sol de ZnO .

Posteriormente, se añadió directamente en el sol de TiO_2 . Esta nueva mezcla se dejó envejecer durante 24 horas. Se le dio un tratamiento de calor durante 10 minutos a 350°C e inmediatamente se elevó la temperatura a 500°C durante 5 horas. En la figura 7 se muestra el esquema del procedimiento seguido para la elaboración del catalizador.

El catalizador dopado de ZnO/TiO_2 se preparó en una proporción 10:50 M respectivamente, ya que en trabajos anteriores se ha demostrado que el catalizador con una relación ZnO/TiO_2 de 10:50 M tiene una forma cristalina y anatasa, acelera la eficacia catalítica. (Moradi, Aberoomand-Azar, Raeis-Farshid, Abedini-Khorrami, & Hadi Givianrad, 2016)

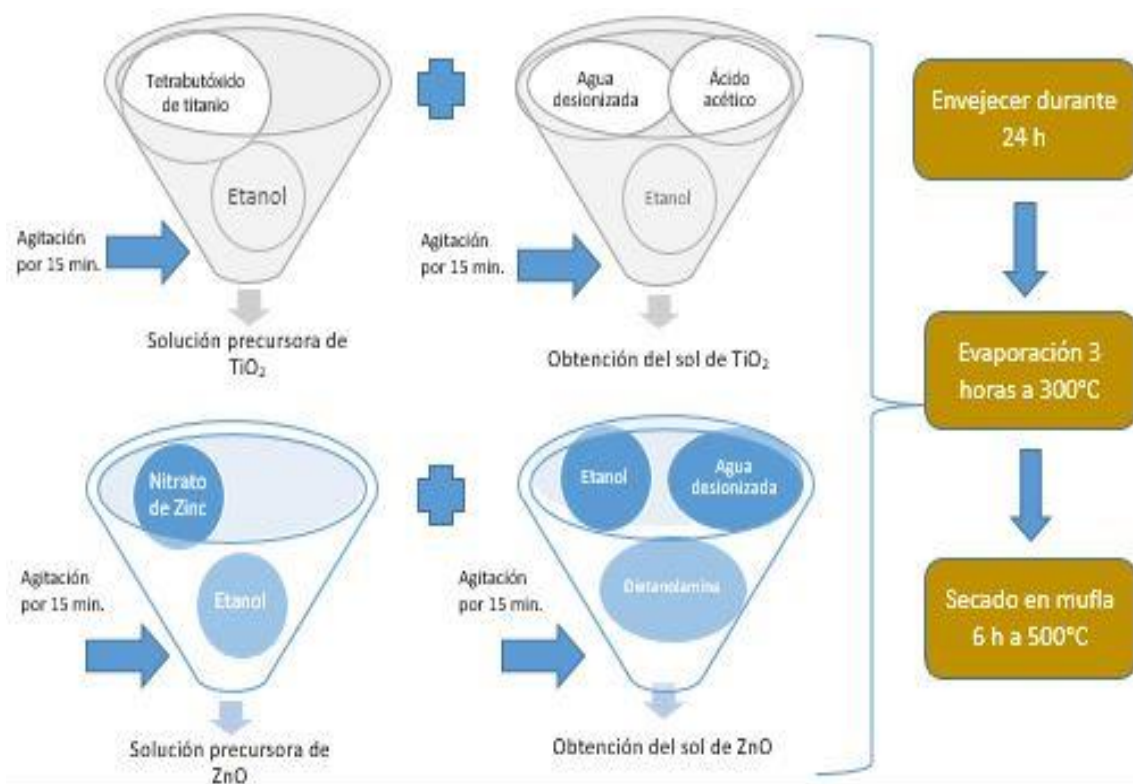


Figura 7. Proceso sol-gel para la elaboración del catalizador (Elaboración propia)

Para la preparación del catalizador de TiO_2 se disolvió el TBT con el etanol para obtener la solución precursora y se le añadió la mezcla 10:6:1 M de etanol, ácido acético y agua desionizada para obtener el sol; se dejó envejecer y se le dio el tratamiento térmico.

8.3.2 Caracterización de catalizadores

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla mediante los equipos de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Dispersa de Energía (EDE). Y en el laboratorio de catálisis de Ciencias Químicas se realizó el análisis de fisiorción de nitrógeno.

DRX

La difracción de rayos X se realizó con un equipo Brucker D8 Discover, el cual posee un detector Eye Lince que mide los ángulos de incidencia desde 5° hasta 90°. Con esta técnica se identificaron las fases de los óxidos. Algunas de las características y condiciones bajo las que trabajó el equipo utilizado se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Características y condiciones del equipo de DRX. *(Elaboración propia)*

Característica/Condición	Valor
Tamaño de paso	0.02°
Tiempo de incidencia	0.5 s
Ángulos de inicio y término	5°-90°
Tipo de ángulo	2 θ / θ
Distancia de rendijas a la fuente	0.6 mm
Temperatura	25 °C

MEB

Para la microscopía electrónica de barrido se utilizó el equipo JEOL JSM-6610 LV que cuenta con filamento de tungsteno y que opera a 15 V; con el cual se obtuvieron las imágenes morfológicas de los catalizadores. Las características de este equipo son las siguientes se describen en la tabla 3.

Tabla 3. Características y condiciones del equipo de MEB. *(Elaboración propia)*

Característica	Descripción
Resolución	Modo a alto vacío (3.0 nm, 30 kV)
Aumento	5X a 300, 000 X
Lentes objetivos	Lente súper cónico
Tipo de detectores	Retrodispersados, secundarios y de descomposición química elemental

EDE

La espectroscopía dispersiva de energía se llevó a cabo con el microscopio del equipo JEOL JSM-6610 LV que cuenta con el detector que permite realizar esta determinación. La composición química se llevó a cabo después de obtener las imágenes de microscopía. Se analizaron 3 puntos diferentes de la muestra para poder sacar las composiciones.

ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

La técnica de adsorción de nitrógeno es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. La determinación de adsorción de nitrógeno se realizó en un analizador de fisorción modelo AS1-C de la marca Quantachrome bajo las siguientes condiciones: peso de la muestra: 0.0643 g, Outgas Temp: 130 °C y se utilizó el programa Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report Autosorb for Windows® Versión 1.2 para analizar los datos y obtener las isothermas de adsorción mediante el método BET.

8.3.3 Pruebas de Fotodegradación

Se realizaron pruebas de degradación de los contaminantes presentes en la muestra de agua de la planta de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea donde se utilizaron dos tipos de luz, artificial y natural. En la tabla 4 se muestra el listado de los ensayos realizados para las pruebas de fotodegradación. Cada experimento se repitió 5 veces.

Tabla 4. Listado de pruebas de fotodegradación (Elaboración propia)

Catalizador	Fotorreactor batch	Reactor solar
ZnO/TiO ₂	X	X
TiO ₂	X	X
Sin catalizador	X	X

➤ Fotorreactor batch (Luz artificial)

Las pruebas de degradación con luz artificial se realizaron en un fotorreactor *batch* (ver fig.8). Dicho reactor tiene capacidad para 850 mL y está compuesto de una lámpara de vapor de Mercurio de presión media que se encuentra protegida por una cubierta de cuarzo. La lámpara emite radiación ultravioleta con una región entre 200-400 nm y funciona a una potencia de 1000w, una tensión de 145 Volts y una corriente de 7.5 Amperes. El recipiente de reacción es de vidrio Pyrex, el cual tiene en la parte superior dos entradas esmeriladas y en la parte inferior una entrada para la corriente de aire o de aire/ ozono. La alimentación de aire es por medio de un compresor Elite 801. La cantidad de aire suministrada es de 2000 mL/min, lo que corresponde a una alimentación de 400 mL/min de O₂. El reactor cuenta con un sistema de recirculación de agua desmineralizada para la regulación de temperatura.

Para cada experimento se depositaron dentro del Fotorreactor 850 mL del efluente de la planta de tratamientos San Francisco y 0.03 g de catalizador que se mantuvieron en agitación continua durante 30 minutos que es el tiempo que dura el

experimento. Se tomaron alícuotas de aproximadamente 20 mL cada 5 minutos y se analizaron en un espectrofotómetro UV-VIS marca Perkin Elmer modelo Lambda 20 en un rango de 200 nm a 450 nm para monitorear los cambios obtenidos.



Figura 8. Fotorreactor batch (Imagen propia)

➤ *Reactor solar*

El Reactor solar se compone de un matraz bola marca Pyrex hecho de borosilicato con 95% de transmisión UV y capacidad de 1000 mL como se muestra en la figura 9. Dentro de este reactor se puso 1 L de la muestra a tratar con 0.03 g de catalizador. El reactor se colocó en una parrilla de agitación a velocidad constante y se ubicó en un lugar donde la radiación solar interactuara directamente con el reactor. El ensayo duró 5 horas y cada hora se tomó una alícuota de aproximadamente 20 mL que se analizó en el espectrofotómetro UV-VIS marca Perkin Elmer modelo Lambda 20 para monitorear la degradación.



Figura 9. Reactor solar (Imagen propia).

8.3.4 Caracterización fisicoquímica del efluente de la PTAR

La caracterización fisicoquímica del efluente antes de aplicar los tratamientos fotoquímicos se realizó con la finalidad de determinar las condiciones iniciales en las cuales se encontraba el efluente al tomar la muestra. Después de aplicar los tratamientos fisicoquímicos se volvieron a medir los parámetros fisicoquímicos para poder comparar los valores iniciales y finales con el objetivo de evaluar la eficiencia de degradación de los catalizadores.

Cada parámetro analizado se determinó utilizando la norma correspondiente, NMX-AA-004-Determinación de sólidos sedimentables en aguas residuales - Método del cono Imhoff, NMX-AA-006-Determinación de materia flotante - Método visual con malla específica, NMX-AA-007-Determinación de la temperatura - Método visual con termómetro, NMX-AA-008-Determinación de pH - Método potenciométrico, NMX-AA-034-Determinación de sólidos en agua - Método gravimétrico. Para determinar la turbidez y color se utilizaron los métodos 113 y 139 del espectrofotómetro SQ 118 marca MERCK. Para la determinación de DQO se utilizó el método fotométrico con el kit COD cell test marca Merck en un rango de 25-1500 mg/L, analizadas en el espectrofotómetro NOVA 60 A y para la determinación de DBO₅ se utilizó el sistema de medición OXITOP de la marca WTW.

Los valores de los parámetros analizados se compararon con los valores establecidos en las normas oficiales mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997 que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales en bienes nacionales, así como los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se pretendan reutilizar en servicios públicos, con la finalidad de garantizar el mejoramiento de la calidad del efluente.

8.3.5 Determinación de los compuestos orgánicos

Se realizó una cromatografía de gases acoplada a masas. Se colectó un litro de muestra del efluente de la planta de tratamiento “San Francisco” y un litro del efluente tratado con cada tratamiento. A cada litro de muestra se le realizó un proceso de extracción líquido-líquido con cloroformo y posteriormente otro con hexano.

El sistema GC consistió en un GC HP-7890 equipado con un espectrómetro de masas 5973N y la columna usada con las siguientes especificaciones: columna DB-5ms, J & W GC Agilent J & W Ultra Inert, película de 30 m de longitud x 0.25 mm ID x 0.25 μ m (5% Fenil) -metilpolisiloxano. El volumen inyectado fue de 1 μ l de muestra después de haber pasado por el proceso de extracción líquido-líquido, (se inyectó en modo splitless) se utilizó el auto inyector automático de muestras de líquido ALS 7683 en el puerto de inyección del sistema GC. La temperatura del horno se ajustó a 56 °C (retención de 4 min) y aumentó a 194 °C a una velocidad de 12°C por minuto (retención de 10 min) hasta 270 °C durante 20 min. El inyector y el detector del sistema GC se mantuvieron a 180 °C y 290 °C, respectivamente. Se usó helio como gas portador y la velocidad de flujo se estableció en 1 mL por minuto. Una vez obtenidos los cromatogramas, se compararon con la base de datos de la biblioteca NIST08.

8.3.6 Identificación y cuantificación de microorganismos

El ensayo microbiológico tiene como finalidad la identificación y cuantificación de los principales microorganismos, entre ellos los patógenos, que están presentes en el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales, además fue útil para evaluar la capacidad desinfectante del sistema. Este ensayo se realizó antes y después de los tratamientos de fotodegradación para poder calcular la eficiencia de desinfección de los tratamientos.

Para este ensayo se utilizó el Caldo Nutritivo BIOXON que es un medio líquido en el cual se pueden desarrollar gran variedad de microorganismos; el medio Agar MacConkey de BIOXON que es empleado para aislar e identificar selectivamente enterobacterias.

A continuación, se utilizó el método de diluciones decimales, en donde a partir de una muestra se efectuaron 6 diluciones progresivas, para poder realizar recuentos microbianos posteriores. El siguiente paso fue la siembra por estría en las placas, 6 placas por cada muestra, que se realizó con un asa de 10 μ L y posteriormente se procedió a la incubación durante 24 h a 37°C, finalmente se hizo el conteo de las Unidades Formadoras de Colonias (UFC). En la figura 10 se puede apreciar el procedimiento que se siguió para la realización de estas pruebas.



Figura 10. Diagrama del ensayo microbiológico (Elaboración propia)

Para la identificación de los microorganismos se consultó el manual Bioxon en el que se encontrarán las interpretaciones para caracterizar cada colonia de acuerdo con su tamaño, color y textura (Ver tabla 5).

Tabla 5. Identificación propuesta en el manual BIOXON

Característica de la colonia	Bacteria
De rojas a rosadas, no son mucoides, pueden rodearse de un precipitado opaco de sales biliares	<i>Escherichia coli</i>
Grandes rosadas no mucoides	<i>Enterobacter</i>
Grandes rosadas mucoides	<i>Klebsiella</i>
Incoloras hasta café verdosas. Olor dulzaino característico	<i>Pseudomonas</i>

8.3.7 Ensayo de toxicidad aguda de agua residual

Los ensayos para la detección de aberraciones cromosómicas en plantas son algunos de los métodos más antiguos, más simples, más fiables y menos costosos en el campo de la mutagénesis ambiental (Valencia- Quintana, y otros, 2013) (Asita & Matebesi, 2010) (Gul , Kaymak , & Muranli , 2006).

El análisis que se llevó a cabo es el de ensayo de toxicidad aguda de agua residual sobre raíces de *Allium sativum* (ajo). Se decidió utilizar ajos debido a que es una planta de fácil acceso, bajo costo y que tiende a desarrollar raíces en un periodo corto de tiempo.

Se seleccionaron 280 bulbos de ajo de apariencia sana con un tamaño promedio de 1.5 cm y un peso promedio de 2.77 g, estos bulbos fueron limpiados e hidratados durante 20 minutos en agua potable, posteriormente se secaron en papel absorbente y se sometieron a enraizamiento en condiciones de oscuridad durante 24 horas. Después de ese tiempo se procedió al montaje del experimento, que consistió en un total de 7 muestras con 6 diluciones por cada muestra (ver tabla 6). Los bulbos se colocaron en probetas de 10 mL, 5 probetas y 5 ajos por cada muestra, todas las probetas se resguardaron en un lugar oscuro durante 7 días, durante cada día del ensayo se fueron observando los cambios en las raíces y se adicionó el agua faltante correspondiente a cada muestra que se perdió debido a la evaporación y absorción. Una vez que terminó el ensayo se procedió a contar y mediar las raíces de cada bulbo para posteriormente cortarlas y conservarlas en una solución fijadora de ácido acético y etanol al 70% en una proporción 1:3 v/v, mientras las raíces se encontraban en la solución fijadora se preparó una solución hidrolizante de HCl 1N y el colorante de azul de metileno. Para realizar las observaciones al microscopio primero se sacaron las raíces de los tubos donde ésta la solución fijadora, luego se lavaron las raíces con agua destilada, se cortó el meristemo radical (ver figura 11). En un vidrio reloj se adicionó alrededor de 1 mL del hidrolizante y se llevó a calentamiento, evitando la ebullición, se introducen las raíces en el hidrolizante caliente y se dejaron ahí hasta que las raíces se tornaron transparentes y la punta blanca (generalmente 2 minutos pero puede variar el tiempo); se retiraron y se lavaron con un poco de agua destilada para eliminar el exceso de ácido HCl acto seguido se ubicó la raíz sobre un portaobjetos y se tiñó con azul de metileno por 10 minutos o menos evitando que se seque la raíz. Se le colocó un cubreobjetos al portaobjetos que contenía la raíz teñida y antes de hacer el squast (presionar) se cubrió el portaobjetos y cubre con papel absorbente para absorber el exceso de colorante y hará más estable el squast. Se procedió a llevar a cabo la observación en microscopio óptico a una ampliación de 10X y 40X; primero se observó el control negativo que contiene agua potable ya que este nos indicó cuál es la fase mitótica en la cual deberían estar la mayoría de las células.

Tabla 6. Diseño del ensayo en *Allium sativum* (Elaboración propia)

Muestra/Tratamiento	N° de bulbos por dilución						Total de bulbos
	100%	50%	25%	12.5%	6.25%	3.13%	
Agua residual	5	5	5	5	5	5	30
Control (-)	5	-	-	-	-	-	10
Tratamiento en fotorreactor sin catalizador	5	5	5	5	5	5	30
Tratamiento en reactor solar sin catalizador	5	5	5	5	5	5	30
Tratamiento en fotorreactor y catalizador de TiO ₂	5	5	5	5	5	5	30
Tratamiento en reactor solar y catalizador de TiO ₂	5	5	5	5	5	5	30
Tratamiento en fotorreactor y catalizador de ZnO/TiO ₂	5	5	5	5	5	5	30
Tratamiento en reactor solar y catalizador de ZnO/TiO ₂	5	5	5	5	5	5	30
							220

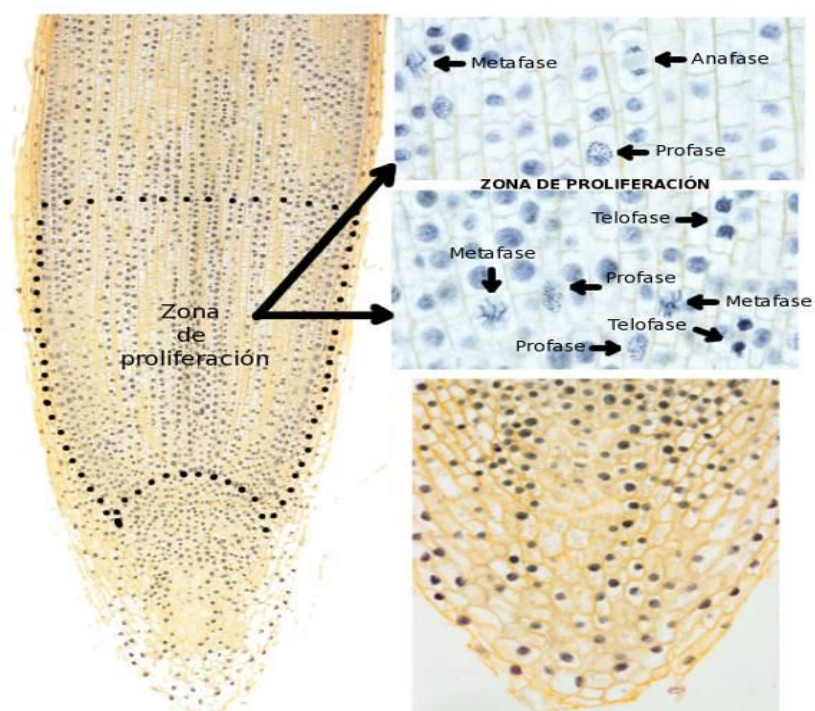


Figura 11. Meristemo radical de ajo (tejidos vegetales, s.f.)

Análisis Estadístico

Para realizar el análisis estadístico de la comparación entre los diferentes tratamientos evaluados en la presente investigación se utilizó la prueba de ANOVA con su prueba múltiple de Tukey, para comparar los análisis fisicoquímicos y para comparar el análisis microbiológico se utilizó la prueba Kruskal-Wallis con su prueba múltiple de Dunns, ambos con un 95% de confianza (Software GraphPad InStat versión 2.04).

Eficiencia de los catalizadores

La eficiencia de los catalizadores se determinó a partir de la comparación de los análisis estadísticos de los parámetros fisicoquímicos, análisis microbiológicos y ensayos de toxicidad.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1 Síntesis de los catalizadores de ZnO/TiO₂ mediante el método sol-gel

Se realizó la síntesis de los dos catalizadores mediante el método sol-gel obteniendo un polvo fino de color blanco para el caso del catalizador de TiO₂ y un polvo fino color beige para el caso del catalizador ZnO/TiO₂. La figura 12 muestra la apariencia de los catalizadores una vez terminada la síntesis.



Figura 12. Catalizadores sintetizados mediante sol-gel

9.2 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de un catalizador es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador durante la reacción, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica (cita); motivo por el cual ambos catalizadores fueron analizados mediante Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Dispersiva de Energía y mediante isothermas de adsorción de nitrógeno.

9.2.1 Difracción de Rayos X

La identificación de los picos obtenidos se realizó por comparación con valores estándar del International Centre for Diffraction, Data's Powder Diffraction File (JCPDS). La Figura 13 inciso A) muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas y el inciso B) muestra el difractograma del catalizador ZnO/TiO_2 . Los valores característicos de 2θ determinados y los planos [hkl] para los dos catalizadores son: 25.354° (101), 38.507° (112), 48.077° (200), 53.922° (105), 55.115° (211), 62.074° (204), 68.596° (116), 70.359° (220) y 75.094° (215) los cuales corresponden a la ficha JCPD Card No.21-1272 correspondiente a la fase anatasa, incluida en la fig. 13 inciso C). En el difractograma del catalizador ZnO/TiO_2 muestra los mismos valores característicos de 2θ que los del TiO_2 , aunque también se aprecian los picos característicos del Zinc en su forma zincita (31° , 47° , 54° , 57° , 63° , 67° , 69°) por lo que se puede concluir que el Zinc se incorporó de manera adecuada durante la síntesis sin embargo también se aprecia aumento en el ancho de los picos y poca definición, lo que se traduce en una inmersión del Zn dentro la estructura del TiO_2 . La dimensión de los cristalitas, así como sus formas, también contribuyen al ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X (Vargas, Landaéz, & Vélez, 1983) (Moradi, Aberoomand-Azar, Raeis-Farshid, Abedini-Khorrami, & Hadi Givianrad, 2016). Aunado a esto podemos decir que los picos característicos del ZnO (mostrados en color verde) son de un tamaño muy pequeño ya que la relación entre el ZnO y el TiO_2 es de 10:50 M.

Esto indica que el procedimiento de síntesis y tratamiento de los catalizadores fue adecuado.

(Coupled TwoTheta/Theta)

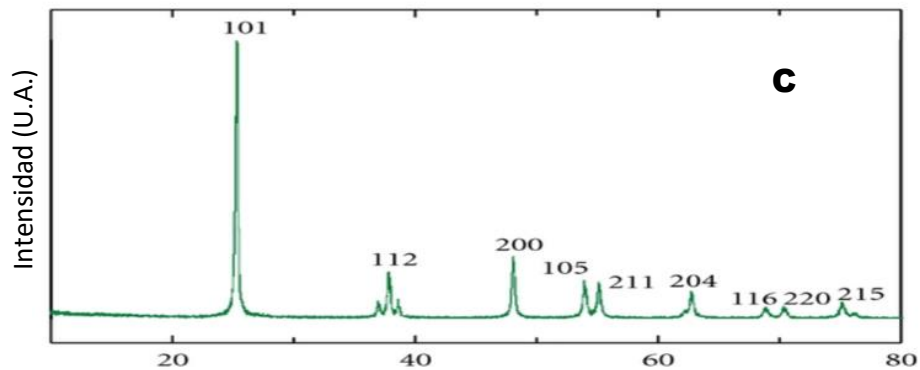
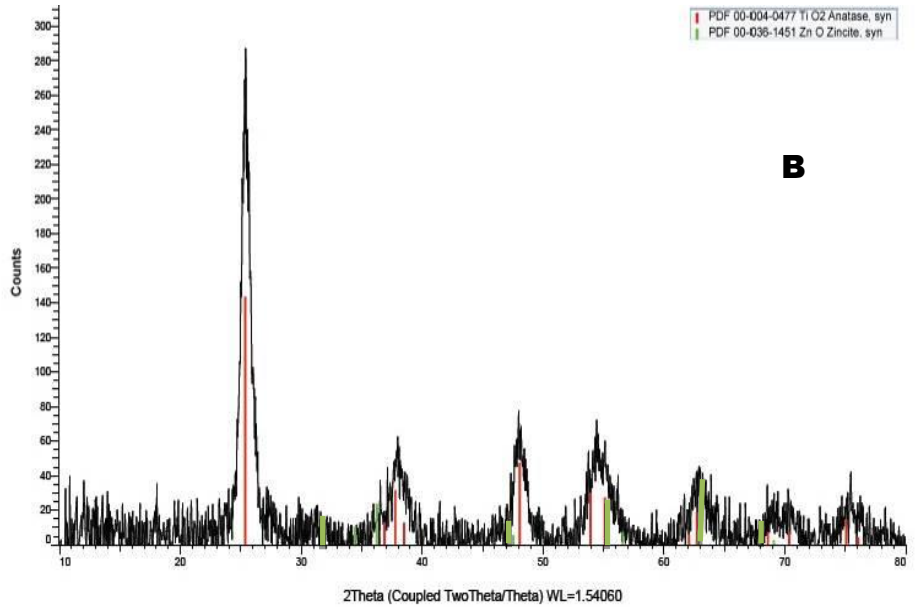
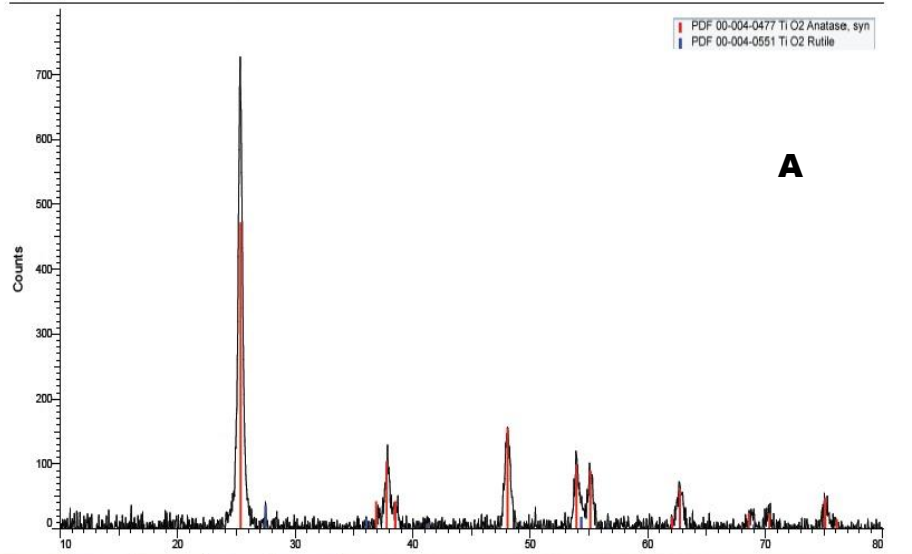


Figura 13. A) Difractograma del catalizador de TiO₂, B) Difractograma del catalizador de ZnO/TiO₂, C) ficha JCPD Card No.21-1272, TiO₂ en fase anatasa.

9.2.1.1 Cálculo del tamaño de cristalito empleando la ecuación de Scherrer

La técnica de difracción de rayos X por polvos tiene una utilización creciente en la determinación del tamaño de cristalitos y su correlación con diferentes propiedades del sólido (Vargas, Landaéz, & Vélez, 1983).

De los patrones de DRX se calculó el tamaño de grano, la realización de estos cálculos se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, de tal forma que:

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ \AA} = \frac{K\lambda/10}{\beta \cos \frac{\pi\theta}{180}} \text{ nm}$$

Donde se considera T como el tamaño promedio del cristalito, un factor de forma (K) = 0.9, λ como la longitud de onda del rayo incidente que en este caso es igual 1.5406 Å, β es el ancho medio del pico máximo considerado para el cálculo y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

Los cálculos realizados a partir de los datos experimentales y mediante el uso de la ecuación de Debye-Scherrer, arrojaron los resultados que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Cálculo del tamaño de cristalito

Fotocatalizador	β	2θ	θ	T (nm)
TiO ₂	0.4138	25.354	12.6770	20
ZnO/TiO ₂	1.0346	25.354	12.6770	8

Los tamaños de nanopartículas preparadas fueron de 20 nm para el de TiO₂ puro y 8 nm para el de ZnO/TiO₂, esto se refiere a que los iones dopantes (Zn²⁺) retarda el crecimiento de grano de las nanopartículas de TiO₂ (Khairy & Zakaria, 2014). Esto cobra sentido recordando que la proporción del catalizador dopado ZnO/TiO₂ es de 10:50 M y que el aumento de la relación de ZnO conduce a la disminución del área superficial y al aumento del tamaño de partícula del catalizador (Moradi, Aberoomand-Azar, Raeis-Farshid, Abedini-Khorrami, & Hadi Givianrad, 2016).

9.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La micrografía del TiO_2 muestra aglomeraciones con forma casi esférica mayores a $10\ \mu\text{m}$, estas aglomeraciones se formaron irregularmente debido a la alta viscosidad del sol, que redujo la dispersión de partículas (Moradi, Aberoomand-Azar, Raeis-Farshid, Abedini-Khorrami, & Hadi Givianrad, 2016).

Mientras que la micrografía del catalizador ZnO/TiO_2 muestra que después de dopar con Zn la morfología del catalizador cambia a una geometría poligonal irregular de tamaño mayor a $10\ \mu\text{m}$ que asemejan a placas agregadas como se puede observar en la figura 14.

Las esferas de TiO_2 nanoestructuradas o microestructuradas generalmente poseen un área de superficie específica alta y un volumen y tamaño de poro alto, aumentando el tamaño del área de superficie accesible y la tasa de transferencia de masa para la adsorción de contaminantes orgánicos. En general, dan como resultado un mejor rendimiento fotocatalítico porque las reacciones fotocatalíticas se basan en reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador (Fujishima & Nakata, 2012).

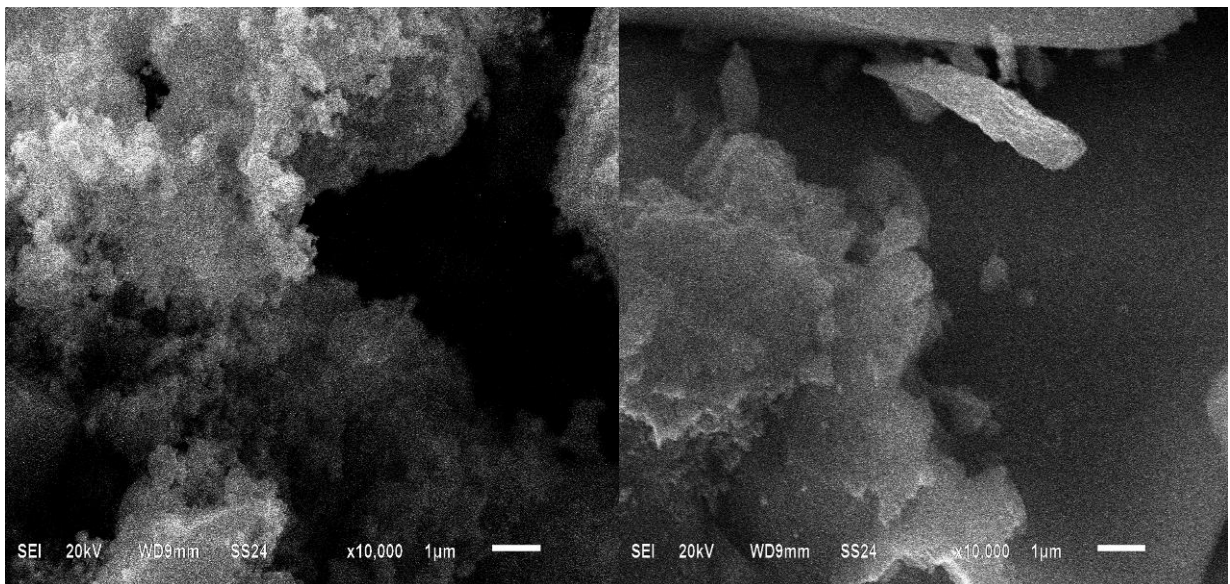


Figura 14. Micrografía de los catalizadores TiO_2 (lado izquierdo) y ZnO/TiO_2 (lado derecho) a 10,000X.

9.2.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE)

En la figura 15 se pueden observar los resultados obtenidos de la EDE en donde se percibe que para el caso del catalizador de TiO_2 el titanio es el elemento que se encuentra en mayor proporción seguido del oxígeno y del carbono, este porcentaje de carbono que se encuentra en la muestra puede deberse a que la banda adhesiva en la que se deposita la muestra está elaborada con fibra de carbono. Para el caso del catalizador de ZnO/TiO_2 el elemento que se encuentra en mayor porcentaje también es el titanio seguido del oxígeno, carbono y zinc, es importante recordar que el zinc se encuentra en una proporción muy pequeña ya que la relación en comparación con el titanio es menor, el catalizador ZnO/TiO_2 está elaborado en una proporción 10:50 M.

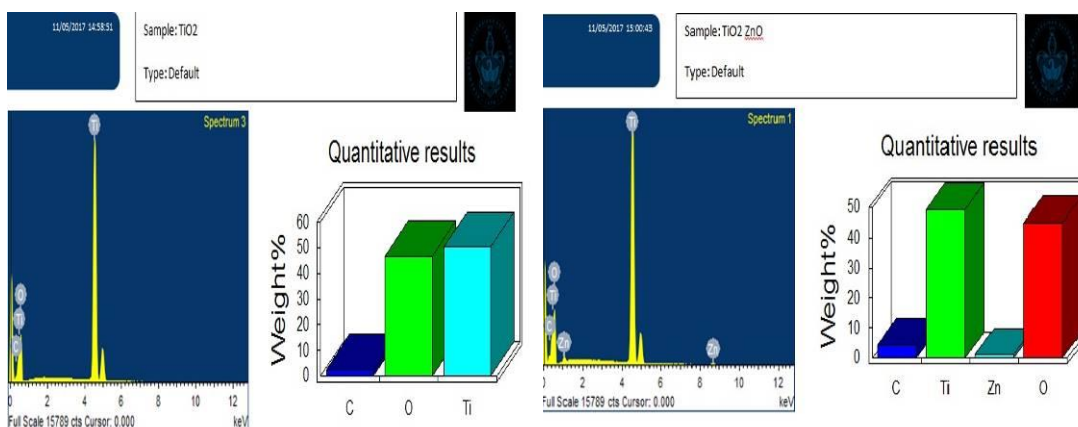


Figura 15. Gráficos de resultados de EDE para los catalizadores de TiO_2 y ZnO/TiO_2 respectivamente.

9.2.4 Adsorción de nitrógeno

De acuerdo con la clasificación de Brunauer, mostrada en la figura 16, se puede concluir que el isoterma del catalizador TiO_2 es del tipo III mientras que el isoterma del catalizador ZnO/TiO_2 es de tipo IV. Los isotermas de adsorción de los catalizadores TiO_2 y ZnO/TiO_2 obtenidos mediante esta prueba se muestran en las figuras 17 y 18 respectivamente.

En la síntesis química de materiales, la IUPAC reconoce tres categorías de poros; materiales con un diámetro de poro pequeño, aproximadamente de 2 nm, son microporosos, poros en un rango mayor a los 50 nm son macroporosos y poros con un rango comprendido entre los 2 y los 50 nm son mesoporosos (Medina, 2004).

El isoterma de tipo III es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre

el adsorbato y el adsorbente. Los isothermas de tipo III están dados por un sólido no poroso o por uno macroporoso (Adsorción en Sólidos Mesoporosos).

El isoterma de tipo IV tiene como rasgo distintivo su lazo de histéresis que es característico de los sólidos mesoporosos, es decir adsorbentes que tienen un tamaño de poro de entre 20 y 500 Ångstrom (Adsorción en Sólidos Mesoporosos). Este tipo de isothermas están asociados con la condensación capilar en los mesoporos, lo cual se encuentra indicado por la pendiente elevada que se forma a altas presiones relativas.

De acuerdo con Gregg & Sing los isothermas de tipo III y IV pueden originarse mediante la adsorción de moléculas polares o no polares, siempre y cuando la fuerza adsorbente-adsorbato sea relativamente débil como en el caso del agua; por lo cual no es extraño que el agua proporcione isothermas de tipo III. En el caso de los óxidos metálicos como el Ti y el Zn, la eliminación progresiva de agua quimisorbida conduce a un aumento en la afinidad del agua. La superficie del TiO_2 expone tanto iones Ti^{4+} como iones O^{2-} y el agua puede ser quimisorbida en los sitios del Ti^{4+} ya sea como ligandos H_2O o como grupos OH para finalmente ser fisorbida en la capa quimisorbida, esto ocurre mediante enlaces de hidrógeno a las moléculas ligantes del agua, a la superficie de los grupos hidroxilo o también a la superficie de los iones del óxido (Gregg & Sing, 1982).

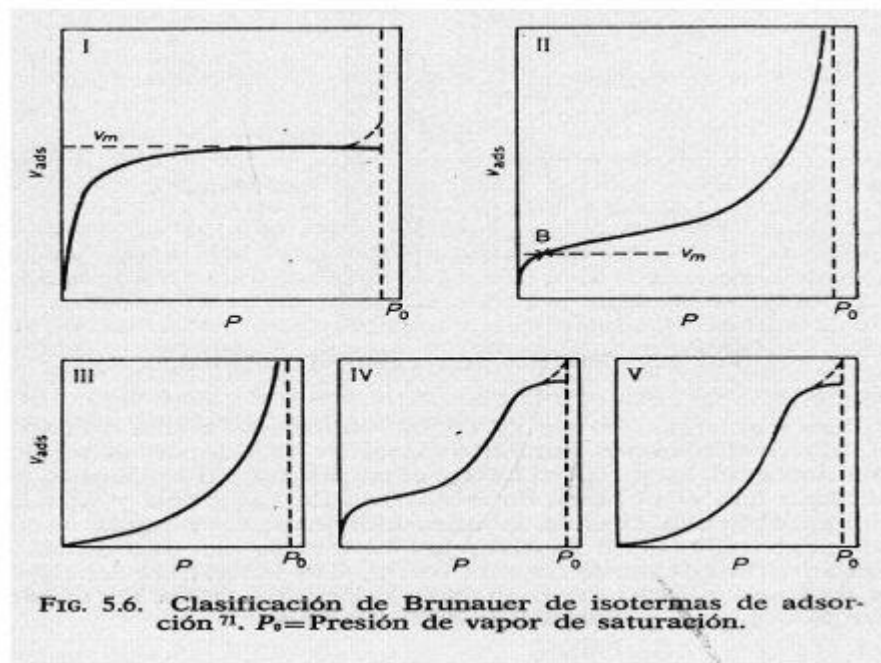


Figura 16. Clasificación de Brunauer de isothermas de adsorción.

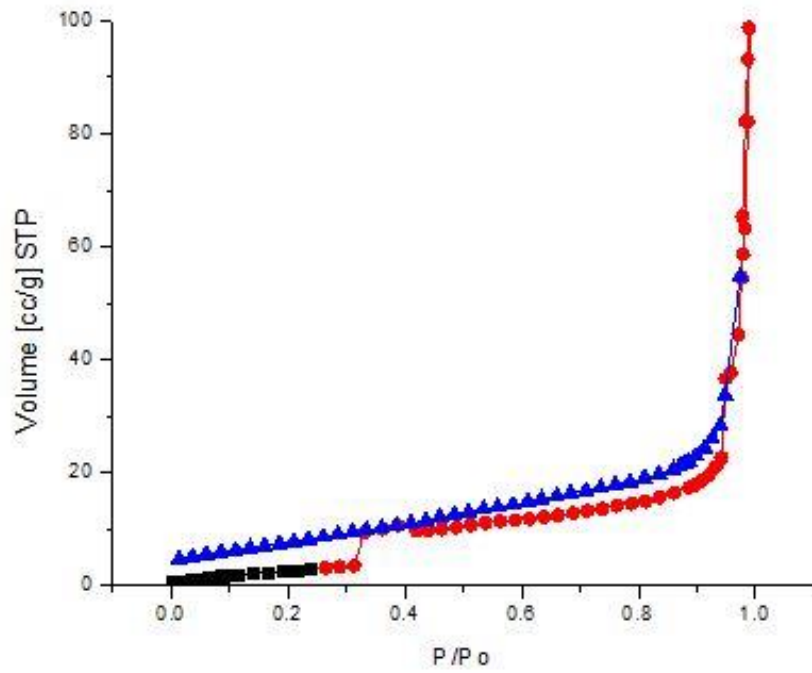


Figura 17. Isotherma de adsorción de N_2 del catalizador de TiO_2 obtenido mediante el método BET.

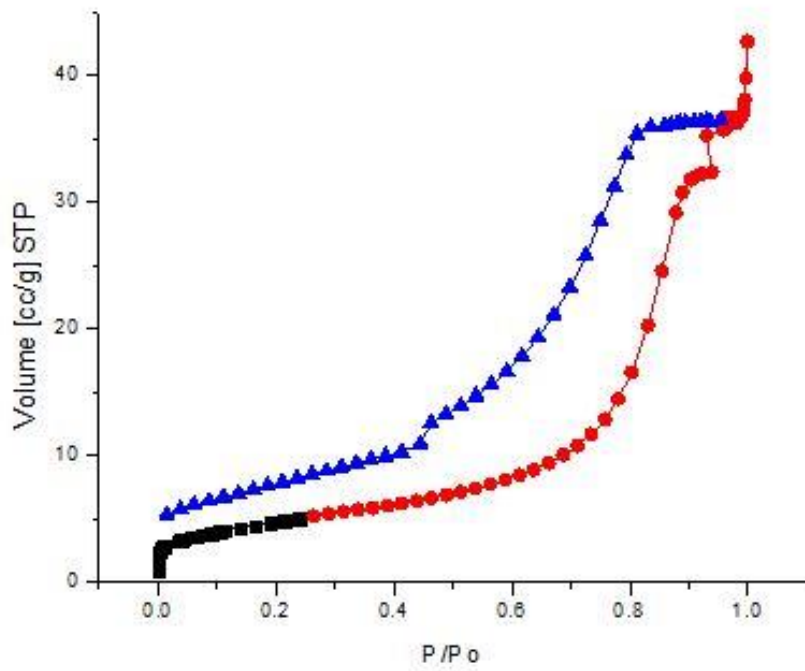


Figura 18. Isotherma de adsorción de N_2 del catalizador de ZnO/TiO_2 obtenido mediante el método BET.

9.3 Tratamiento fotoquímico al agua residual

Se realizaron pruebas fotoquímicas con ambos catalizadores (TiO_2 y ZnO/TiO_2) y ambos tipos de luz (artificial y natural) así como sin catalizador para comprobar que la degradación de los contaminantes obtenida fuera debido a los catalizadores y no únicamente la radiación ultravioleta. Para efecto de la representación gráfica de los ensayos se realizaron 5 experimentos con cada catalizador y tipo de luz, además se les asignó una clave de identificación, mostrada en la tabla 8. Como se puede observar en la figura 19 después de los tratamientos fotoquímicos hubo una notable disminución en la concentración de los contaminantes, siendo ambos catalizadores acompañados del fotorreactor los que obtuvieron los mejores resultados.

Tabla 8. Claves asignadas a los ensayos

Clave asignada	Descripción
FS	Fotorreactor batch Sin catalizador
FT	Fotorreactor batch con TiO_2
FZ	Fotorreactor batch con ZnO/TiO_2
SS	colector Solar Sin catalizador
ST	colector Solar con TiO_2
SZ	colector Solar con ZnO/TiO_2

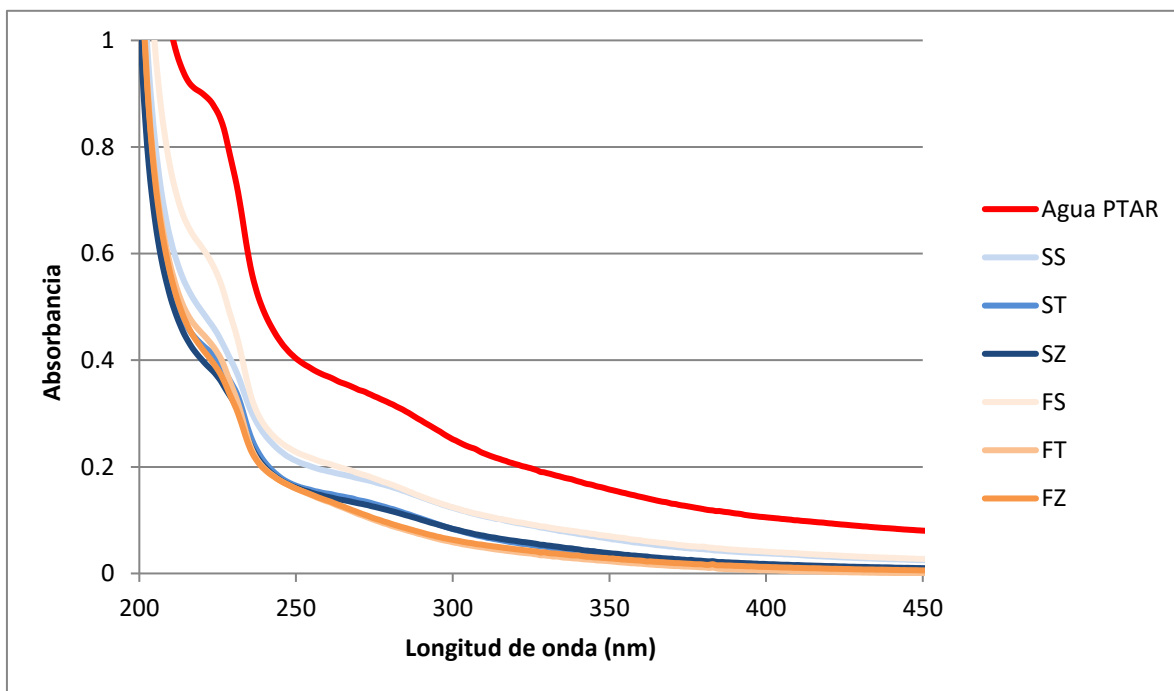


Figura 19. Espectros UV de las pruebas de fotodegradación.

9.4 Caracterización Fisicoquímica del efluente de la PTAR

La caracterización fisicoquímica se realizó antes y después de los tratamientos fotoquímicos obteniendo los resultados mostrados en la tabla 9. Entre los resultados se encontró que el agua obtenida del efluente de la Planta de tratamiento rebasaba algunos de los valores máximos permisibles por la normativa aplicable, como es el caso de los sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales y DBO₅. Esto puede deberse a varios factores entre los que se encuentran la falta de un tratamiento eficiente para el tipo de agua residual que llega a la planta, que el influente de la PTAR en muchos de los casos no viene pretratado por la fuente vertida, que la PTAR no cuenta con un mantenimiento adecuado, que el personal no está lo suficientemente capacitado para la operación, limpieza y mantenimiento de la planta y que la normativa no siempre se aplica a las grandes industrias, generando contaminantes persistentes que no son degradados con un tratamiento primario. En las visitas que se hicieron a la PTAR para la obtención de muestras, se hizo notable la falta de material de laboratorio para analizar el efluente, por lo que es evidente que no se están midiendo los parámetros correspondientes para asegurar su calidad.

Después de los tratamientos fotoquímicos los valores de los parámetros antes mencionados, así como los otros medidos disminuyeron hasta niveles permisibles por la norma; sin embargo, los tratamientos que obtuvieron mejores resultados fueron los que utilizan el Fotorreactor batch.

Los resultados se compararon con la NOM-001-SEMARNAT-1996 para justificar la descarga al Río Atoyac, que es el proceso que realiza la planta de tratamiento San Francisco.

Tabla 9. Caracterización fisicoquímica antes y después de los tratamientos fotoquímicos

Parámetro analizado	Antes del tratamiento	Después del tratamiento				NOM-001-SEMARNAT-1996	
		Fotorreactor batch		Colector solar		Ríos	
	Efluente PTAR					Riego Agrícola	Protección vida acuática
		TiO ₂	ZnO/TiO ₂	TiO ₂	ZnO/TiO ₂		
pH	7.67 ± 0.08	8.56 ± 0.14	8.22 ± 0.04	8.28 ± 0.08	8.05 ± 0.14	5-10	5-10
Materia flotante	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Temperatura (°C)	22.2 ± 0.04	23.4 ± 0.08	23.9 ± 0.08	25.8 ± 0	25.2 ± 0.04	N. A	40
Sólidos sedimentables (mg/L)	5 ± 0.04	< 5	< 5	< 5	< 5	2	2
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	636 ± 4.24	59 ± 1.22	57 ± 1.48	96 ± 2.97	92 ± 2.55	200	60
DQO (mg/L)	360 ± 1.41	112 ± 2.12	118 ± 2.17	127 ± 1.41	120 ± 2.12	N. E	N.E
DBO ₅ (mg/L)	245 ± 2.83	67 ± 2.12	70 ± 1.58	76 ± 1.44	76 ± 1.67	200	60
Turbidez (UNF)	44 ± 1.14	21 ± 0.71	19 ± 0.71	9 ± 0.71	3 ± 0.71	N. E	N.E
Color (m ⁻¹)	7.0 ± 0.71	3.6 ± 0.08	3.6 ± 0.14	2.0 ± 0.04	1.2 ± 0	N. E	N.E

N. A= No aplica N. E= No especifica. UNF?

Los valores mostrados son la media de 5 repeticiones de cada parámetro más la desviación estándar

De acuerdo con la escala de clasificación de calidad de agua superficial propuesta CONAGUA, la calidad del agua se puede establecer con base en la demanda bioquímica de oxígeno a 5 días (DBO₅), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST).

Para el caso de DBO₅ nos indica que si los valores de este indicador se encuentran $30 < \text{DBO}_5 \leq 120$ el agua se clasifica como contaminada, indicando que puede tratarse de aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente municipales. Y si sobrepasan los 120 mg/L se clasifican como aguas fuertemente contaminadas, por lo que con los resultados obtenidos se disminuye el grado de contaminación. Si se utiliza la DQO como indicador de calidad del agua se obtiene que el efluente tratado paso de ser fuertemente contaminado a estar contaminado ya que los valores propuestos indican que por encima de 200 mg/L se encuentra fuertemente contaminado y entre 40-200 mg/L sólo contaminado. Usando el parámetro de SST se encuentran los mejores resultados de los tratamientos ya que el efluente de la PTAR se encuentra en el rango clasificado como fuertemente contaminado por tener más de 400 mg/L y después de los tratamientos se puede clasificar como agua de buena calidad ya que los valores obtenidos se encuentran en el rango de 25-75 mg/L (CONAGUA, 2017).

Por lo que se puede concluir que con los tratamientos propuestos efectivamente está disminuyendo el grado de contaminación del agua y aunque para el caso de

DQO y DBO₅ pareciera que no existe una gran diferencia los valores obtenidos se encuentran dentro de la normativa aplicable mexicana.

Cabe destacar que en el documento Calidad del agua superficial 2012-2016.xlsx de CONAGUA se incluye la calidad del agua de 4,087 sitios a nivel nacional en ríos, arroyos, lagos, lagunas, presas y zonas costeras; calificando su calidad como Excelente, Buena, Aceptable, Contaminada o Fuertemente contaminada, con base en cada uno de los Indicadores y sus respectivas escalas antes mencionadas, y para el caso de la zona de estudio y sus periferias (300 m) efectivamente muestra que el agua de esa zona se encuentra contaminada para el caso de DBO₅ y SST y fuertemente contaminada para el caso de DQO, lo que demuestra que las autoridades correspondientes se encuentran al tanto de la situación de la calidad del agua y aun así no se toman las medidas necesarias para mitigar la situación.

El análisis estadístico mostró que en el parámetro DBO₅ y Sólidos suspendidos totales hubo diferencia significativa en la mayoría de los tratamientos ($P < 0.05$), excepto en los tratamientos ST vs SZ y FT vs FZ donde no hubo diferencia significativa ($P > 0.05$). Para el parámetro DQO hubo diferencia significativa en la mayoría de los tratamientos ($P < 0.05$) excepto en los tratamientos SZ vs FZ donde no hubo diferencia significativa ($P > 0.05$). Cabe resaltar que para el análisis estadístico sólo se analizaron los parámetros DBO₅, DQO y sólidos suspendidos totales ya que son los parámetros que exige la normativa.

9.4.1 Comparativa Con Normativa Internacional

En la tabla 10 se hace una comparativa de los límites máximos permisibles de parámetros de contaminación en aguas superficiales, que incluye a los ríos, entre diversos países. Como se puede observar, México cuenta en su normativa con rangos de valor muy amplios a comparación de otros países; es decir que, la ley permite que las descargas de contaminantes sea mayor que en otros países, además se observa que en la normativa aplicable para México hay algunos parámetros importantes que no se consideran, lo que se traduce en un desconocimiento del límite máximo y por lo tanto no existe sanción alguna para aquella persona y/o industria que descargue este tipo de contaminante al cuerpo de agua. Por otro lado, cabe destacar que los demás países mencionados en la tabla 10 cuentan con normativa específica para cada tipo de descarga dependiendo del sector industrial, y en México se tiene una sola norma en donde se incluyen todos los sectores industriales por lo que las descargas a los cuerpos de agua son una mezcla de todos los tipos de industria tratadas de la misma forma, sin importar el tipo de contaminante que éstas generan.

Con los tratamientos fotoquímicos propuestos en este trabajo de investigación se logran valores aceptados en la normativa de todos los países que aparecen en la tabla 10.

Tabla 10. Comparación de normativa internacional en materia de aguas residuales. (Mantilla Morales, 2014; Ángel Hernández, 2018)

	T (°C)	pH	color	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	SST (mg/L)	Sólidos sedimentables (mg/L)	Materia flotante
México	N.A- 40	5-10	N.E	N.E	60-200	60-200	2	AUSENTE
Costa Rica	15-40	6-9	50	--	--	--	1	AUSENTE
Nicaragua	--	6-9		180	90	80	1	N.E
Venezuela	--	6-9	500 UPt-color	350	60	80	1	N.E
Colombia	40	6-9	--	180	90	90	5	N.E
España	--	6-9	--	125	25	60	N.E	N.E

N.E = No Especifica N.A = No Aplica

9.5 Cuantificación e identificación de microorganismos

Después de la incubación de las placas se realizó el conteo de las Unidades Formadoras de Colonias (UFC) obteniendo los resultados mostrados en la tabla 11.

Tabla 11. Conteo en placa de los microorganismos

Nombre	Efluente PTAR	FS	SS	ST	FZ	FT	SZ
UFC/mL	3.6 x 10 ⁸	2.4 x 10 ⁷	3.1 x 10 ⁷	2.3 x 10 ⁶	53,000	28,000	16,300

En el caso de los tratamientos fotoquímicos realizados con luz UV artificial (FZ y FT), los resultados obtenidos se pueden relacionar con el tiempo de irradiación, al no existir una total inactivación de los microorganismos se hace la suposición de que el tiempo de exposición de 30 min fue insuficiente ya que se ha encontrado en trabajos similares que “Al final de 1 h de iluminación, los patógenos están completamente inactivados” (Kumar, Anandan, Hembram, & Narasinga Rao, 2014) aunque esto depende también de otros factores como la potencia y distancia de la lámpara, el tiempo de irradiación es uno de los factores determinantes para la inactivación de los microorganismos.

Los resultados obtenidos de los tratamientos fotoquímicos sin catalizador (FS y SS) no muestran gran inactivación de los microorganismos, lo que no es de extrañar ya que Kumar et al., 2014 menciona en su estudio que “Los resultados de la fotólisis muestran el mismo número de patógenos de *E. coli* antes y después de la iluminación, lo que revela que la iluminación por sí sola no afecta el crecimiento bacteriano incluso después de 5 h”.

En cuanto a los tratamientos efectuados con luz solar se puede decir que el que se realizó con el catalizador dopado fue el que presentó una mayor eficiencia inactivando patógenos; sin embargo, aún se encontraron algunos esto debido a que la inactivación completa de los microorganismos no siempre ocurre por una variedad

de razones, por lo general relacionados con el mal clima o condiciones de turbidez deficientes (McGuigan, y otros, 2012). Según varios autores, el grado de inactivación bacteriana posterior al tratamiento depende de la dosis de UV-A, que en caso de ser baja, los mecanismos de reparación del ADN probablemente entren en acción, lo que permite el recrecimiento bacteriano durante el almacenamiento. (Castro-Alfárez, Polo-López, Marugán, & Fernández-Ibáñez, 2016) (McGuigan, y otros, 2012)

Por otro lado, la tabla 12 muestra cuales de los microorganismos identificados en la muestra de agua residual lograron persistir en el agua después de los tratamientos fotoquímicos.

Tabla 12. Microorganismos persistentes al tratamiento

Característica de la colonia	Bacteria	Agua Residual	Después de los tratamientos
De rojas a rosadas, no son mucoides, pueden rodearse de un precipitado opaco de sales biliares	<i>Escherichia coli</i>	X	X
Grandes rosadas no mucoides	<i>Enterobacter</i>	X	
Grandes rosadas mucoides	<i>Klebsiella</i>	X	
Incoloras hasta café verdosas. Olor dulzaino característico	<i>Pseudomonas</i>	X	X

La resistencia puede ser una propiedad natural de un organismo (intrínseca) o conseguida por mutación o adquisición de plásmidos (autorreplicación, ADN extracromosómico). Las bacterias gram negativas por lo general son más resistentes a los antisépticos y desinfectantes que las gram positivas, un ejemplo es *Pseudomonas aeruginosa* que es más resistente a la mayoría de estos agentes (Cabrera, Gómez, & Zúñiga, 2007).

Las bacterias pueden presentar resistencia a antibióticos como resultado de mutaciones cromosomales o por intercambio de material genético mediante el transporte de genes de resistencia a través de varios mecanismos como: transducción, conjugación, transformación o transposición (Cabrera, Gómez, & Zúñiga, 2007).

Después de haber realizado el conteo en placa se procedió a realizar conteo por medio de la absorbancia, lo cual consistió en usar alícuotas de las diluciones hechas para analizarlas en un espectrofotómetro y obtener las absorbancias de cada muestra, los valores obtenidos se muestran en la tabla 13. La disminución de la absorbancia se asocia con la disminución de la turbidez de la muestra y por lo tanto con la disminución en el número de microorganismos presentes.

Tabla 13. Medición de absorbancia

	Efluente PTAR	ST	FZ	FT	SZ
Unidades de Absorbancia	0.815 ± 0.004	0.057 ± 0.005	0.050 ± 0.009	0.029 ± 0.007	0.026 ± 0.005

Tanto en el conteo por placa como en la medición de absorbancia el tratamiento que obtuvo resultados más favorables para la inactivación de los microorganismos fue el catalizador ZnO/TiO₂ combinado con el uso de la radiación solar.

Se analizaron los datos del conteo de UFC para determinar cuál de todos los tratamientos era el que presentaba mayor eficiencia en la inactivación de los microorganismos, obteniendo los resultados mostrados en la figura 20, la cual dice que únicamente el tratamiento compuesto por el catalizador ZnO/TiO₂ combinado con la radiación solar es el que muestra una P < 0.05, que nos hace referencia a una diferencia estadísticamente significativa, por lo que es la que es la opción adecuada para inactivar los microorganismos.

Comparison	Mean Difference	P value
Antes vs. Despues FS	12.667	ns P > 0.05
Antes vs. Despues FT	5.500	ns P > 0.05
Antes vs. Despues FZ	15.333	ns P > 0.05
Antes vs. Despues SS	14.833	ns P > 0.05
Antes vs. Despues ST	9.500	ns P > 0.05
Antes vs. Despues SZ	20.167	** P < 0.01

Figura 20. Análisis estadístico Kruskal Wallis del ensayo microbiológico

9.6 Identificación de compuestos orgánicos

En la tabla 14 se enlistan los compuestos que a través de la cromatografía de gases se detectaron en proporciones más altas antes de la fotodegradación y en la tabla 15 se observan los compuestos presentes después de los diferentes tratamientos. Cabe destacar que en la muestra inicial había 11 compuestos orgánicos presentes y después de los tratamientos persistió solamente 1, el cual ya no representa peligro debido a que no es tóxico y es fácilmente biodegradable.

Nota: Para efectos de este análisis sólo se ocuparon las muestras marcadas con clave FT, FZ, ST y SZ.

Tabla 14. Compuestos orgánicos presentes en el efluente de la PTAR

TR (min)	%	CAS	Nombre	Características
4.996	98	000127-18-4	Tetracloroetileno	Químico sintético que se utiliza para el lavado en seco de telas y como agente para desengrasar metales. Cancerígeno , peligroso para el medio ambiente
5.162	59	000354-28-9	Clorodifluoroacetamida	Reactivos para laboratorio y fabricación de sustancias
14.918	64	000300-62-9	Anfetamina	Drogas estimulantes. Crea adicción. La producción de las algas se detiene.
19.374	53	000084-74-2	Ftalato de dibutilo	La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana. Tóxica para los organismos acuáticos.
23.620	90	000111-03-5	(Z)-9-octadecenoato de 2,3-dihidroxiopropilo	Acondicionador de la piel/emoliente/tensoactivo/emulsificante.
4.723	59	054910-89-3	Fluoxetina	Antidepresivo.
8.082	53	294667-75-7	Furazan	Compuesto orgánico aromático heterocíclico
14.014	72	014838-15-4	Fenilpropanolamina	Descongestivo en medicamentos antigripales y supresor del apetito. Debe ser sometido a un tratamiento especial conforme a las normativas oficiales. No debe desecharse con la basura doméstica. No debe llegar al alcantarillado.
19.373	50%	1000315-47-5	Ácido ftálico	Plastificante y como fijador en maquillaje. La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio
24.144	55%	1000332-57-2	1,2-benzisotiazol-3-amina	Tiene acción anestésica local y tiene numerosas aplicaciones en medicina humana y veterinaria
31.044	90%	002716-53-2	Elaidato de 2,3-dihidroxiopropilo	Lípidos con nanoestructuras polimórficas

A pesar de que todos los compuestos encontrados por medio de la cromatografía de gases acoplada a masas representan un riesgo tanto para el ambiente como para la salud humana, hay algunos que son de mayor preocupación como es el caso de:

Tetracloroetileno: En el trabajo propuesto por (Imoberdorf, Irazoqui, Cassano, & Alfano, 2005) y basado en otros estudios (Wang, Jehng, Hsieh, & Chang, 2002) desarrollaron un esquema para la degradación del tetracloroetileno mediante fotocátalisis y TiO_2 . En otros trabajos realizados en la Plataforma Solar de Almería, España se ha encontrado que es posible degradar compuestos halogenados como el tetracloroetileno mediante fotocátalisis solar ya que no es necesaria la mineralización total de dichos compuestos orgánicos, debido a que para reducir la carga contaminante, es suficiente la dechloración de los mismos (Plataforma Solar de Almería, 2008) por lo que a pesar de ser un compuesto persistente si es posible degradarlo, como se puede observar en este trabajo.

Es importante mencionar que en países como España si se tiene un límite máximo permisible de tetracloroetileno en los cuerpos superficiales ($10 \mu\text{g/L}$) sin embargo en México no se cuenta con esa normativa.

Anfetamina: Debido a que la estructura de la metanfetamina es similar a la de la anfetamina se utiliza el trabajo de (Kuo, Lin, & Andy Hong, 2015) como referencia de la degradación de este tipo de compuestos ya que afirma que “Después de 30 minutos, la eliminación de metanfetamina por UV/ TiO_2 fue del 85% y del 67% de aguas residuales filtradas y no filtradas, respectivamente. Estudios previos atribuyeron estos efectos en aguas residuales al blindaje de la luz por sólidos en suspensión” Sin embargo los resultados obtenidos en este trabajo superan los porcentajes de degradación reportados en la bibliografía mencionada.

Fenilpropanolamina: Con fecha 20 de abril del 2009, la COFEPRIS emitió el comunicado de prensa 131, informando a la población que desde el 2001 se prohibió el uso de Fenilpropanolamina (PPA) en nuestro país. Después de los informes sobre la ocurrencia de hemorragia intracraneal y otros efectos adversos, que incluyen varias muertes, ya no se vende PPA en EE. UU. Y Canadá. Sin embargo, como se puede observar aún se sigue utilizando y no conforme con eso, es desechado en el alcantarillado.

Tabla 15. Compuestos orgánicos presentes después de los diferentes tratamientos

TR	%	CAS	Nombre	Características	Tratamiento
9.307	56	035161-70-7	n-Hexilmetilamina	Reactivos para laboratorio. Fabricación de sustancias.	Reactor solar con TiO ₂

N-Hexilmetilamina: Es de importancia mencionar que, de acuerdo con la información proporcionada por la hoja de seguridad del compuesto, no se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o el igual a 0,1% como cancerígeno o como carcinógeno potencial por la (OSHA) Administración de Salud y Seguridad Ocupacional. Por lo que los tratamientos fotoquímicos resultaron exitosos en la transformación y eliminación de compuestos orgánicos.

Se ha demostrado que los procesos fotocatalíticos heterogéneos que implican TiO₂ irradiado muestran capacidad de degradar completamente los contaminantes orgánicos. (Halim Abdullah & Ibrahim Gaya, 2008) (P. Souza, y otros, 2017) (Augugliaro , y otros, 2012) (Peralta-Zamora , y otros, 1998)

9.7 Ensayo de Toxicidad

La alteración de las actividades mitóticas inducidas por los plaguicidas y otros contaminantes ha sido atribuida a su efecto sobre la síntesis de ADN (Valencia-Quintana, y otros, 2013).

Los resultados obtenidos reflejan la actividad celular en meristemo radical del ajo, la figura 21 muestra algunas de las aberraciones encontradas en el efluente de la PTAR comparadas contra el control negativo y en la figura 22 se muestran las aberraciones encontradas en las células de ajo tratadas con agua con los diferentes tratamientos y comparadas con el control negativo para ver como los compuestos presentes en el agua residual y tratada están afectando las células vegetales.

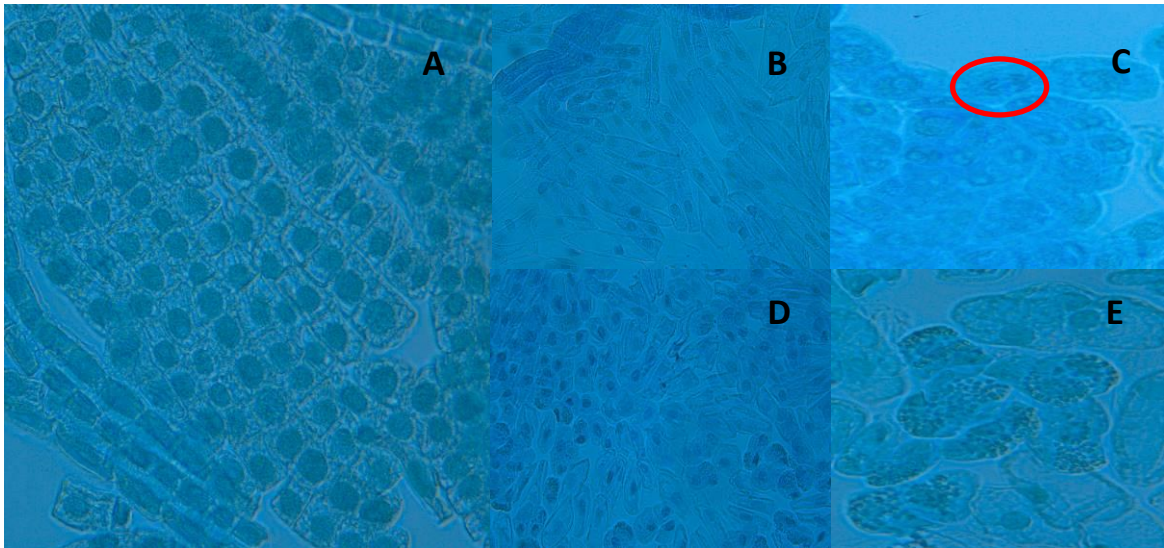


Figura 21. Aberraciones en células de ajo. A) Células control, B) células alargadas, C) puente anafásico, D) células poliformes, E) células con polinúcleos

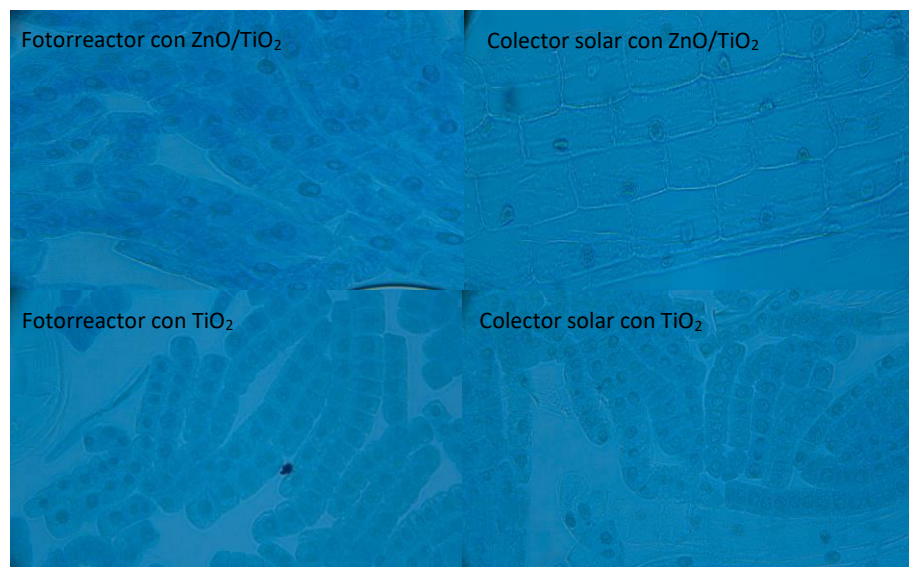


Figura 22. Células de los ajos irrigados con agua de los diferentes tipos de tratamiento

En las células del efluente se apreciaron otros tipos de aberraciones en las fases mitóticas además de las expuestas en la figura 21 como núcleo desplazado a la zona periférica, granulaciones en el citoplasma, cariorrexis, cariólisis, células amorfas con núcleos difusos y algunos casos de células con doble núcleo.

Las células de los ajos expuestas al efluente tratado con la fotocatalisis se asemejan en apariencia a las células control, la forma de la pared celular es más definida, con

un solo núcleo y escasas aberraciones en las fases mitóticas entre las que se encontraron polinúcleos y células amorfas.

Para evaluar la toxicidad se determinaron los siguientes indicadores:

* *Coefficiente de Inhibición*

Se calculó el coeficiente de inhibición del crecimiento de las raíces, utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Coeficiente de Inhibición (\% CI)} = \frac{(\text{long. control} - \text{long. tratamiento})}{\text{long. control}} * 100$$

En la tabla 16 se muestran los coeficientes de inhibición para cada tipo de tratamiento fotoquímico y sus diluciones. Como se puede observar en esa tabla, los coeficientes de inhibición del crecimiento de las raíces son positivos para la mayoría de los tratamientos, es decir que las raíces no están creciendo de una forma normal en comparación con las raíces control (raíces irrigadas con agua potable), en la mayoría de los casos crecieron pocas raíces y de mínima longitud, sin embargo, para el caso de las raíces del tratamiento SZ muestra coeficientes negativos, lo que indica que esta agua está favoreciendo el crecimiento de las raíces.

Tabla 16. Coeficientes de Inhibición

Clave	Concentración (%)	N° de raíces	Longitud de raíces (cm)	% CI
Control	100	12	6.2	
Efluente PTAR	100	1	0.4	94
	50	2	0.9	85
	25	2	0.6	90
	12.5	2	0.9	85
	6.25	1	0.4	94
	3.12	3	1.0	84
SS	100	2	0.9	85
	50	1	0.9	85
	25	2	1.5	76
	12.5	3	1.9	69
	6.25	5	1.8	71
	3.12	12	4.8	23
ST	100	8	2.9	53

	50	10	5	19
	25	13	5.2	16
	12.5	12	5.5	11
	6.25	10	6	3
	3.12	13	6	3
SZ	100	10	3.9	37
	50	20	7.2	-16
	25	15	7	-13
	12.5	15	6.9	-11
	6.25	20	7	-13
	3.12	20	6.9	-11
FS	100	2	0.9	85
	50	3	0.9	85
	25	1	1	84
	12.5	2	1	84
	6.25	2	1	84
	3.12	5	1.6	74
FT	100	9	2.8	55
	50	6	3.1	50
	25	4	3.2	48
	12.5	6	3.8	39
	6.25	3	3.9	37
	3.12	10	4.6	26
FZ	100	10	3.4	45
	50	10	5.6	10
	25	13	6.2	0
	12.5	12	6.4	-3
	6.25	18	6.9	-11
	3.12	18	7.6	-23

* *Índice mitótico*

A través de la observación de las células de la raíz de ajo a 40X en las distintas fases de la mitosis se obtuvieron los datos de índice mitótico reportados en la tabla 17. Los resultados mostrados son promedio del conteo de células de 3 fotografías diferentes en secciones del meristemo radical del ajo.

El índice mitótico se calculó con la fórmula:

$$\text{Índice mitótico (IM)} = \frac{\text{N}^\circ \text{ células en mitosis (divididas)}}{\text{N}^\circ \text{ total de células contadas}} * 100$$

El índice mitótico (IM), caracterizado por el número total de células en división, ha sido utilizado como un criterio para evaluar la citotoxicidad de diversos agentes. Los niveles de citotoxicidad de un compuesto pueden ser determinados por el incremento o decremento en el IM (Fernandes , Mazzeo , & Marin-Morales , 2007). Las variaciones en el IM son un parámetro aceptable de citotoxicidad para todos los sistemas biológicos (Smaka-Kinel , Stegnar , Lovka , & Toman , 1996). Los valores en el IM por debajo del testigo negativo pueden indicar que el crecimiento y desarrollo de los organismos expuestos ha sido afectado por el agente evaluado (Liman , Ciğerci , Akyıl , Eren , & Konuk , 2011). Una disminución de más del 50% usualmente tiene efectos subletales; sí el IM disminuye a menos del 22 % del valor presentado en el testigo negativo, significa que se están provocando efectos letales en los organismos expuestos (Antosiewicz , 1990).

Tabla 17. Índice mitótico

Muestra usada en los ajos	%	Interfase		Profase		Metafase		Anafase		Telofase		Total de células		IM (%)
		N	A	N	A	N	A	N	A	N	A	contadas	A	
Control		0	0	95	1	3	0	1	0	0	0	100	1	100
Efluente PTAR	100	82	0	30	20	1	0	0	0	2	0	135	20	39
	50	95	0	5	0	2	1	0	0	4	0	107	1	11
	25	72	0	35	11	1	0	1	1	5	0	126	12	43
	12.5	33	5	55	15	1	2	0	2	3	0	116	24	67
	6.25	50	2	42	0	0	1	1	0	0	0	96	3	46
	3.12	71	0	60	4	1	0	1	1	1	5	0	143	5
PROMEDIO												121	13	43
SS	100	68	0	10	50	0	0	0	0	0	0	128	50	47
	50	65	3	31	0	2	0	1	0	0	0	102	5	33
	25	69	0	45	1	1	0	1	1	2	0	120	2	43
	12.5	30	5	59	5	1	0	0	0	1	0	101	5	65

	6.25	50	2	66	0	2	1	1	0	0	0	112	3	43
	3.12	64	1	69	2	1	0	0	1	2	0	140	4	54
	PROMEDIO											117	12	48
ST	100	29	9	51	0	0	1	1	1	3	0	95	11	60
	50	30	7	50	3	0	0	0	1	2	0	93	11	60
	25	33	10	52	3	1	1	0	2	2	0	104	16	59
	12.5	28	8	71	0	1	2	1	0	3	0	114	10	68
	6.25	25	10	60	0	1	2	1	0	2	0	101	12	65
	3.12	30	2	66	1	2	1	2	0	2	0	106	4	70
	PROMEDIO											102	11	64
SZ	100	19	1	83	0	1	0	0	0	6	0	110	1	82
	50	19	4	80	2	3	1	3	0	4	2	118	9	81
	25	16	0	75	0	1	0	0	0	0	0	92	0	83
	12.5	40	0	65	0	1	0	1	0	1	0	108	0	63
	6.25	38	2	77	1	0	1	2	0	1	0	122	4	67
	3.12	38	0	57	0	1	0	1	0	5	0	102	0	63
	PROMEDIO											109	2	73
FS	100	30	32	25	0	1	4	0	1	3	0	96	37	35
	50	55	17	29	0	1	2	0	0	3	0	107	19	33
	25	49	10	30	1	1	0	0	1	2	0	94	59	37
	12.5	40	8	33	0	2	0	1	0	1	1	86	9	44
	6.25	45	6	56	0	2	0	0	0	2	0	111	6	54
	3.12	42	3	50	2	1	1	1	0	1	1	102	7	56
	PROMEDIO											99	23	43
FT	100	25	15	48	5	0	1	1	0	2	1	98	22	59
	50	28	14	40	7	1	1	2	1	1	1	96	24	56
	25	26	9	55	1	3	1	1	0	3	0	99	11	65
	12.5	20	0	69	0	1	1	2	1	3	1	98	3	80
	6.25	25	3	55	5	3	1	0	1	2	0	94	10	70
	3.12	30	0	58	1	2	1	2	0	2	0	96	2	69
	PROMEDIO											97	12	67
FZ	100	30	1	70	0	1	1	2	0	2	0	107	2	71
	50	20	2	75	1	1	0	1	1	1	1	103	5	79
	25	27	0	70	2	1	1	1	0	2	1	105	4	74
	12.5	40	1	69	0	1	0	0	0	1	0	112	1	63
	6.25	39	2	70	0	1	0	1	1	1	0	115	3	64
	3.12	33	5	58	3	1	2	0	2	2	0	106	12	64
	PROMEDIO											108	5	69

N= normales A= Anómalas

* *Inhibición mitótica y frecuencia de células anómalas*

La inhibición mitótica y la frecuencia de células anómalas se calcularon con las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ Inhibición mitótica} = \frac{\text{Índice mitótico del control} - \text{Índice mitótico del tratamiento}}{\text{Índice mitótico del control}} * 100$$

$$\% \text{ Frecuencia de células anómalas} = \frac{\text{N}^\circ \text{ células anormales}}{\text{Total de células contadas}} * 100$$

Los resultados obtenidos de estos cálculos se observan en la tabla 18. Para el cálculo de estos indicadores se consideraron los promedios del IM, total de células contadas y el número de células anómalas de cada tipo de muestra.

Tabla 18. Inhibición mitótica y frecuencia de células anómalas en cada tipo de muestra

Muestra	Inhibición mitótica (%)	Frecuencia de células anómalas (%)
Control	0	1
Efluente PTAR	57	11
SS	52	10
ST	36	11
SZ	27	2
FS	57	23
FT	33	12
FZ	31	4

Se puede observar que el tratamiento que proporciona menor inhibición mitótica y menor frecuencia de células anómalas es el marcado con la clave SZ que corresponde al tratamiento fotoquímico con colector solar y usando el catalizador dopado de ZnO/TiO₂. Así mismo se puede observar que ese tratamiento (SZ) es el que propicia a un crecimiento favorable de las raíces y que el efluente tratado no tiene efectos letales para la planta.

Es importante considerar que los efectos toxicológicos mostrados en esta sección no sólo pueden deberse a la naturaleza del agua con que fueron irrigados los ajos, sino también a la propia naturaleza y procedencia del ajo, ya que al no conocer su proceso de siembra y cosecha no se puede asegurar que hayan estado en contacto previo con algún tipo de sustancia química como fertilizantes o plaguicidas, así como también se desconoce la naturaleza del agua con que fueron regados durante

su periodo de crecimiento, por lo cual algunas de las aberraciones pueden ser derivadas de éstos factores.

10. PERSPECTIVA EN CIENCIAS AMBIENTALES

La concepción que tienen las ciencias duras o la ciencia clásica del concepto de racionalidad es necesario y válido pero insuficiente para comprender la realidad actual, ya que la realidad es dinámica, en continuo cambio y desarrollo, por lo que se hace necesario un nuevo paradigma de racionalidad que permita pensar de una manera más integral, en donde los conocimientos no sean fragmentados en disciplinas aisladas, sino, que cada una de las disciplinas desde su perspectiva construya una visión completa y exhaustiva de todas las interacciones existentes entre los elementos que compongan su objeto de estudio.

Por otro lado, es importante recalcar que existe un vínculo a veces imperceptible entre los cambios tecnológicos y los cambios sociales, que forman parte de la realidad dinámica. Este vínculo no se trata sólo de un vínculo unidireccional donde el cambio tecnológico sea el que determine el cambio social como lo dicta la creencia popular, sino que se trata de un vínculo bidireccional donde los cambios sociales también propician los cambios tecnológicos. La innovación tecnológica, como invención o como transferencia de tecnología, marca la existencia de una oportunidad tecnológica, así como la existencia de una demanda, pero también se puede dar el caso en que la demanda por parte de la sociedad o de los consumidores sean los que obliguen a dar paso a la innovación tecnológica o científica. Esta observación tiene una importancia real para el diseño de las investigaciones y el desarrollo de tecnología, pues la introducción de tecnologías sin una demanda sólida y sin una infraestructura adecuada y suficiente da lugar a que las tecnologías sean abandonadas o nunca usadas. Además, la introducción de tecnologías innovadoras da lugar a otro tipo de cambios sociales, como los cambios en el aprendizaje, cambios de mentalidad y cambios en la cualificación, formando parte del dinamismo social.

La presente reflexión intenta explicar la racionalidad compleja de la fotodegradación de contaminantes en agua residual mediante catalizadores de TiO_2 y ZnO/TiO_2 como vínculo hacia la interdisciplina dentro de la emergencia de esta nueva racionalidad de sistemas complejos.

La fotodegradación de contaminantes en agua residual suele ser encasillada como un tema tecnológico o químico; sin embargo, abarca otras disciplinas que en

conjunto abordan una visión global del trasfondo del problema, así como también muestra la relación indirecta que tiene con los distintos compartimentos del ambiente y los aspectos sociales, económicos e institucionales.

La fotodegradación de los contaminantes presentes en el agua residual es una tecnología demandada por la sociedad debido a que actualmente las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) no cumplen con la normativa establecida por las autoridades del país además de que los límites máximos permisibles propuestos por estas normativas no son tan estrictos y por lo tanto la cantidad de contaminantes que son arrojados a las fuentes de descarga como ríos y mares es una cantidad preocupante que puede generar problemas no sólo de salud sino de estética, pérdida de biodiversidad, escasez de agua, entre otros. Dicho lo anterior es posible encontrar tres aspectos de trasfondo que permiten entender de donde proviene el problema; en primer lugar, la falta de normativa adecuada y precisa que determine la cantidad de contaminantes permisibles por cada tipo de industria, ya que no todas las industrias cuentan con algún tipo de tratamiento y no todas generan ni la misma cantidad ni el mismo tipo de contaminantes, lo que a su vez permite visualizar que se necesita una nueva y mejorada gestión de las descargas y por último se encuentra la falta de multas o sanciones estrictas e ineludibles para las empresas que no cumplan con esta normativa.

Conociendo ese trasfondo se entiende que la contaminación y descontaminación del agua es un problema social, político, económico, institucional y ambiental; razón por la cual no ha habido una solución definitiva.

Es bien sabido que los avances tecnológicos están creando oportunidades y desafíos sin precedentes, no existe industria que esté exenta de esta revolución, y en el campo de la medicina y cuidados de la salud, el impacto es más notable aún. El avance del desarrollo tecnológico ha permitido conocer infinidad de procesos que explican el porqué de muchas enfermedades, de eventos que ocurren en el organismo humano y de las consecuencias de relacionarse con su entorno. Dentro de éste trabajo de investigación se propone una tecnología sustentable capaz de prevenir problemas de salud provocados por microorganismos mediante la mitigación de la contaminación del agua; razón por la cual se optó por el uso de fotocatalizadores y radiación UV ya que además de degradar los contaminantes y compuestos orgánicos presentes en el agua residual, se ha comprobado que el uso de UV/TiO₂ evita la formación de compuestos halogenados, que pueden ser peligrosos (carcinogénicos o mutagénicos) o malolientes y actúa sobre todos los tipos de bacterias, incluyendo Gram (+) y (-), así como sobre otros microorganismos como las levaduras, algas y virus. (Guimarães, Ibañez, Litter, & Pizarro). El uso de este tipo de tecnologías puede incluso traducirse en ventajas económicas, ya que, al ayudar a diagnosticar y detectar prematuramente posibles enfermedades, se

permite reducir el gasto en salud y llegar a ser más efectiva que los métodos de descontaminación tradicional.

Hablando del tema económico, sin duda, la ciencia y la tecnología son indispensables para la generación de bienes y servicios. La producción, el comercio y los servicios son los motores que estimulan la inversión destinada a la formación de recursos humanos y la innovación por lo que el cambio tecnológico es uno de los determinantes más importantes de la evolución de la economía, ya que esto permite mejorar las condiciones de trabajo, reducir la jornada laboral, promover un incremento de la producción y mejorar la manera de vivir. En consecuencia, el tema seleccionado sobre fotodegradación tiene la finalidad de no ser solamente una innovación tecnológica sino también tiene la finalidad de mejorar la eficiencia del proceso de descontaminación para reducir costos, tiempo de trabajo y así poder incrementar la producción dando como resultado un producto eficiente, barato, que sea amigable con el medio ambiente, la salud humana y que cumpla con la normativa actualmente aplicable en el país.

Las visiones o enfoques antes mencionados no son únicos ni son irrefutables ya que se debe considerar a este sistema como un fenómeno complejo que se encuentra en constante movimiento en el que la explicación de las interacciones entre los compartimientos debe considerar tanto la lógica interna del sistema como la lógica externa del entorno y debe establecerse una dialógica entre ambos. Además, la visión ecológica que se asigna al ser un trabajo en ciencias ambientales no debe significar una reducción del objeto de estudio en la separación de sus relaciones, ya que cada una de ellas posee una determinada autonomía y consta de diversas vertientes.

Sin embargo, la acción no se fundamenta en la resolución, sino en la realización. La acción es un proceso de elaboración permanente, de modelización, posibilidades e interpretaciones, por eso a pesar de poner en práctica la realización de este proyecto siempre es necesario hacer análisis de las oportunidades, fortalezas, debilidades y amenazas que pueda tener este proyecto y así evaluar constantemente conforme al avance tecnológico y el dinamismo de la realidad en que aspectos se puede mejorar y que cambios en el entorno pueden hacer que el sistema mejore.

11. CONCLUSIONES

De acuerdo con los análisis de caracterización la síntesis resultó exitosa. Ambos catalizadores presentaron una fase cristalina correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 , el catalizador dopado además presentó la fase cristalina de la zincita y el ZnO se incorporó en la estructura del TiO_2 .

Los nanomateriales sintetizados resultaron ser materiales mesoporosos con un tamaño de cristalito promedio de entre 8-20 nm.

Los tratamientos y catalizadores utilizados disminuyen la concentración de los contaminantes presentes inicialmente en el efluente de la PTAR hasta niveles permisibles por la normativa mexicana aplicable, y muestran una evidente degradación de contaminantes.

Ambos catalizadores actúan como inactivadores de microorganismos reduciendo la cantidad de UFC presentes en el agua residual desde un orden de 3.6×10^8 hasta 16 300 en el caso del catalizador ZnO/TiO_2 , que fue el que presentó mejores resultados.

Los tratamientos fotoquímicos logran eliminar la mayoría de los compuestos orgánicos, incluso los persistentes, sin embargo, aún hay presente uno que, aunque no representa un riesgo de toxicidad es conveniente eliminarlo por lo que se recomienda extender el tiempo de irradiación.

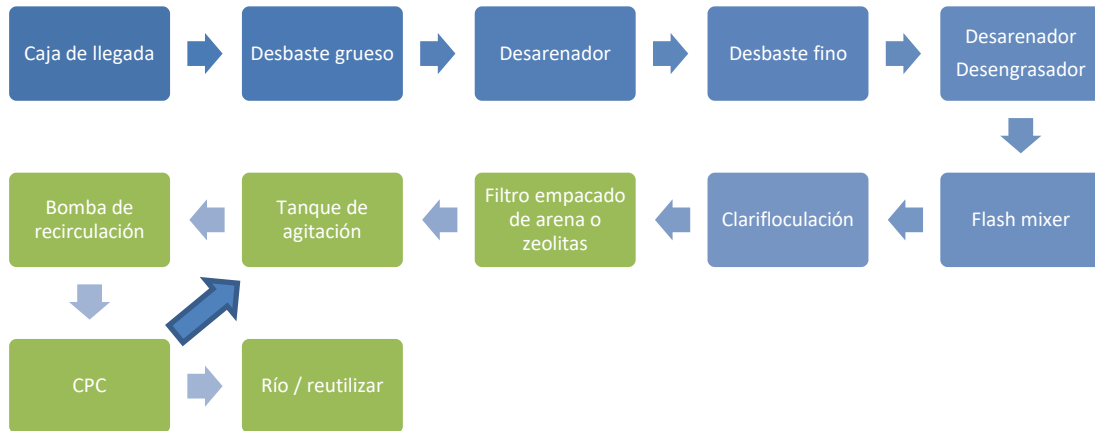
El uso de luz UV no alteran las células vegetales de las plantas en una proporción que ponga en riesgo la vida de éstas.

Ambos catalizadores y ambos tipos de luz ultravioleta representan una opción viable para tratar el efluente de la planta de tratamientos "San Francisco" ya que ambos degradan la materia orgánica, eliminan compuestos orgánicos, inactivan los microorganismos y no presentan toxicidad, sin embargo al evaluar todos éstos aspectos se concluye que el tratamiento más eficiente es el uso del colector solar con el catalizador dopado ya que mostró mejores resultados y además es un método barato, sencillo de utilizar y que utiliza energía limpia y por lo que es amigable con el medio ambiente.

La energía solar representa una alternativa barata y eficaz para la degradación de contaminantes, no obstante, tanto el país como en el Estado de Puebla se está desaprovechando su uso ya que se cuenta con una irradiación solar óptima. (Ver anexo 3)

12. ANEXO 1.

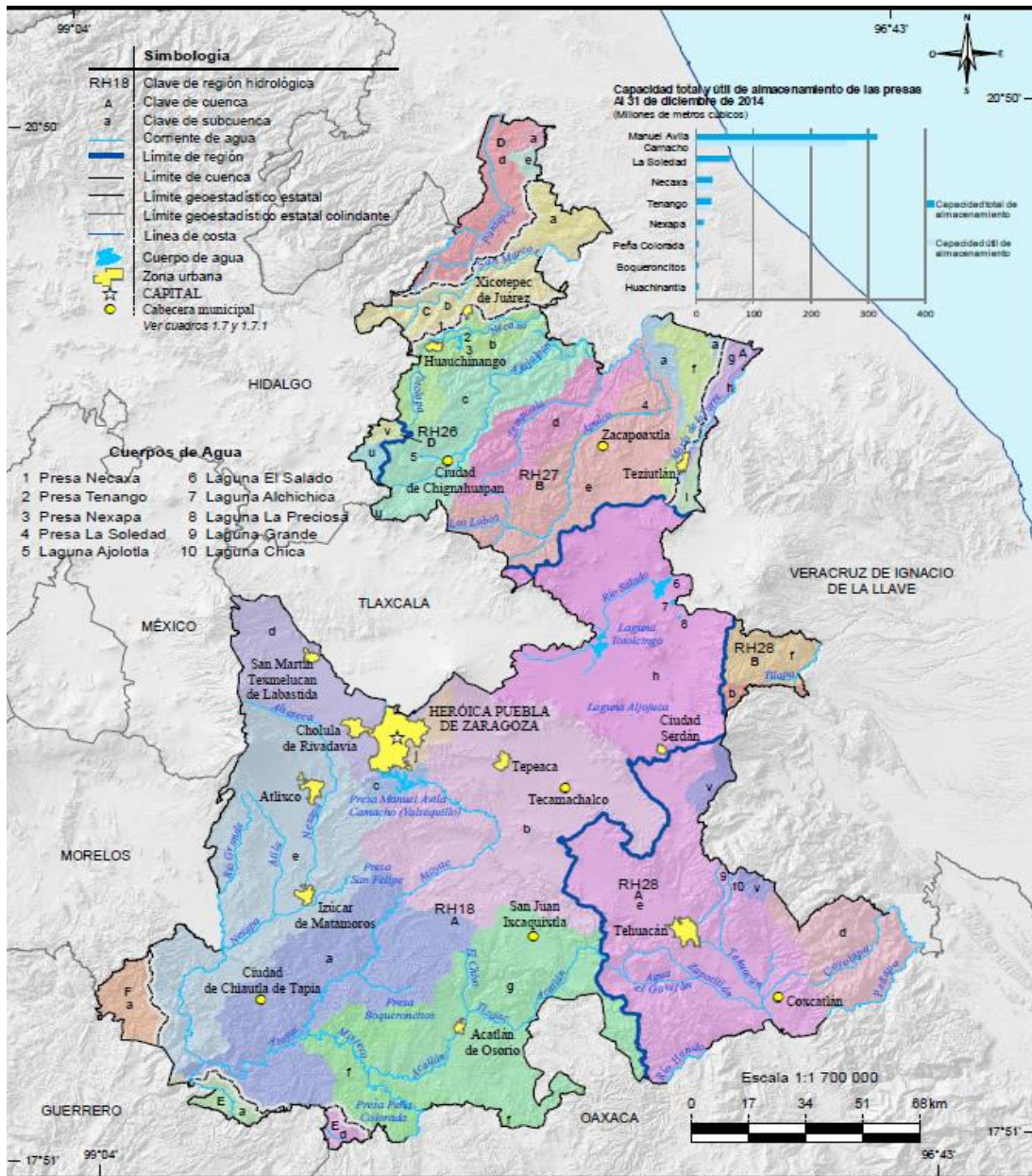
PROPUESTA DE INCORPORACIÓN DEL SISTEMA FOTOQUIMICO EN LA PTAR "SAN FRANCISCO"



Los bloques de color verde son la representación de los módulos que tendrían que integrarse a la PTAR. Primero se pondría un sistema de filtración ya que los análisis fisicoquímicos probaron que existía un excedente de sólidos suspendidos totales por lo que podrían causar turbidez que impediría el paso directo de la luz solar al sistema, una vez que salga del proceso de filtración llegaría a un tanque de agitación y después por medio de una bomba llegaría al colector solar. El colector solar sería un arreglo de 3 captadores solares cilindro parabólico compuestos (CPC), cada captador compuesto de 8 tubos de borosilicato que permitan la entrada y salida del agua por ambos lados y un conector en cada extremo para conectarlos con el siguiente tubo, estos tubos montados sobre una estructura robusta y estable. El sentido del flujo sería: tanque de agitación, bomba de recirculación, módulos CPC, retorno al tanque de agitación por medio de una tubería de HDPE (Polietileno de alta densidad). El sistema trabajaría en modo "batch", recirculado constantemente el volumen total de trabajo, manteniendo un flujo turbulento en los tubos absorbedores para posteriormente ser descargado en el Río Atoyac o reutilizado.

13. ANEXO 2.

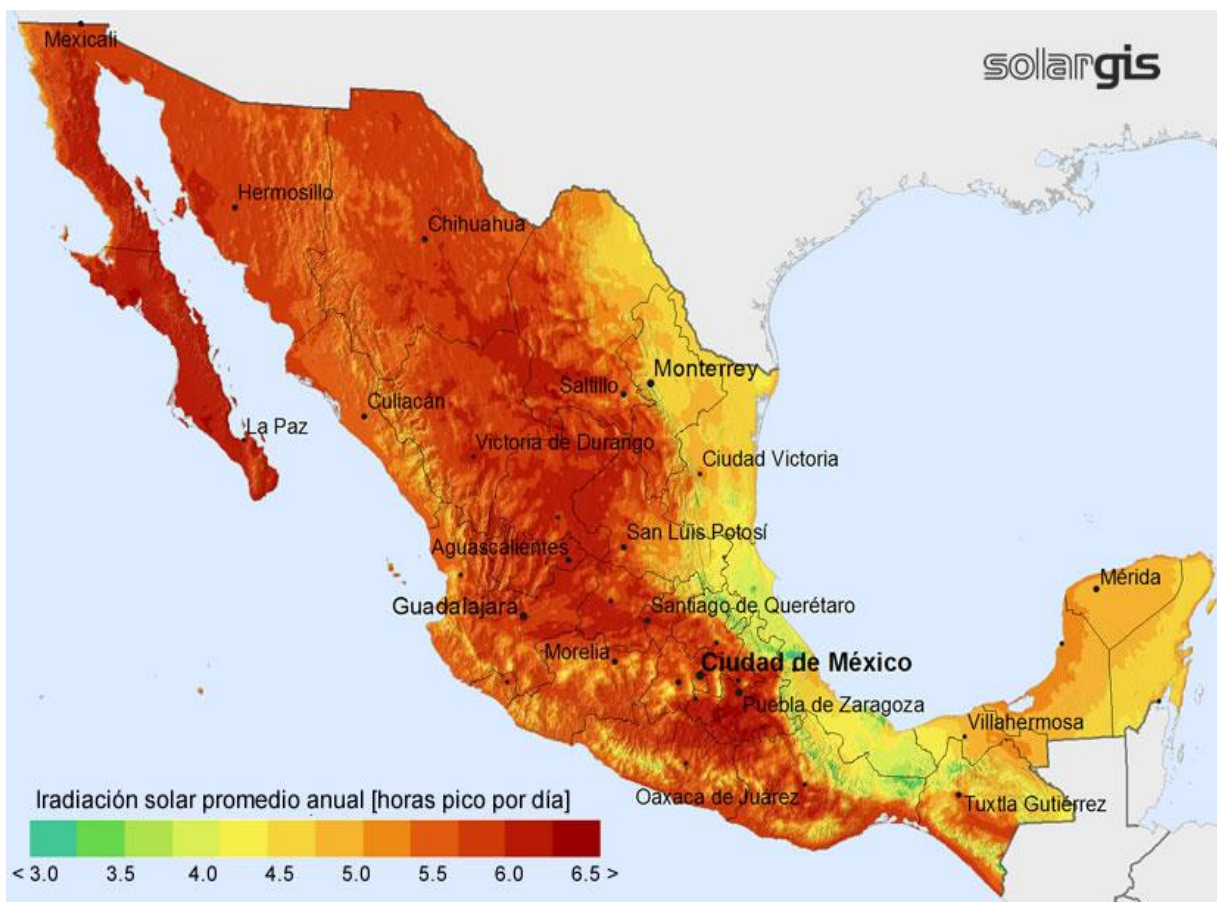
MAPA HIDROLÓGICO DE PUEBLA



Fuente: INEGI-CONAGUA. 2007. Mapa de la Red Hidrográfica Digital de México Escala 1:250 000.
 INEGI. Continuo Nacional del Conjunto de Datos Geográficos de la Carta Hidrológica de Aguas Superficiales Escala 1:250 000, serie I.
 INEGI. Información Topográfica Digital Escala 1:250 000, serie III.
 CONAGUA. Dirección Local Puebla. Subdirección de Cuenca, Gestión Social y Atención a Emergencias; Brigada de Protección a la Infraestructura y Atención a Emergencias.
 Comisión Federal de Electricidad, Departamento Necaxa; Sistema Hidroeléctrico Adolfo Ruíz Cortines (Mazatepec).

14. ANEXO 3

MAPA DE IRRADIACIÓN SOLAR



Fuente: <http://www.webosolar.com/foro/produccion-estimada-sistema-solar-interconectado>

15. BIBLIOGRAFÍA

- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. (09 de Febrero de 2011). *La ciencia del agua para escuelas*. Recuperado el Agosto de 12 de 2013, de <http://water.usgs.gov/gotita/wuww.html>
- Alvarado Rivera, J. (s.f.). Título de la obra o artículo?. *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN*. Recuperado el 2018, de <https://qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>
- Alvariño, C. (2008). Aguas residuales generadas en hospitales. *INGENIERÍA HIDRÁULICA Y AMBIENTAL*, XXIX(2), 56-60.
- Anjaneyulu, M., & col. (2013). Phytochemical investigations and antibacterial activity of *Salacia oblonga* Wall ethanolic extract. *Annals of Phytomedicine*, 2(1), 102-107.
- Antosiewicz, D. (1990). Analysis of the cell in the root meristem of *Allium cepa* under the influence of Ledakrin. *Folia Histochemical Cytobiology*, 79-96.
- Asita, A. O., & Matebesi, L. P. (2010). Genotoxicity of hormoban and seven other pesticides to onion root tip meristematic cells. *African J Biotech*, 4225-4232.
- Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., & Yurdakal, S. (2012). Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 224–245.
- Barrera, M. (2011). Photochemical treatment of organic constituents and bacterial pathogens from synthetic slaughterhouse wastewater by combining vacuum-UV and UV-C. *Theses and dissertations*, 686.
- Becker, J., Reddy Raghupathi, K., St. Pierre, J., Zhao, D., & Koodali, R. T. (2011). Tuning of the Crystallite and Particle Sizes of ZnO Nanocrystalline Materials in Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic Activity for Dye Degradation. *The Journal of Physical Chemistry*, 115(28), 13844–13850.
- Biblioteca Virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental. (s.f.). *Biblioteca Virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental*. (O. P. salud, Ed.) Recuperado el 2018, de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/fulltext/desinfeccion/capitulo4.pdf>
- biogeo1taher*. (s.f.). Recuperado el 2018, de <https://sites.google.com/site/biogeo1taher/tema-3-biologia-de-las-plantas/tejidos-vegetales>

- Boujday, S., Wünsch, F., P. Portes, J.-F. Bocquet, & Justin, C. C. (2004). Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 421-433.
- Cabrera, C. E., Gómez, R. F., & Zúñiga, A. E. (2007). La resistencia de bacterias a antibióticos, antisépticos y desinfectantes una manifestación de los mecanismos de supervivencia y adaptación. *Colombia Médica*, 38(2), 149-158. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=28338208>
- Castro-Alfárez, M., Polo-López, M. I., Marugán, J., & Fernández-Ibáñez, P. (2016). Mechanistic model of the *Escherichia coli* inactivation by solar disinfection based on the photo-generation of internal ROS and the photo-inactivation of enzymes: CAT and SOD. *Chemical Engineering Journal*.
- CEPEP. (1995). *Evaluación Social de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales y su aplicación en la ciudad de Puebla*.
- CNA (Comisión Nacional del Agua). (2015). *Estadísticas del Agua en México*.
- CONAGUA. (2016). *Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación*.
- CONAGUA. (Junio de 2017). *Comisión Nacional del Agua*. Obtenido de <http://files.conagua.gob.mx/transparencia/CalidaddelAgua.pdf>
- DEPARTMENT OF THE ARMY. (1996). *Engineering and Design: ULTRAVIOLET/CHEMICAL OXIDATION*. Carta Técnica No. 1110-1-161, Washington.
- Díaz, R. P., Bonilla, F. N., Tornero, C. M., Cabrera, C. M., Ángeles, C. A., González, D. J., & Corona, J. E. (2008). Calidad del agua de la presa Manuel Ávila Camacho utilizada para el riego de los cultivos en el distrito de riego 030 "Valsequillo". En U. A. Morelos (Ed.), *Memorias del Congreso ANCA*.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2012). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. revista o libro?
- Escuadra, S., Gómez, J., Altabás, L., Lasheras, A. M., Bezdicek, J., & Ormad, M. P. (2015). Aplicación de nano-fotocatálisis con TiO₂ como tratamiento final de agua de salida de depuradora. Obtenido de <https://www.aguasresiduales.info/revista/articulos>.
- Farboda, M., & Jafarpoor, E. (2014). Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties. *Ceramics International*, 40(5), 6605-6610.

- Fernandes , T. C., Mazzeo , D. E., & Marin-Morales , M. (2007). Mechanism of micronuclei formation in polyploidized cells of *Allium cepa* exposed to trifluralin herbicide. *Pest. Biochem. Physiol*, 88, 252-259.
- Fernández Cirelli, A., & du Mortier, C. (s.f.). Evaluación de la condición del agua para consumo humano en América Latina. *Solar Safe Water*, 17-32.
- Fujishima, A., & Nakata , K. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 169–189.
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2010). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*.
- Garcés Giraldo, L. G., Hernández Ángel, M. L., Peñuela Mesa, G. A., & Rodríguez Restrepo, A. (2006). Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo recoltive utilizando lámpara de luz UV. *P+ L*.
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Second ed.). London: Academic Press.
- Guimarães, J. R., Ibañez, J., Litter, M. I., & Pizarro, R. (s.f.). DESINFECCIÓN DE AGUA. En P. I. CYTED.
- Gul , T., Kaymak , F., & Muranli , F. D. (2006). Genotoxic effects of avenoxan on *Allium cepa* L. and *Allium sativum* L. *Caryologia*, 241-247.
- H. Chen, C. S. (2011). Preparation and characterization of pure rutile TiO₂ nanoparticles for photocatalytic study and thin films for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanomaterials*. paginas?
- Halim Abdullah, A., & Ibrahim Gaya, U. (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*, 1-12.
- Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. (2008). *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 9(1), 1-12.
- Ibrahim Gaya, U., & Halim Abdullah, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress & problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 9, 1-12.
- Imoberdorf, G. E., Irazoqui, H. A., Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2005). Photocatalytic Degradation of Tetrachloroethylene in Gas Phase on TiO₂ Films: A Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 6075-6085.

- Jaramillo-Páez, C., Navío, J. A., Hidalgo, M. C., & Macías, M. (2017). High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method. *Catalysis Today*, 284, 121–128.
- Khairy, M., & Zakaria, W. (Noviembre de 2014). Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, 419-426.
- Kislov, N., Lahiri, J., Verma, H., Goswami, D. Y., Stefanakos, E., & Batzill, M. (2009). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO. *Lamgmuir*, 25(5), 3310–3315.
- Kumar, R., Anandan, S., Hembram, K., & Narasinga Rao, T. (2014). Efficient ZnO-Based Visible-Light-Driven Photocatalyst for Antibacterial Applications. *Applied Materials & Interfaces*, 6, 13138–13148.
- Kuo, C.-S., Lin, C.-F., & Andy Hong, P.-K. (2015). Photocatalytic degradation of methamphetamine by UV/TiO₂ e Kinetics, intermediates, and products. *Water Research*, 74, 1-9.
- L.C, K. (1988). *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. New Jersey: Ed. Noyes Publications,.
- Lakshmi, B. B., Patrissi, C. J., & Martin, C. R. (1997). Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures. *Chemistry of Materials*, 2544–2550.
- Li, Y., Li, X., Li, J., & Yin, J. (2006). Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*, 40(6), 1119-1126.
- Liman, R., Ciğerci, I. H., Akyıl, D., Eren, Y., & Konuk, M. (2011). Determination of genotoxicity of fenaminosulf by Allium and comet tests. 61-64.
- Litter, M. I. (s.f). Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares. En *Solar Safe Water*. Argentina.
- Lloyd, J., Pearce, C., & Guthria, J. (2003). The removal of color from Textil Wastewater Using Whole Bacterial Cells. *ELSEVIER*, 179-196.
- Manahan, S. E. (2006). *Introucción a la química ambiental*. Reverté. paginas??
- Mantilla Morales, G. (Marzo de 2014). Calidad del Agua Residual Tratada. (SEMARNAT, Ed.) México: SEMARNAT.
- McGuigan, K. G., Conroy, R. M., Mosler, H.-J., du Preez, M., Ubomba-Jaswa, E., & Fernández-Ibañez, P. (2012). Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. *Journal of Hazardous Materials*.
- Medina, J. (2004). Materiales inorgánicos con poros ordenados.

- Medio-Ambiente.info*. (2009). Recuperado el 9 de Agosto de 2013, de Medio-Ambiente.info:
<http://www.medio-ambiente.info>
- Mehrizad, A., Gharbani, P., & Motameni Tabatabaie, S. (2009). Synthesis of nanosized TiO₂ powder by Sol-Gel method in acidic conditions. *Journal of the Iranian Chemical Research*, 145-149.
- Moradi, S., Aberoomand-Azar, P., Raeis-Farshid, S., Abedini-Khorrami, S., & Hadi Givianrad, M. (2016). The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, 373-378.
- Nan Chong, M., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997-3027.
- OMS. (Junio de 2015). *Organización Mundial de la Salud*. Recuperado el Septiembre de 2016, de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/es/>
- OMS. (2016). *Organización Mundial de la Salud*. Recuperado el Noviembre de 2016, de <http://www.who.int/topics/hospitals/es/>
- OMS. (12 de Julio de 2017). *Organización Mundial de la Salud*. Recuperado el Diciembre de 2017, de <http://www.who.int/es/news-room/detail/12-07-2017-2-1-billion-people-lack-safe-drinking-water-at-home-more-than-twice-as-many-lack-safe-sanitation>
- P. Souza, R., Ambrosio, E., F. Souza, M. T., Freitas, T. K., Ferrari-Lima, A. M., & Garcia, J. C. (2017). Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization. *Environ Sci Pollut Res*.
- Peralta-Zamora, P., de Moraes, S. G., Pelegrini, R., Freire, M. J., Reyes, J., Mansilla, H., & Duran, N. (1998). Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. *Chemosphere*, 2119-2133.
- Plataforma Solar de Almería. (2008). Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la descontaminación por compuestos no biodegradables. 11-14.
- Prieto Bolívar, C. J. (2004). *El agua: Sus formas, efectos, abastecimientos, usos, daños, control y conservación*. Bogotá: ECOE.
- Ramalho, R. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. España: Reverté.
- Smaka-Kinel, V., Stegnar, P., Lovka, M., & Toman, J. (1996). The evaluation of waste, surface and ground water quality using the Allium test procedure. 368, 171-179.
- Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Torres Martínez, L. M., Khasirov, B. I., & Elizondo V., N. (Abril-Junio de 2001). Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica. *Ciencia UANL*, IV(2), 198-204.

UNESCO. (2015). Recuperado el Septiembre de 2016, de <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/>

Vaezzadeh Naderi, K. (2016). Combined UV-C/H₂O₂/VUV processes for the treatment of actual slaughterhouse wastewater. Ryerson University. paginas

Valencia- Quintana, R., Sánchez-Alarcón, J., Gómez-Arroyo, S., Cortés-Eslava, J., Waliszewski, S. M., Fernández, S., & Villalobos-Pietrini, R. (2013). Genotoxicidad de plaguicidas en sistemas vegetales. *Rev. Int. Contam. Ambie*, 133-157.

Vargas, R., Landaéz, H., & Vélez, M. (1983). Determinación de la Morfología de Cristalitos por Difracción de Rayos X: El Método de las Superficies Proyectadas. *Latinamerican Journal of Metallurgy and Materials*, 3(2), 76-80.

Vásquez, E., & Peñuela, G. y. (2010). Estudio de la fotodegradación del clorotalonilo usando las técnicas de fenton y fotocatalisis con dióxido de titanio mediante radiación solar . *Redalyc*.

Wang, K. H., Jehng, J. M., Hsieh, Y. H., & Chang, C. Y. (2002). The Reaction Pathway for the Heterogeneous Photocatalysis of Trichloroethylene in Gas Phase. *Journal of Hazardous Materials*, 63.

Yurkova, M. P., Pozdnyakov, I. P., Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., Bazhin,, N. M., Kruppa, A. I., & Maksimova, T. A. (2013). A mechanistic study of the photodegradation of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12, 684-689.

(s.f.). Recuperado el Mayo de 2018, de linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf