



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“TRATAMIENTO SINÉRGICO ELECTROQUÍMICO-OZONO DE
RESIDUOS DE LABORATORIO QUE CONTIENEN
FENOLFTALEÍNA”**

**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA
I.E. VIOLETA MARICRUZ GARCÍA OROZCO**

**DIRIGIDO POR:
DR. CARLOS BARRERA DÍAZ
DRA. GABRIELA ROA MORALES
DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ**

OCTUBRE 2016



El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de ciencias ambientales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS UAEM-UNAM

Proyecto CONACyT **153898**.

Ante la secretaria de investigación con el número de registro de protocolo **19/MCA/2015**

En el área de “**calidad ambiental**”.

En la línea de investigación “**prevención, control y efectos de la contaminación**”.

Se contó con apoyo COMECYT para titulación con el folio **16BTIM0064** y con la beca CONACyT con numero de CVU **626446**

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN.....	12
I. ANTECEDENTES.....	14
1.1. Contaminación del agua	14
1.1.1. ¿Qué es el agua?.....	14
1.1.2. Distribución de agua	15
1.1.3. Sobreexplotación del agua en México	16
1.1.4. Contaminación de agua en México.....	16
1.2. Normatividad.....	17
1.3. Tratamiento de aguas residuales.....	17
1.3.1. Tratamiento primario	18
1.3.2. Tratamiento secundario.....	18
1.3.3. Tratamiento terciario.....	19
1.4. Procesos de oxidación avanzada.....	19
1.4.1. Métodos electroquímicos	21
1.4.1.1. La electrocoagulación	22
1.4.1.2. La electroflotación	23
1.4.1.3. La electrooxidación.....	24
1.4.1.3.1. Electrodo de diamante dopado con boro (DDB).....	24
1.4.1.3.1.1. Trabajos previos.....	26
1.4.2. Ozonación	28
1.5. Características de la fenoftaleina (PHPH)	29
1.5.1. Usos.....	29
1.5.2. Toxicidad de la PHPH	30
II. JUSTIFICACIÓN.....	32
III. HIPÓTESIS	33
IV. OBJETIVOS	33
4.1. Objetivo general.....	33
4.2. Objetivos específicos	33
V. METODOLOGÍA	34
5.1. Materiales, equipos y reactivos.....	34

5.2. Metodología general	34
5.3. Preparación de la solución de fenolftaleína	36
5.4. Métodos de análisis.....	36
5.5. Tratamiento electroquímico	36
5.6. Proceso de ozonación.....	37
5.7. Tratamiento sinérgico electroquímico-ozono	38
5.8. Voltamperometría cíclica.....	39
VI. RESULTADOS	40
6.1. Artículo científico	40
6.1.1. Acuse de recibido.....	40
6.1.2. Artículo Científico	41
6.2. Resultados no publicados y discusión general.....	58
6.2.1. Tratamiento acoplado.....	58
6.2.2. Voltametría cíclica	61
6.2.3. Tratamiento de residuos de PHPH.....	62
VII. CONCLUSIONES.....	67
VIII. FINANCIAMIENTO.....	67
IX. LITERATURA	68
ANEXOS	77
1.- Listado de productos académicos obtenidos	77
2.- Constancias de los productos obtenidos	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POA) (Hisaindee et al. 2013; Tisa et al. 2014).	20
Figura 2. Reacción para la obtención de PHPH (MacFaddin 2003).	29
Figura 3. Diagrama de la metodología para el tratamiento de residuos que contienen PHPH mediante un proceso electroquímico, ozono y acoplado	35
Figura 4. Comportamiento de la DQO en el proceso acoplado electroquímico-ozono a) Influencia del pH: pH de 3 (O), pH de 7(■), pH de 9(●), corriente 2 A. b) Espectros UV-Vis a pH de 3, c) pH de 7 y d) pH de 9 después de 60 minutos de tratamiento acoplado.	59
Figura 5. Porcentaje de remoción de la DQO a pH de 3 en el tratamiento acoplado	60
Figura 6. Resultados de COT de los tres diferentes tratamientos.....	60
Figura 7. Voltamperograma cíclico para las muestras obtenidas después de 60 minutos de cada tratamiento: Electroquímico (línea amarillo), Ozono (línea rojo), Electroquímico – Ozono (línea gris) y por último se encuentra la PHPH a 5mg/L (azul).....	62
Figura 8. Espectros de UV-Vis de los residuos de laboratorio en el tratamiento acoplado, con intensidad de corriente de 2 A, a diferentes tiempos de tratamiento (—) 0 minutos, (□) 10 Minutos, (■) 20 Minutos, (◆) 30 Minutos, (◇) 40 Minutos, (▲) 50 Minutos, (●) 60 Minutos	63
Figura 9. Porcentaje de remoción de DQO de los residuos de laboratorio sometidos al tratamiento acoplado.....	64
Figura 10. Variación de pH durante el tratamiento acoplado.....	64
Figura 11. a) Tratamiento Electroquímico (O), Electroquímico-Ozono (■) y Ozono (◇) para residuos de laboratorio, b) Variación de pH de los diferentes tratamientos durante el proceso	65
Figura 12. Absorbancia de los tratamientos a) Electroquímico-Ozono, b) Electroquímicos y c) Ozono a diferentes tiempos 0 minutos (◇) 20 minutos (▲) 40 minutos (O) 60 minutos (■)	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Número de acuíferos sobreexplotados en México (INEGI 2014a)	16
Tabla 2. Poder de oxidación del material de ánodo en medio ácido (Comminellis 2010) ...	25
Tabla 3. Materiales, equipos y reactivos	34
Tabla 4. Diseño experimental del tratamiento electroquímico	37
Tabla 5. Diseño experimental del tratamiento de ozonación.....	38
Tabla 6. Diseño experimental del tratamiento electroquímico-ozono.....	38

RESUMEN

La contaminación del agua es un problema muy importante en el ámbito social y para la conservación del ambiente. Además es un recurso esencial para animales, seres vivos y la vegetación. Por lo que se han desarrollado diferentes metodologías para la recuperación de agua. Los métodos convencionales han sido poco eficientes para la remoción de contaminantes persistentes y de baja biodegradabilidad por tal motivo, los procesos de oxidación avanzados son una alternativa.

Por lo tanto en este proyecto de investigación se tiene como objetivo el tratamiento de aguas residuales que contienen fenoltaleína (PHPH), la cual es importante estudiarla porque es muy utilizada en los laboratorios como un indicador, así mismo tiene aplicaciones en la industria, otro aspecto relevante es que afecta a la salud produciendo trastornos cardiovasculares, fiebre, efectos en el sistema nervioso central, digestión acelerada, en contacto con la piel puede provocar irritaciones leves y por contacto ocular puede provocar irritaciones, riesgo de sensibilización y reacción alérgica. Se sospecha de carcinogenicidad en seres humanos. La PHPH reacciona de la siguiente manera; en presencia de pH básicos se torna a rosa o violeta y en soluciones ácidas permanece incoloro. Para remover la PHPH del agua, se aplicaron dos técnicas de oxidación avanzada; el tratamiento electroquímico y de ozonación de forma individual, y de manera acoplada con la finalidad de incrementar la velocidad y eficiencia de oxidación.

La oxidación electroquímica se llevó a cabo en un reactor de tipo semi continuo, que contenía un litro de solución, usando electrodos de diamante dopado con boro (DDB) aplicando 3.11 mA cm^{-2} , 6.22 mA cm^{-2} y 9.33 mA cm^{-2} , para el tratamiento con ozono se suministró de manera constante $5 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$ en todos los experimentos, y el proceso acoplado electroquímico-ozono se llevó a cabo a 6.22 mA cm^{-2} . Después de analizar los tratamientos se determinó que el más eficiente fue el proceso acoplado electroquímico-ozono con una reducción del 32% de COT, el tratamiento electroquímico tuvo una eficiencia del 21% y solamente un 10% de COT fue removido con el tratamiento por ozonación en un tiempo de 60 min, sin embargo la mineralización completa se alcanzó a las 120 min de acuerdo a la DQO.

ABSTRACT

Water pollution is a major problem in the social sphere and environmental conservation. It is also an essential resource for animals, living creatures and vegetation. Different methodologies have been applied for water recovery. Conventional methods have proven to be inefficient for the removal of persistent and low biodegradable pollutants; for this reason, advanced oxidation processes are an alternative.

The goal of this research was the wastewater treatment containing phenolphthalein (PHPH), the study of this substance is relevant because it is widely used in laboratories as an indicator and it has applications in the industry. Its behavior which is as follows; in the presence of basic pH becomes pink or violet and in acid solutions remains colorless. Another important aspect is the fact that PHPH could produce health issues like cardiovascular disorders, fever, effects on the central nervous system, accelerated digestion, in contact with the skin and eyes can cause slight irritation, and can even induce hyper sensibility and allergic reactions. It is also suspected to be carcinogenic in humans.

For the removal of PHPH in water, two advanced oxidation techniques were applied; electrochemical treatment and ozonation. This techniques were applied individually and simultaneously in order to increase the speed and efficiency of the oxidation.

The electrochemical oxidation was carried out in a semi-continuous reactor, it was containing 1 liter of solution, boron doped diamond were used and 3.11 mA cm^{-2} , 6.22 mA cm^{-2} and 9.33 mA cm^{-2} were supplied, for ozone treatment was added steadily of $5 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$ in all experiments, and the coupled electrochemical-ozone process was carried out at 6.22 mA cm^{-2} . After the treatments the removal efficiency was analyzed; electrochemical-ozone processes had a reduction of 32% of TOC, electrochemical treatment 21% and only 10% COT was removed with ozone process in 60 min of treatment time, the total mineralization was carried out at 120 min as COD.

INTRODUCCIÓN

El agua potable es un derecho humano básico. El agua potable segura y fiable es vital para toda la comunidad. La escasez de agua es una amenaza económica para los países en desarrollo en los que una gran cantidad del recurso hídrico se utiliza en el uso agrícola, industrial y doméstico (Muchara et al. 2014). En este sentido, el tratamiento de aguas residuales se ha convertido en una prioridad ya que el objetivo es reutilizarla en algunas actividades. En este sentido, los laboratorios químicos generan una gran cantidad de residuos. En particular, el análisis y la prueba de la alcalinidad y acidez en agua producen suficientes cantidades de agua residual que contiene PHPH.

La PHPH puede ser preparada por la combinación de fenol y anhídrido ftálico, en presencia de ácido sulfúrico o cloruro de cinc (CTR n.d.; MacFaddin 2003). La PHPH al 1% se utiliza en solución de alcohol, para ser utilizada en titulaciones como indicador visual de pH donde da a conocer información con respecto a otros compuestos que incluyen algunos ácidos orgánicos y minerales, así como la mayoría de las sustancias que presente propiedades alcalinas. Cuando se trabaja como un indicador, se vuelve de color rosa en soluciones básicas por lo general por encima de pH de 10, e incolora en medio ácido por debajo de pH de 8 (Liu et al. 2015). Una aplicación diferente para la PHPH está en la determinación de sangre diluida utilizada para pruebas forenses, conocida como prueba de Kastle Meyer. En este caso, el color se vuelve rosa si la muestra analizada contiene hemoglobina. Del mismo modo, la PHPH se utiliza como el ingrediente básico para hacer que el tinte desaparezca en algunos juguetes (Saeidnia & Manayi 2014). La PHPH puede encontrarse en una variedad de productos alimenticios y en algunas aplicaciones científicas también. Además, se podría incorporar en comprimidos, polvos y líquidos debido a sus características inodoras e insípidas. También, se emplea como un laxante, en forma de goma o chocolate (Çiftçi et al. 2009). En 1999 (IARC 2000), la PHPH fue retirado por ser un medicamento de venta libre (OTC) el cual era utilizado como laxante por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA). De acuerdo a algunas investigaciones la PHPH causó la neoplasia y el cáncer de ovario en ratones (Coogan et al. 2000; Cooper et al. 2000; J.R. Bucher 1990).

Por lo anteriormente expuesto es de preocupación ambiental el estudio y tratamiento de residuos acuosos que contienen fenolfaleína, aplicando diferentes procesos de oxidación avanzada con la finalidad de producir radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que son fuertes agentes oxidantes, y que reaccionan fácilmente con compuestos orgánicos (Brame et al. 2015; Cheng et al. 2016; Ganiyu et al. 2015; Suzuki et al. 2015). A diferencia de muchos otros radicales, los radicales hidroxilo no es selectivo y por lo tanto ataca fácilmente a un gran grupo de productos químicos orgánicos para transformarlos en productos intermedios de menor complejidad y de mayor biodegradabilidad.

A continuación el lector encontrará el capítulo I de antecedentes el cual contiene los conceptos teóricos y el estado del arte respecto a los tratamientos electroquímicos y de ozonación, así como las características generales de la PHPH y sus implicaciones en el medio ambiente y la salud.

En el capítulo II, se incluye la justificación que sustenta la realización de este trabajo.

En el capítulo III se indica la hipótesis que conlleva a la pregunta de investigación.

En el capítulo IV se enuncian el objetivo general y los objetivos específicos.

En el capítulo V se describe la metodología que indica paso a paso como se realizaron los experimentos, para el tratamiento de la PHPH, aplicando los procesos individuales y acoplados.

En el capítulo VI, se incluye el artículo científico enviado a la revista Journal of Chemistry, con un factor de impacto de 0.996 indexado en el Journal Citation Reports and Thomson Reuters. Además se incluyen resultados adicionales que no fueron incluidos en el artículo.

En el capítulo VII, se enuncian las conclusiones más importantes del trabajo. También se incluye una sección de anexos con la producción académica obtenida en los estudios de maestría los cuales incluyen la participación en congresos y memorias en extenso.

I. ANTECEDENTES

1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

1.1.1. ¿Qué es el agua?

El agua es un elemento que se puede encontrar en la Naturaleza en estado sólido (hielo y granizo), líquido (en lagos, ríos, presas, depósitos subterráneos, mares y océanos) y gaseoso (vapor de agua en la atmósfera) (FAO 2015a). Es inodora, incolora e insaborosa. Su fórmula química es H₂O, lo cual significa que está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

Es necesaria para efectuar las necesidades básicas de animales y humanos, su utilización en la industria y el campo es indispensable, por lo que se considera un recurso estratégico en el desarrollo económico y social de cualquier país (Conant 2015).

Las expectativas actuales de consumo, el intenso desarrollo urbano y la creciente industrialización han determinado un uso irracional de los recursos naturales generando día con día nuevos problemas ambientales o agravando los ya existentes. Dado su impacto directo en la calidad de vida. El suministro de agua a la población debería ser prioridad de toda actividad humana, pública o privada, pues constituye el elemento básico de subsistencia, y de salud, así como en la producción de alimentos y la producción industrial (Ghadouani & Coggins 2011).

En 2010 la cobertura promedio a nivel nacional del servicio de agua potable fue del 90.9%, que corresponde al 95.59% en zonas urbanas y 75.7% en zonas rurales. En cuanto al alcantarillado, la cobertura nacional promedio fue del 89.6%, que corresponde al 96.27% en las zonas urbanas y 67.7% en las zonas rurales, lo que significa que 17.499 millones de habitantes en zonas rurales tienen este servicio: 10.43 millones de habitantes descargan a

fosas sépticas (40.4% de la población rural), y 7.06 millones de habitantes (27.3%) descargan a redes de alcantarillado (CONAGUA 2013).

Sin embargo, su escasez, es una gran amenaza para el desarrollo económico en la mayoría de los países en vías de desarrollo. Por ejemplo en la agricultura, la industria, el uso doméstico, la pesca y el turismo (Muchara et al. 2014).

Por otro lado también es necesario tener conocimiento sobre la ubicación de los efluentes de fuentes puntuales para el desarrollo de esquemas avanzados de gestión de la calidad del agua, y esto es especialmente cierto para las fuentes de agua potable, de los cuales la calidad del agua ha sido amenazadas a nivel mundial (Zhou et al. 2016), por químicos o contaminantes biológicos que pueden ser introducidos a un sistema de distribución de agua accidentalmente o a través de plantas de tratamiento de mal funcionamiento. (Rasekh & Brumbelow 2014; Di Nardo et al. 2014).

1.1.2. Distribución de agua

Aunque tres cuartas partes de la tierra están cubiertas por agua, 97.5% es salada (forma mares y océanos) y sólo 2.5% es agua dulce, del cual sólo 0.3% se localiza en lagos y ríos de donde el hombre toma la mayor parte del agua que utiliza, el resto se encuentra en glaciares, casquetes polares en forma de hielo y en depósitos subterráneos (Campos 2012). Existe un flujo continuo del vital líquido conocido como ciclo del agua (INEGI 2014b).

El ciclo del agua describe la presencia y el movimiento del agua en la Tierra y sobre ella. El agua de la Tierra está siempre en movimiento y cambia constantemente de estado: líquido, vapor, hielo y viceversa. El ciclo del agua ha estado ocurriendo por miles de millones de años, y la vida sobre la Tierra depende de él; este planeta sería un sitio inhóspito si el ciclo del agua no tuviese lugar (Agua 2014; Semarnat 2010).

1.1.3. Sobreexplotación del agua en México

La sobreexplotación de los acuíferos es un grave problema que ha ido en aumento. En 1975 había 32 acuíferos en esta condición; 10 años después eran 80 y para el 2010 la cifra ascendió a 105 (CONAGUA 2015; INEGI 2014a) como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Número de acuíferos sobreexplotados en México (INEGI 2014a)

Año	Número de acuíferos sobreexplotados
1975	32
1981	36
1985	80
2004	104
2007	101
2010	105

1.1.4. Contaminación de agua en México

Un agua residual puede definirse como la presencia en el agua de materia, energía u organismos provenientes de las alcantarillas, desechos industriales y del agua de lluvia que escurre en concentraciones suficientes y que la hacen inadecuada para su uso (JAPAC 2015; INECC 2014).

Las aguas residuales municipales, también llamadas negras, son una mezcla compleja de microorganismos, materiales orgánicos biodegradables, nutrientes, metales, materiales inorgánicos, etc. (Mogens 2002).

Los mayores problemas de contaminación en el agua se presentan en el Valle de México y el Sistema Cutzamala, seguidos por la península de Baja California. La contaminación del

agua puede provocar enfermedades infecciosas intestinales; en el año 2010, en nuestro país, estos padecimientos fueron la tercera causa de muerte en niños menores de un año, registrando 1 277 fallecimientos (INEGI 2014a).

La mayor parte de la contaminación se origina en los usos urbano, industrial, pecuario, turístico, navegación y agrícola, sin dejar de lado el impacto de la contaminación natural del agua, que afecta principalmente a las aguas superficiales y subterráneas (Durán Juárez & Torres Rodríguez 2006; Flores & Montesillo Cedillo 2006).

1.2. NORMATIVIDAD

En materia de legislación ambiental en México, existen tres normas oficiales mexicanas que regulan las descargas de aguas residuales, la primera es la **NOM-001-SEMARNAT-1996** que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (SEMARNAT 1996a), la **NOM-002-SEMARNAT-1996** establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (SEMARNAT 1996b) y la **NOM-003-ECOL-1997** establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público (SEMARNAT 1997; Ramos 2010).

1.3. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales municipales típicas contienen materia orgánica que demanda oxígeno para su biodegradación, sedimentos, grasas, aceites, espumas, bacterias patógenas, virus, sales, nutrientes de algas, plaguicidas, compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y una variedad asombrosa de objetos flotantes. El trabajo de la planta de tratamiento de efluentes residuales consiste en eliminar estos materiales tanto como sea posible (CONAGUA 2011).

Se usan varias características para describir las aguas residuales. Ésta incluye la turbidez los sólidos en suspensión, los sólidos totales disueltos, la acidez y el oxígeno disuelto. La demanda bioquímica de oxígeno se usa como una medida de las sustancias que demandan oxígeno para su biodegradación.

Los procesos actuales para el tratamiento de agua residual pueden dividirse en tres categorías principales: tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario, cada uno de los cuales se discutirá separadamente (FAO 2015b; Manahan 2006).

1.3.1. Tratamiento primario

El tratamiento primario es la separación física de líquidos y materia insoluble (arenas, grasas, espumas del agua, etc.) (Sharma & Sanghi 2012). Las operaciones unitarias que se incluyen en el tratamiento primario son: el cribado o desbrozo, la sedimentación, la flotación y neutralización y homogenización (Ramalho 2003) con la finalidad de reducir aceites, grasas, arenas y sólidos gruesos (Manahan 2006).

1.3.2. Tratamiento secundario

Los tratamientos secundarios implican la separación de sólidos en suspensión (Ramalho 2003), que se refieren a todos los procesos de tratamientos biológicos de las aguas residuales tanto aerobios como anaerobios los cuales están diseñados para degradar sustancialmente el contenido biológico del agua residual, el cual deriva de los desechos orgánicos provenientes de residuos humanos, alimentos, jabones y detergentes (Manahan 2006).

1.3.3. Tratamiento terciario

El tratamiento terciario proporciona una etapa final para aumentar la calidad del efluente al estándar requerido antes de que éste sea descargado al ambiente receptor (mar, río, lago, campo, etc.). Al que se le conoce también como tratamiento avanzado, es la serie de procesos destinados a conseguir una cantidad del efluente superior a la del tratamiento secundario (Ramalho 2003). Entre los que se encuentran adsorción en carbón activado, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis y oxidación avanzada (los cuales incluyen los métodos electroquímicos, sonólisis, fotocátalisis, ozonación, entre otros) (Manahan 2006).

1.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se consideran tecnologías limpias para el tratamiento de agua potable y para tratamiento de aguas residuales. El tratamiento de aguas residuales industriales es un problema complejo, debido a la amplia variedad de compuestos y concentraciones que pueda contener. Es claro que el estudio de las aguas residuales está comprometido inevitablemente por la cantidad y calidad de la información disponible. Si no se cuenta con la composición exacta del efluente original, la identificación de todos los intermedios de reacción se vuelve compleja, por tanto, la cinética debe basarse en mediciones de la demanda química de oxígeno o de carbono orgánico (Oller et al. 2011).

El concepto de POA se refiere a la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Bokare & Choi 2014; Ayoub et al. 2010; X. M. Chen et al. 2010; Ganiyu et al. 2015; Zhou et al. 2015; An et al. 2010; Brame et al. 2015; Cheng et al. 2016; Suzuki et al. 2015; Oh et al. 2014), que atacan los contaminantes orgánicos. La eficiencia de POA se basa en la generación de estos radicales altamente reactivos que son especies no selectivos y potentes oxidantes ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) (Ayoub et al. 2010), que pueden degradar de manera indiscriminada microcontaminantes con constantes de velocidad de reacción generalmente alrededor 10^9 L/mol s (Ribeiro et al. 2015). Las ventajas de los POA incluyen velocidades de reacción rápidas y la oxidación no selectiva que permite el tratamiento de múltiples contaminantes al mismo tiempo (Antonopoulou et al.

2014).

Los POA se pueden clasificar de acuerdo a la figura 1, entre los cuales destacan combinaciones de oxidantes fuertes, tales como el oxígeno, el ozono, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), de ultravioleta (UV-vis), y haz de electrones.

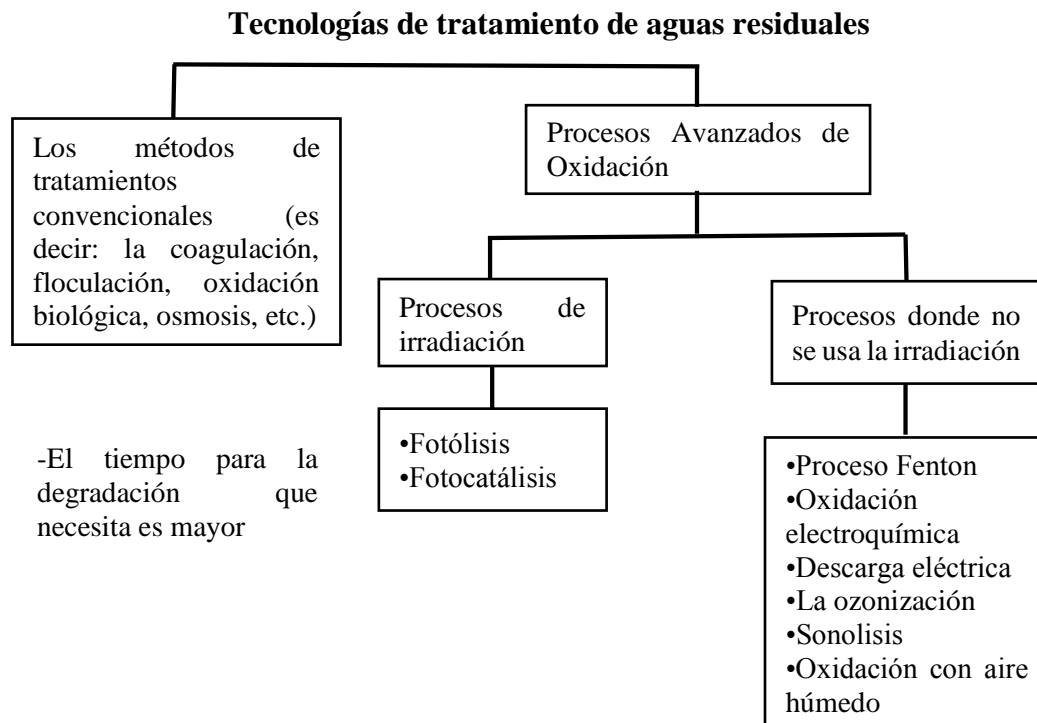


Figura 1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POA) (Hisaindee et al. 2013; Tisa et al. 2014).

Los POA logran en diferente medida la destrucción del color, el aumento de la demanda biológica de oxígeno (DBO), la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y del carbono orgánico total (COT), permiten mineralizar los contaminantes orgánicos, hasta convertirlos en CO_2 y H_2O y reducen o eliminan los problemas de sabor y olor en las aguas residuales (Vallejo et al. 2015; Klavarioti et al. 2009; Cheng et al. 2016; Ganiyu et al. 2015; Oller et al. 2011).

1.4.1. Métodos electroquímicos

La electroquímica, como una alternativa para la descontaminación de aguas residuales, ofrece también una importante posibilidad que ha motivado su aplicación en una gran variedad de contaminantes (Li et al. 2010). La técnica consiste en introducir en el agua contaminada dos electrodos, entre los que se aplica una adecuada diferencia de potencial o una densidad de corriente (Anand & Srivastava 2015; Molina et al. 2015; Gul et al. 2015; Bernal et al. 2013). Con esta tecnología se han implementado diversas estrategias (directas o indirectas) realizando tanto oxidaciones como reducciones del contaminante. En la electrólisis directa, la especie es oxidada (en el ánodo) o reducida (en el cátodo) en la superficie de uno de los electrodos; mientras que en la indirecta la sustancia de interés es degradada por especies generadas electroquímicamente como por ejemplo peróxido, percarbonato, ferrato, persulfato, percloratos. La utilización de la electroquímica para remover contaminantes en aguas residuales resulta promisorio dadas las atractivas características que posee, entre las que destacan (Comninellis 2010):

- a) Versatilidad, ya que es posible realizar oxidaciones o reducciones, tanto directas como indirectas, de soluciones concentradas o diluidas del contaminante.
- b) Automatización, puesto que las variables eléctricas usadas (corriente y potencial) son fácilmente manejables para el control y la adquisición de datos.
- c) Compatibilidad con el ambiente, debido a que el principal reactivo utilizado es el electrón y generalmente, no es necesaria la inclusión de otras especies.

La electroquímica como proceso de oxidación avanzado (POA) puede llevarse a cabo usando ánodos capaces de oxidar el agua a radicales $\bullet\text{OH}$. Entre los ánodos más utilizados se encuentran SnO_2 , PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 y Pt , más recientemente, los electrodos de boro dopados con diamante (García et al. 2012).

1.4.1.1. La electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) es un proceso electroquímico que consiste en el sacrificio de electrodos de Fe o Al tras la aplicación de una corriente entre dos electrodos para el tratamiento de las aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos o inorgánicos que estén en suspensión, emulsionados o disueltos. Mediante la acción de corriente eléctrica directa de bajo voltaje y por la acción de electrodos metálicos (Thirugnanasambandham et al. 2015; Fajardo et al. 2015; Kuokkanen et al. 2015). La cual ha sido empleada para la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) de las aguas residuales industriales, usando electrodos de aluminio (Zodi et al. 2010). Diferentes trabajos reportan la eliminación del 70% de la DQO, así como en la reducción de patógenos y turbidez (Vakil et al. 2014). Así mismo Boudjema y colaboradores (2014), determinaron la factibilidad del tratamiento de agua para el río Oued El Harrach, observando que la DQO y la turbidez se redujeron de aproximadamente 80% y 95%, respectivamente, dentro de 30 min, se observó también una reducción del 99% en los coliformes fecales y se obtuvo casi total destrucción de los hongos (Boudjema et al. 2014).

En la EC, la reacción anódica implica la disolución de electrodos Al o Fe (Ec. 1,3 y 4), y la reacción catódica (Ec. 2 y 5) implica la formación de gas de hidrógeno y iones hidróxido, los iones hidróxido formados en el cátodo inducen la precipitación de iones metálicos de hierro o aluminio.



En el caso de electrodos de Fe, el hierro disuelto (Fe^{2+} o Fe^{3+}) (ec.6) se hidroliza mediante el aumento de pH y precipita como $Fe(OH)_n(s)$. La velocidad de la oxidación de Fe^{2+} depende de la disponibilidad de oxígeno disuelto (Kobya et al. 2015).



Recientemente se ha propuesto la utilización de cobre como electrodo de sacrificio en el proceso de EC. La oxidación del ánodo implica la formación de iones de cobre (Cu^{2+}), mientras que en el cátodo se produce H_2 (ec.7-9).



En el intervalo de pH ácido, el electrodo es atacado por H^+ y este proceso mejora su disolución (Prajapati et al. 2016):



1.4.1.2. La electroflotación

La electroflotación (EF) se realiza mediante electrodos por los cuales circula una corriente eléctrica que provoca la electrólisis del agua, lo que hace que se formen pequeñas burbujas de oxígeno (en el ánodo) y de hidrógeno (en el cátodo). Dichas burbujas arrastrarán en su trayectoria ascendente hacia la superficie, las pequeñas partículas que se encuentren en suspensión en el efluente a tratar. Mediante esta técnica es posible la remoción de materia suspendida y coloidal, color, turbidez, grasas y aceites.

La EF es un proceso simple en el cual flotan contaminantes (u otras sustancias) por su adhesión en pequeñas burbujas de hidrógeno y oxígeno generados de la electrólisis de del agua (Kotti et al. 2013).

1.4.1.3. La electrooxidación

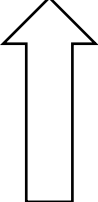
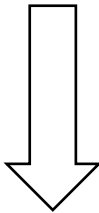
La electrooxidación (EO) se puede definir como un proceso electroquímico, mediante el cual es posible oxidar fuertemente los contaminantes refractarios en las aguas residuales. En la EO se puede producir (1) oxidación directa de los productos químicos tratados, y (2) oxidación indirecta o mediada. En la oxidación anódica indirecta, es posible la formación de oxidantes fuertes, tales como el ozono, cloro, hipoclorito, y radicales hidroxilos. Recientemente, las técnicas de oxidación anódica (directa o indirecta) se han empleado para eliminar el color o la DQO en las aguas residuales. El material del ánodo es uno de los factores más importantes que influyen en la eficacia del tratamiento electroquímico. Entre los cuales destaca el grafito, Pt y Pt / Ti, PbO₂, RuO₂ / Ti, aleaciones metálicas, electrodo de diamante dopado con boro (BDD), fibra de carbón activado (FCA), ect. Esta técnica tiene una amplia gama de aplicaciones, incluyendo el tratamiento de residuos tóxicos, eliminación de colorantes, plaguicidas, farmacéuticos, fenoles, la eliminación de impurezas orgánicas e inorgánicas en el agua, etc. (Chou et al. 2011).

Uno de los materiales recientemente utilizados son los electrodos de diamante dopados con boro, a continuación se describirán algunas de sus características físicas y químicas.

1.4.1.3.1. Electrodo de diamante dopado con boro (DDB)

El electrodo de DDB tiene una estabilidad electroquímica muy alta. El comportamiento electroquímico de los electrodos de diamante se ha estudiado con el objetivo de desarrollar la aplicación en la oxidación de contaminantes (Panizza et al. 2008). Los DDB confirma la formación de •OH los cuales son muy reactivos y pueden producir la mineralización de los compuestos orgánicos. En la tabla 2 se puede observar el potencial de oxidación que tiene el DDB respecto a otros electrodos.

Tabla 2. Poder de oxidación del material de ánodo en medio ácido (Comminellis 2010)

Electrodo	Potencial de oxidacion (V)	Sobrepotencial de O ₂ evolución (V)	La adsorción de la entalpía de M-OH	Poder de oxidacion del anodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4-1.7	0.18	Quimisorción del radical OH  Del radical OH	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3		

Algunas otras ventajas de los electrodos de DDB son: (Alfaro et al. 2006)

- Tienen una gran ventana de potencial en solución acuosa con corrientes bajas.
- Se demostró que los electrodos poseen propiedades físicas como dureza, bajo impacto ambiental, alta conductividad térmica y una excelente resistencia al daño por radiación.
- La superficie es estable y hay poca evidencia de degradación de la actividad electroquímica con el tiempo.
- La adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del electrodo es despreciable
- Todos los compuestos orgánicos tienen el mismo coeficiente de difusión
- La tasa global de la mineralización electroquímica de compuestos orgánicos es una reacción rápida y que está controlada por el transporte de masa de los compuestos orgánicos a la superficie del ánodo.

1.4.1.3.1.1. Trabajos previos

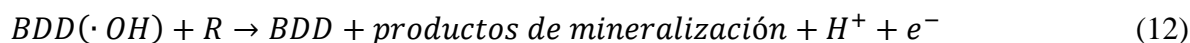
Brinzila et al. (2012) realizaron el estudio de la oxidación anódica de tetraciclina en un reactor de flujo ascendente, que funciona en modo batch con recirculación, utilizando como ánodo de BDD. Se estudió la influencia sobre la tasa de degradación de una concentración dada de tetraciclina y se investigó el caudal de recirculación. Los ensayos se realizaron con una densidad de corriente de 300 Am^{-2} , utilizando como electrolito una solución acuosa de sulfato de sodio a 5 gL^{-1} . A las condiciones experimentales ensayadas, los resultados de HPLC han mostrado una eliminación casi completa de la tetraciclina después de 120 min (Brinzila et al. 2012).

Por otro lado Barrios et al 2016 realizaron el tratamiento por electrooxidación de lodo activado residual utilizando BDD, para evaluar la eliminación de contaminantes emergentes: 4- [2- (4-hidroxifenil) propan-2-il] fenol (bisfenol A); nonilfenoles (incluyendo isómeros); y (5-cloro-2- (2,4-diclorofenoxi) fenol) (triclosan). La densidad de corriente aplicada fue de 28.5 mAcm^{-2} , y los tiempos de tratamiento evaluados fueron 60, 120, y 180 min. La degradación parcial de los contaminantes emergentes seleccionados dio como resultado eficiencias del 51 % para bisfenol A, 69 % para los nonilfenoles, y 62 % para el triclosan. La materia orgánica fue parcialmente oxidada (Barrios et al. 2016).

Ellouze et al 2016a realizaron la oxidación electroquímica de ácido ferúlico (4-hidroxi-3-metoxi-ácido cinámico), un compuesto polifenólico importante que se puede encontrar en las aguas residuales de un molino de aceite olivo, se estudió por la electrólisis galvanostática en un reactor de flujo de pistón, equipado con ánodo de BDD y el cátodo de acero inoxidable. Se estudió la influencia de varios parámetros operativos, como corriente aplicada, la concentración de ácido ferúlico, la temperatura, el efecto de la concentración de NaCl y el valor pH. Se evaluaron los resultados por HPLC, DQO y COT estas mediciones se llevaron a cabo para estudiar la cinética de la oxidación de ácido ferúlico y la mineralización. También se evaluó el consumo específico de energía. Los resultados experimentales mostraron que la oxidación anódica con electrodo de BDD era adecuado para la mineralización casi completa de 1 mM ácido ferúlico a 0.2 A en 210 min, debido a la

producción de radicales hidroxilo en la superficie del DDB. La velocidad de oxidación aumenta con la corriente aplicada. La adición de NaCl a la solución favorece la eliminación de ácido ferúlico debido a la mediación de cloro activo generado en el ánodo. Durante la electrólisis a un pH de 4, a temperatura de 20 °C y la corriente de 0.2 A, se obtuvo el 97 % de remoción de la DQO con un consumo específico de energía de 9.5 kWh m⁻³ (Ellouze et al. 2016a).

La eliminación de contaminantes en la electrooxidación se produce por la formación de radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en la superficie DDB (Comninellis 2010), su alto poder oxidante oxida el material orgánico como se muestra en la reacción (10) (García-Segura et al. 2016; Madsen et al. 2014; Sirés et al. 2008; Zhang et al. 2013) y genera la evolución del oxígeno. En este proceso existe la posibilidad de llegar a una mineralización completa, donde el CO₂, H₂O se forman (Ec. 11 y 12) y el CO₂ se hidroliza para formar iones carbonato (García-Morales et al. 2013)(Alves et al. 2012)



Las reacciones (11) y (12) están compitiendo con la reacción secundaria de la transformación de radicales hidroxilo por O₂ sin ninguna participación de la superficie del ánodo, como se indica en la ecuación. (13) (Linares-Hernández et al. 2010):



1.4.2. Ozonación

El ozono (O_3), es una sustancia cuya molécula está compuesta por tres átomos de oxígeno, tiene un potencial de oxidación de 2.07 V. El ozono es considerado como una interesante alternativa para la desinfección y oxidación de varios contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua residual. Además; el ozono se puede utilizar en combinación con otras tecnologías de tratamiento en las complejas mezclas de las aguas residuales (Khadhraoui et al. 2009; Lovato et al. 2009). El ozono aplicado como un pretratamiento mejora la biodegradabilidad de las aguas residuales (Khadhraoui et al. 2009). La ozonación suele aplicarse en los proceso de desinfección y como un método de tratamiento capaz de degradar las moléculas refractarias las cuales pueden ser más fácilmente degradadas por métodos biológicos (Petala et al. 2008). En el 2003 reportaron un incremento en la eficiencia de remoción de sólidos de 25 - 35% a un 50 – 59% llevando a cabo una preozonación de 0.05 g/h a los sólidos suspendidos totales durante la digestión anaerobia; también se reportó un resultado similar cuando el proceso de ozonación fue usado como pretratamiento al digestor anaerobio (Goel et al. 2003).

El ozono puede ser generado a partir de oxígeno como se muestra en la Ec. 14 [37], el ozono puede reaccionar por un mecanismo directo involucrando al ozono molecular o por un mecanismo indirecto con la participación de diferentes productos intermedios altamente reactivos que se derivan de su descomposición (Rivas et al. 2009; Lovato et al. 2009) como es el radical $\cdot OH$ como se muestra en la ecuación 15 [38]. (Chen 2004; Hanni et al. 2007).



1.5. CARACTERÍSTICAS DE LA FENOFTALEINA (PHPH)

La fenolftaleína (figura 2) es un compuesto del anhídrido ftálico con un fenol o derivado fenólico que contiene un anillo lactona de cinco lados. El anhídrido ftálico combinado con dos moléculas de fenol forma el compuesto PHPH. Es un cristal de color amarillo pálido, fue sintetizado por primera vez en 1871 por Adolf von Baeyer, un químico alemán. Este compuesto se clasifica como un ácido orgánico sin sabor y olor; la inhalación de esta sustancia puede provocar estornudos y tos (Saeidnia & Manayi 2014).

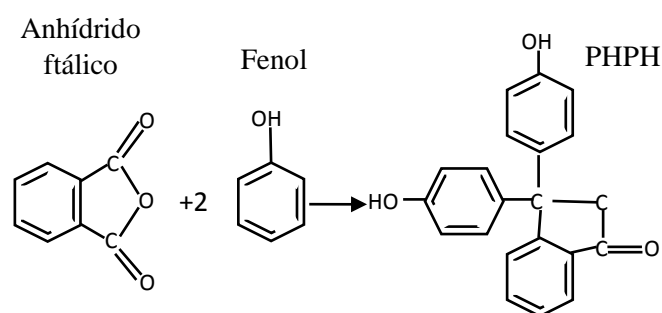


Figura 2. Reacción para la obtención de PHPH (MacFaddin 2003).

1.5.1. Usos

PHPH se utiliza en solución alcohólica de PHPH (1%) se ha aplicado con frecuencia en la valoración como un indicador visual de pH para revelar información acerca de otros compuestos, incluyendo ácidos minerales, ácidos orgánicos, y la mayoría de los álcalis. Como indicador, su color se convierte en rosa en soluciones básicas (por encima de pH de 10) y los cambios a incoloro en soluciones ácidas (por debajo de pH 8) (Liu et al. 2015). Además, se emplea para predecir la profundidad de carbonatación del hormigón. Otra aplicación de la PHPH es en la determinación de sangre diluida en muestras para pruebas forenses, como prueba de Kastle Meyer, en la que el color se vuelve rosa si la muestra contiene hemoglobina. La PHPH también se utiliza como el ingrediente principal para desaparecer el color en juguetes mágicos, (Saeidnia & Manayi 2014). La PHPH se encuentra en una variedad de productos ingeridos, así como en algunas aplicaciones científicas como

la industria alimentaria. Se puede incorporar fácilmente en comprimidos, polvos, y líquidos debido a ser inodoro e insípido. Se ha utilizado comúnmente como un laxante, disponible en todo el mundo en presentación de chocolate de venta libre (Çiftçi et al. 2009). La PHPH está contenida en un pequeño número de medicamentos autorizados en el Reino Unido (Cooper et al. 2000; Petruševski & Risteska 2007).

1.5.2. Toxicidad de la PHPH

Algunos estudios reportaron un estudio donde se probó la toxicidad de la PHPH en ratones provocando neoplasia y cáncer de ovario en ratones hembra. La PHPH indujo hiperplasia atípica, proliferación de células hematopoyéticas en el bazo de ratones machos y hembras, toxicidad del riñón y del sistema reproductor en ratones machos (Coogan et al. 2000; Cooper et al. 2000; J.R. Bucher 1990).

Sin embargo, los resultados de las investigaciones proporcionan una bandera roja de precaución y por ello es importante su tratamiento antes de ser vertida a las fuentes naturales como hace referencia la ficha de seguridad, la cual sugiere como observación ecológica no incorporarla al suelo ni a los acuíferos. La hoja de seguridad de la PHPH (CTR SCIENTIFIC 2014) indica: que es tóxicamente aguda: DLL_0 ipr rat: 500 mg/kg.

En el año 1999 (IARC 2000), en la dirección de la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA), PHPH retiraron todos los laxantes de venta libre. La PHPH fue reemplazada en la mayoría de los productos laxantes con el producto natural de *Cassia Acutifolia Delile* (Spiller et al. 2003).

A continuación se mencionan algunos efectos a la salud ocasionados por el consumo de la PHPH si se ingiere en grandes cantidades:

- a) Produce trastornos cardiovasculares, fiebre, efectos en el sistema nervioso central, en contacto con la piel puede provocar irritaciones leves y por contacto ocular puede provocar irritaciones, riesgo de sensibilización y reacción alérgica.

- b) Se sospecha de carcinogenicidad en seres humanos. Hay evidencia de carcinogenicidad de este compuesto en algunas evaluaciones animales, así como genotoxicidad, daño oxidativo, y efecto a los estrógenos (esteroideas).
- c) Se sospecha que perjudica a la fertilidad. Se sospecha que provoca defectos genéticos (CTR SCIENTIFIC 2014).

Se describe un caso en el que un paciente presentó pancreatitis aguda después de la ingestión accidental de grandes cantidades de PHPH para el tratamiento de su estreñimiento crónico. Hubo una recuperación completa y sin secuelas del ataque agudo de pancreatitis (Lambrianides et al. 1984).

Otro estudio evaluó los resultados del nacimiento de niños con anomalías congénitas de mujeres tratadas con PHPH durante el embarazo. Estas diferencias estaban de acuerdo con la tasa más baja de nacimientos prematuros y de bajo peso al nacer. El tratamiento con PHPH en las mujeres embarazadas se asocia con un mayor riesgo para la enfermedad de Hirschsprung (obstrucción intestinal) en sus hijos, pero este hallazgo es sólo una señal de que necesita la confirmación o rechazo en otros estudios (Bánhidý et al. 2008).

Los seres humanos pueden estar expuestos a la PHPH a través de diversas vías, tales como la ingestión, contacto dérmico, y la inhalación de aire contaminado. Se ha informado que la PHPH puede ser absorbida desde el intestino (aproximadamente 15% de la dosis oral) cuando se toma por vía oral, y también se excreta en las heces y el riñón en forma conjugada (Saeidnia & Manayi 2014).

II. JUSTIFICACIÓN

La PHPH se utiliza en los laboratorios de manera rutinaria, es un compuesto derivado del benzofurano, que a menudo se emplea como un indicador de pH (Saeidnia y Manayi, 2014). Este compuesto se exhibió previamente como un laxante potente, pero ahora su consumo está restringido por los gobiernos debido a la evidencia de sus efectos como la producción de malestar abdominal, diarrea, náuseas, disminución de la presión arterial, desmayos y cáncer (IARC, 2000).

En este tenor, el siguiente proyecto de investigación plantea la propuesta de aplicar el tratamiento electroquímico-ozono con la finalidad oxidar los compuestos presentes en residuos acuosos que contengan PHPH y que el resultado sea un producto inocuo, el cual pueda desecharse sin provocar efectos adversos al ambiente o a la salud.

La literatura revela que cada uno de estos métodos ya ha sido utilizado para tratamientos de agua de diferentes giros, sin embargo el estudio de estas técnicas de oxidación avanzada e inclusive el estudio de técnicas convencionales como tratamiento por lodos activados, sistemas anaerobios aplicados al tratamiento de residuos que contienen PHPH han sido poco estudiado y su intervención en la literatura es muy limitada, lo que aporta un sentido novedoso a esta investigación, ya que no debe perderse de vista que la PHPH es un compuesto de baja biodegradabilidad y que debe proponerse alternativas de tratamiento para su disposición final.

Como principales aportaciones se encuentran la generación de conocimiento sobre el comportamiento de la PHPH al utilizar los tratamientos electroquímicos y ozonación de forma individual y en conjunto, lo que coadyuvará a establecer las condiciones óptimas de operación de los sistemas. Donde se busca el beneficio de tiempos cortos de tratamientos, eficientes y de bajo costo.

III. HIPÓTESIS

El proceso sinérgico electroquímico-ozono, de un agua que contiene PHPH permitirá su oxidación hasta la mineralización completa en términos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

IV. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Evaluar el proceso de tratamiento electroquímico-ozono en la oxidación de un agua residual que contiene residuos de PHPH.

4.2. Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones óptimas de operación para el tratamiento electroquímico de un agua que contiene PHPH: pH, densidad de corriente, materiales de electrodo, y tiempo de tratamiento.
2. Determinar las condiciones óptimas de operación para el tratamiento por ozonación de un agua que contiene PHPH: pH, dosis de ozono y tiempo de tratamiento.
- 3.-Determinar las condiciones óptimas de operación del sistema sinérgico electroquímico-ozono en la oxidación de un agua que contiene PHPH.

V. METODOLOGÍA

5.1. Materiales, equipos y reactivos

Los materiales, equipos y reactivos utilizados durante el proyecto se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3. Materiales, equipos y reactivos

Materiales	Equipos	Reactivos
Buretas	Destructor de ozono	PHPH
Electrodo de DDB	Generador de ozono Pacific Ozone Technology LAB21.	Sulfato de sodio
Embudo	Potenciómetro	Agua destilada
Gradilla	Fuente de poder	Viales DQO rango 0-150 mg/l
Matraz	Digestor para DQO	Ácido Bórico
Matraces Erlenmeyer	Balanza	Ácido sulfúrico
Matraces volumétricos	Parrilla	Hidróxido de sodio
Reactor tipo Bach	Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer (model LCPH) equipada con un inyector automático.	Ácido Fosfórico
Micropipetas	HACH SL1000	Ácido Nítrico

5.2. Metodología general

En la figura 3 se muestra el diagrama de la metodología general de la investigación.

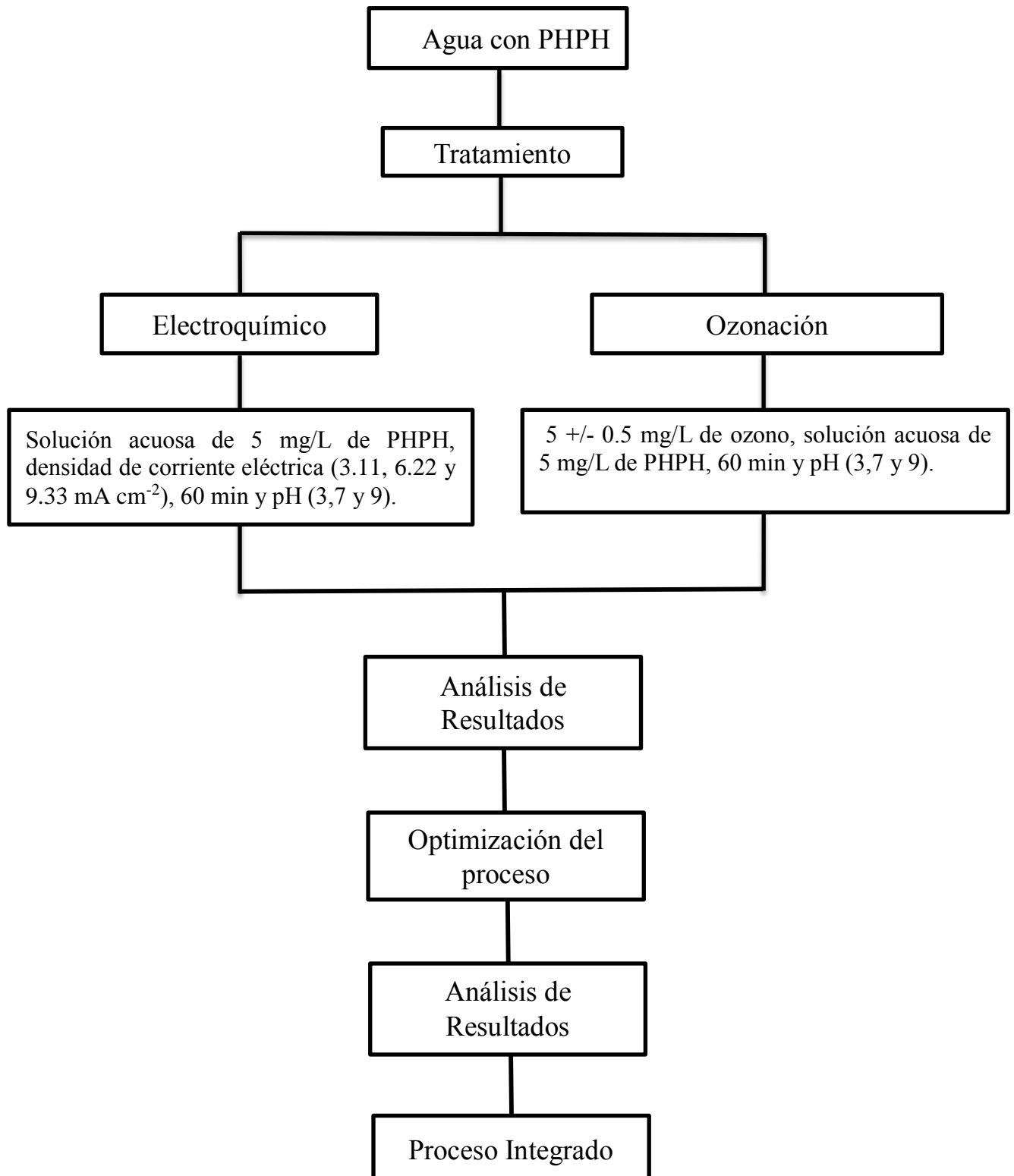


Figura 3. Diagrama de la metodología para el tratamiento de residuos que contienen PHPH mediante un proceso electroquímico, ozono y acoplado

5.3. Preparación de la solución de fenolftaleína

Se disolvió 1 gramo de fenolftaleína en 100 mL de etanol, se tomaron 500 μ L de dicha solución la cual fue afora en un litro de agua destilada con sulfato de sodio a 0.05M y el pH se ajustó con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. Se mantuvo el pH utilizando como buffer ácido fosfórico para pH de 7 y ácido bórico para pH de 9.

5.4. Métodos de análisis

Se monitoreo el comportamiento de los tratamientos individuales y acoplado donde se observó el porcentaje de remoción de DQO, UV-vis y COT.

Las alícuotas fueron caracterizadas antes y después de cada tratamiento por la DQO la cual fue medida de acuerdo con APHA/AWWA/WPCE.

La concentración de carbono orgánico total de cada muestra fue medido en un equipo llamado Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer (model L_{CPH}) equipada con un inyector automático.

Espectro λ_{254} (UV-vis) con el método espectrofométrico.

5.5. Tratamiento electroquímico

Para llevar a cabo el tratamiento electroquímico se utilizó un reactor semi bach con forma cilíndrica de 1L, configurado con electrodos de diamante dopado con boro (BDD) en una relación 3:2 ánodo-cátodo, conectados, con dimensiones de 20.6 cm de largo por 2.6 cm de ancho. La superficie anódica (Aa) es de 321.36 cm². Se suministró corriente eléctrica entre 1-3 A (equivalente a densidades de corriente de 3.11, 6.22 y 9.33 mA cm⁻²). Se evaluaron 3 pH diferentes de 3, 7 y 9. Y se tomaron alícuotas en diferentes tiempos, para determinar la cinética de reacción.

En la tabla 4 se muestra el diseño experimental factorial del tratamiento electroquímico en la fenolftaleína, los estudios se realizaron por triplicado a sus mejores condiciones.

Tabla 4. Diseño experimental del tratamiento electroquímico

Exp.	pH	Densidad de corriente (mA/cm ²)	PHPH (mg/L)	Tiempo (min)	Respuesta DQO, COT, Esp. UV-vis
1	3	3,11	5	60	Y1
2	3	6,22	5	60	Y2
3	3	9,33	5	60	Y3
4	7	6,22	5	60	Y4
5	9	6,22	5	60	Y5

5.6. Proceso de ozonación

En este tratamiento, el ozono fue suministrado por un generador de ozono Tecnología Pacífico No. LAB212 con Serial No. 7646. El reactor es de 40 cm de largo y 8 cm de diámetro, en él se colocó un litro de solución con PHPH. El reactor se alimenta con el gas a través de una placa porosa a una concentración de $5 \pm 0,5$ mg L⁻¹ de ozono en el gas. Los experimentos de ozonización se llevaron a cabo al pH de 3, 7 y 9, se tomaron muestras a intervalos regulares y se determinó la DQO.

El equipo cuenta con un destructor de ozono (Heated catalytic ozone destruct, PACIFIC OZONE, Model No. d42202, with Serial No.1687) con la finalidad de redirigir el gas que no es utilizado durante el proceso. El diseño experimental es el que se muestra en la tabla 5, los análisis se realizó por duplicado y por triplicado a sus mejores condiciones.

Tabla 5. Diseño experimental del tratamiento de ozonación

Exp.	pH	Tiempo (min)	Ozono (mg/L)	PHPH (mg/L)	Respuesta DQO, COT, Esp. UV-vis
1	3	60	5	5	Y1
2	7	60	5	5	Y2
3	9	60	5	5	Y3

5.7. Tratamiento sinérgico electroquímico-ozono

El proceso se llevó a cabo de la siguiente forma: se colocó dentro del reactor cilíndrico de 1.2 L, 1L de solución acuosa de PHPH. Se aplicó el tratamiento electroquímico mediante electrodos de diamante dopado con boro (DDB), se suministró una densidad de corriente directa (3.11 mA cm^{-2} , 6.22 mA cm^{-2} y 9.33 mA cm^{-2}) por medio de una fuente de poder. Simultáneamente, el sistema se alimentó con ozono (O_3) obtenido a partir de aire utilizando un generador tipo corona de descarga marca Pacific Ozone Technology modelo LAB21 el cual se suministró de manera constante $5 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$. En el sistema acoplado se estudió el efecto del pH de 3, 7 y 9 ajustando con ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de Sodio (NaOH).

En la tabla 6 se muestra el diseño experimental del proceso electroquímico-ozono. Los análisis se realizaron por duplicado y por triplicado a sus mejores condiciones.

Tabla 6. Diseño experimental del tratamiento electroquímico-ozono

Exp.	pH	Densidad de corriente (mA/cm^2)	PHPH (mg/L)	Respuesta DQO, COT, Esp. UV-vis	Tiempo (min)	Ozono (mg/L)	Respuesta DQO, COT, Esp. UV-vis
1	3	6,22	5	Y4	60	5	Y1
2	7	6,22	5	Y5	60	5	Y2
3	9	6,22	5	Y6	60	5	Y3

5.8. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica que se usa de forma habitual para analizar muestras con concentraciones de partes por millón, y en algunos casos, para detectar analitos en niveles de partes por billón o partes por trillón.

Para llevar a cabo la VC se utilizó el electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo, una barra de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl).

Las mediciones electroanalíticas se realizaron con la ayuda en un potenciostato BASi EPSILON versión 1.50.69_XP acoplado a un sistema convencional de tres electrodos.

El electrodo de pasta de carbono (EPC) se preparó en un mortero a partir de una mezcla de polvo de grafito 99.99% grado monocristalino (Alfa AESAR) y aceite de nujol (Fluka) en una proporción 1:1 (600 mg: 600 mg), para obtener una pasta de fácil manipulación. La pasta resultante se empacó cuidadosamente en un tubo plástico de PVC (0.5 cm de diámetro interno y 3 cm de altura) evitando cavidades de aire.

VI. RESULTADOS

6.1. Artículo científico

En este apartado encontraras el acuse de recibido del artículo, con el que se comprueba que el articulo ya fue enviado a la revista Journal of Chemistry. Después encontraras el artículo que se envió a la revista mencionada anterior mente.

6.1.1. Acuse de recibido

El artículo fue enviado a la revista Journal of Chemistry, su editorial es Hindawi, con un factor de impacto de 0.996, los artículos de la Revista de Química se incluyen en el Journal Citation Reports.

Dear Dr. Barrera,

This is to inform you that your Research Article titled "A comparative electrochemical - ozone treatment for removal of phenolphthalein" by Violeta García-Orozco, Carlos Barrera, Gabriela Roa and Ivonne Linares has been submitted to Journal of Chemistry by Carlos Barrera, and it has been assigned the manuscript number 8105128.

You will be receiving a copy of all the correspondence regarding this manuscript. However, only the submitting author will be able to upload any revisions to the Manuscript Tracking System.

In order to view the status of your manuscript, we have created an account for you in the journal's Manuscript Tracking System at <http://mts.hindawi.com/>, which you may access after resetting your password using the link below:

<http://mts.hindawi.com/reset.password/7384b2d1-9195-43eb-8792-08ad72558657/>

Please feel free to contact me with any inquiries you may have.

Best regards,

Mohamed Nabil

Editorial Office

Hindawi Publishing Corporation

<http://www.hindawi.com>

6.1.2. Artículo Científico

A comparative electrochemical - ozone treatment for removal of phenolphthalein

V. M. García-Orozco¹, C.E Barrera-Díaz^{2*}, G. Roa-Morales², Ivonne Linares-Hernández³

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón, intersección Paseo Tollocan S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, Km 14.5, Campus San Cayetano, C.P. 50200, Toluca Estado de México, México.

³Centro Interamericano de Recursos del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 50091, Estado de México, México.

* Corresponding author: Carlos E. Barrera-Díaz

Facultad de Química

Universidad Autónoma del Estado de México

Paseo Colón, intersección Paseo Tollocan S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México

Email: cebarrerad@uaemex.mx

Phone number: 52 (722) 2 17 38 90

32 **ABSTRACT**

33 The degradation of solutions containing phenolphthalein was carried out using ozone and
34 electrochemical processes, the two different treatments were performed for 60 min at pH 3,
35 pH 7 and pH 9. The electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes
36 processes was carried out using $3.11 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, $6.22 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ and $9.33 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, whereas
37 the ozone dose was constantly supplied at $5 \pm 0.5 \text{ mgL}^{-1}$. Ozonation treatment at optimal
38 degradation conditions is at alkaline pH, while the electrochemical treatment works better at
39 acidic pH. The electrochemical process is twice better compared with ozonation.

40

41 **KEYWORDS:** phenolphthalein, electrooxidation, ozonation, hydroxyl radicals, advanced
42 oxidation process

43

44 **1. Introduction**

45 Water is one of the most valuable assets for a country; indeed, safe drinking water is a basic
46 human right. Safe and reliable drinking water is vital to every community since human health
47 has become expensive and sickness associated with inadequate water quality reduces work
48 productivity [1] [2]. Water scarcity is an economic threat for developing countries in which
49 a large amount is used in agricultural, industrial and domestic use [3].

50

51 Wastewater treatment has become a priority since good quality treated wastewater can be
52 reused in some activities. An effective approach to treating wastewater is to carry out
53 treatments for well located sources. In this sense, water and wastewater testing laboratories
54 generate large amounts of residues. In particular, the analysis and test for alkalinity and
55 acidity using phenolphthalein (PHPH) produces large amounts of wastewater containing
56 PHPH. In industrial operations such as the flavour drinking water industry, the mixing
57 reactors in which the water is prepared should be cleaned after the process, this is commonly
58 done using an aqueous solution containing NaOH, then, rinsing water containing PHPH is
59 used for checking that all NaOH has been eliminated.

60

61 PHPH was discovered by the German chemist Adolf von Baeyer in 1871. He prepared it by
62 the fusion of phenol and phthalic anhydride when it is in the presence of sulfuric acid or Zinc
63 chloride [4], [5].

64

65 PHPH (1%) is used in alcoholic solutions in titration as a pH visual indicator to unveil
66 information regarding other compounds that include some organic and mineral acids as well
67 as most alkalis. When working as an indicator, it turns pink in basic solutions usually above
68 pH 10 and colorless in acidic ones below pH 8 [6]. Furthermore, it is utilized to forecast
69 depth of concrete carbonation. A different application for PHPH is in determination of diluted
70 blood used for forensic evidences such as Kastle Meyer test. Here, the color turns pink if the
71 specimen analysed contains haemoglobin. Likewise, PHPH is used as the staple ingredient
72 to make disappearing dye in some toys [7]. PHPH can be traced in an assortment of ingested
73 products and in some scientific applications too. Furthermore, it could be incorporated in
74 tablets, powders and liquids because of its odourless and tasteless features. Additionally, it
75 is employed as a laxative, in the form of a gum laxative product or chocolate [8]. In 1999 [9],
76 PHPH was removed from Counter medication (OTC) laxatives by the Food and Drug
77 Administration (FDA). PHPH was studied for 2 years, in which it caused Neoplasia and
78 cancer of the ovary [10]–[12].

79

80 The use of advanced oxidation processes (AOPs) allows to produce hydroxyl radicals, which
81 are strong oxidant agents, ready to react with organics [13]–[16]. Unlike many other radicals,
82 hydroxyl radicals are non-selective and thus readily attack a big group of organic chemicals
83 to transform them into less complex and damaging intermediate products that can degrade
84 in an indiscriminate way of micropollutants [17], these ones possess reaction rate constants
85 around $10^9 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [18].

86

87 Among others electrooxidation and ozonation can produce hydroxyl radicals. Until now there
88 are few studies in which both processes are used at the same time, indeed, PHPH degradation
89 has not previously been reported.

90

91

92 2. Materials and methods

93

94 2.1 Chemicals

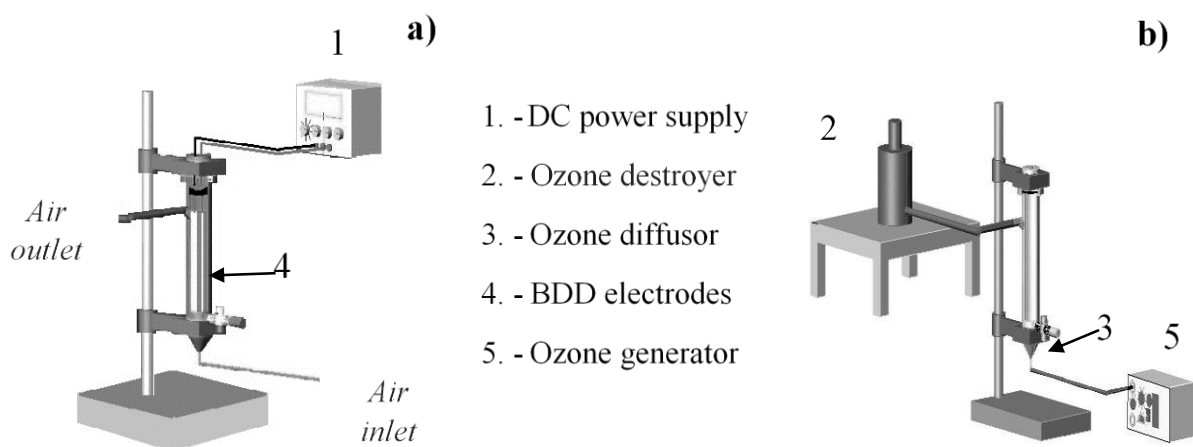
95 Distilled water was used for the preparation of aqueous solutions, used as synthetic water
96 prepared with PHPH (Técnical Química) at 5 mg/L. Na₂SO₄ (Fermont) at 0.05 M was
97 selected as the support electrolyte in this work. The electrolytic medium was made basic,
98 neutral and acidic as required by the addition of aqueous B(OH)₃ (J. T. Baker at 0,04 M),
99 H₃PO₄ (Merck at 0,04) and H₂SO₄ (Fermont at 1 M), where B(OH)₃ and H₃PO₄ (Merck) are
100 a buffer maintaining the pH of 9 and 7 with addition of NaOH (Merck at 5M), respectively.

101

102 2.2. Electro-oxidation treatment

103 For this process a batch type reactor with cylindrical shape containing electrodes of boron
104 doped diamond (BDD) was needed, where the electrodes were connected in parallel and each
105 electrode was 20.6 cm per 2.6 cm. Three electrodes were used as anodes and two as cathodes.
106 The total anodic surface (Aa) was 321.36 cm². While the capacity of the reactor was 1.2 L,
107 1.0 L was used at all experiments. 1–3 A (3.11, 6.22 and 9.33 mA×cm⁻²) were supplied during
108 all the process. Three different pH were studied 3, 7 and 9. In this way aliquots were taken at
109 different times (Figure 1a).

110



111

112 **Fig. 1.** Schematic diagram a) Electro-oxidation treatment, b) Ozonation treatment

113

114 2.3. Ozonation treatment

115 In this treatment ozone was supplied by a Pacific Ozone Technology generator No. LAB212
 116 with Serial No. 7646, for produce ozone is used dry air. The reactor is 40 cm long and 8 cm
 117 in diameter, in it was placed one liter of contaminated solution. The reactor was fed with the
 118 gas across a porous plate laid in it, $5 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ was the average ozone concentration in
 119 the gas. Ozonation experiments were carried out at the pH of 3, 7 and 9, samples were taken
 120 at regular intervals to determine the chemical oxygen demand (COD).

121 The ozone, that is not used in the reaction was directed to a Heated catalytic ozone destruct,
 122 PACIFIC OZONE, Model No. d42202, with Serial No.1687 (Figure 1b).

123

124 2.4. Analytic methods

125 The aliquots were characterized before and after treatment. In this characterization, COD was
 126 measured in accordance with APHA/AWWA/WPCE.

127 The concentration of total organic carbon (TOC) of each sample was measured in a Shimadzu
 128 Total Organic Carbon Analyzer (model LCPH) fitted with an autosampler[19].

129 The removal efficiency or percentage of COD removal (%RE) was then calculated as follows
 130 [20].

$$131 \%RE = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \times 100\% \quad (1)$$

132 then (COD) $_t$ and (COD) $_{t + \Delta t}$ are the COD values ($\text{gO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$) at t and $t + \Delta t$ (s), respectively,
 133 I is the current intensity (A), F is the Faraday constant (96487 Cmol^{-1}), V is the electrolyte
 134 solution volume (L), the constant 8 is the oxygen equivalent mass (g eq.^{-1}) and U is the
 135 average cell voltage (V).

136 The instantaneous current efficiency (ICE) can be used to calculate the apparent Faradic
 137 efficiency of COD removal by using the following formula[21].

$$138 ICE = \frac{[(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}] F * V * 100}{8I\Delta t} \quad (2)$$

139 The energy consumption (E_{C1}) per unit COD mass ($\text{KW h mg}^{-1} \text{COD}$) was calculated using
 140 [22].

$$141 E_{C1} = \frac{IUt}{[(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}]V} \quad (3)$$

142 Converting m^3 to dm^3 considering 1000 dm^3 equals 1 m^3 , taking into account the cost of
 143 electricity in US is \$ 0.15 (U.S. currency) per kW h, the monetary value required to demean
 144 a unit of volume effluent is given by the equation below [24].

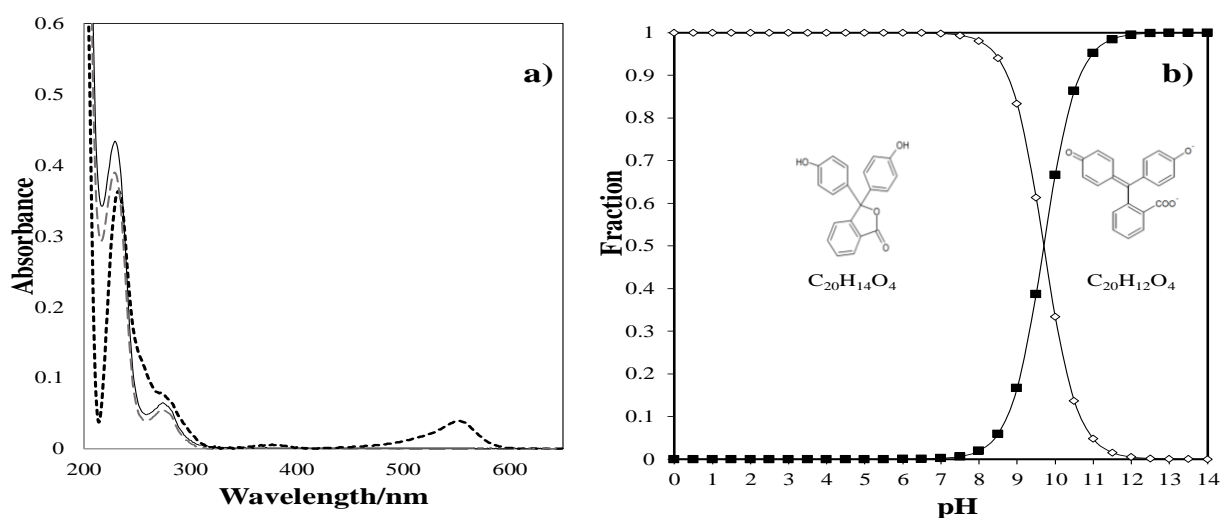
$$145 \text{ Cost}(\text{US}\$\text{dm}^{-3}) = EC(\text{kWhdm}^{-3}) \times 0.15(\text{US}\$/\text{kWh}) \quad (4)$$

146

147 3. Results and discussions

148 3.1. UV-Vis Characterization

149 Figure 2a shows of the ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) absorption spectra, of a 5
 150 mgL^{-1} PHPH solution at pH 3, 7 y 9. All spectra present two absorption bands. At pH 3 and
 151 7, however, they have an absorbance maximum in the wavelength (λ) of 229nm, unlike at
 152 pH 9, where such a maximum is located in 234 nm. This is related to the protonated structure
 153 of the PHPH and is in agreement with the species distribution diagram found in figure 2b
 154 (pka of PHPH is 9.7[7], [25], [26]), the second of the three spectra is in 274nm, where it is
 155 shown a 100% of acidic species to pH 3 y 7. In case of pH 9, it shows a change in these bands
 156 because it has a 84% of acidic species PHPH and 16% of the basic species; additionally it
 157 presents an absorption band with an absorbance maximum of 554nm, that is associated with
 158 the pink, it is a consequence of the structure of the molecule formed in basic pH.



159

160 **Fig. 2.** a) UV-Vis PHPH peaks at different pH values (...) 9, (—) 7 and (---) 3, b)

161 Chemical species distribution diagram, protonated and deprotonated

162

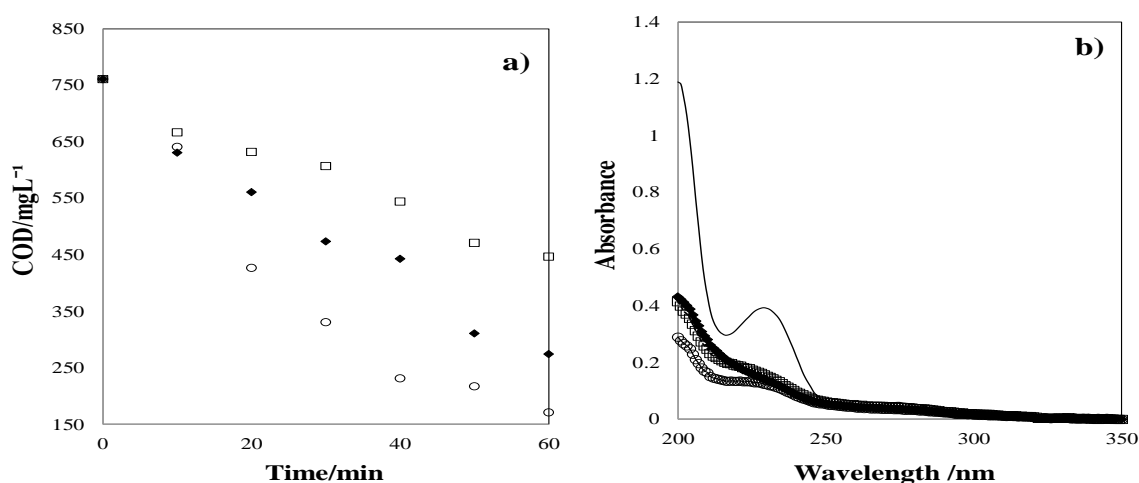
163

164 3.2. Effect of current density in electro-oxidation treatment

165 The effect of current densities (J) ($3.11 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$, $6.22 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$ and $9.33 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$) was
166 studied to find the current density optimum treatment.

167 Figure 3a shows the removal of the PHPH through the COD, the process was performed at 60
168 minutes, taking aliquotes every 10 minutes, the initial concentration of the PHPH is 5 mgL^{-1} ,
169 this was done at pH 3 with the electrooxidation method. The current density that shows a
170 greater removal of the COD is $9.33 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$ with a 71%, $6.22 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$ with 59 % and 3.11
171 $\text{mA}\times\text{cm}^{-2}$ with 38%.

172



173

174 **Fig. 3.** a) Influence of the current density in the COD removal, b) UV-Vis spectra (—)
175 PHPH solution in the electro-oxidation treatment to pH (□) 3.11, (♦) 6.22 and (○) 9.33
176 $\text{mA}\times\text{cm}^{-2}$

177

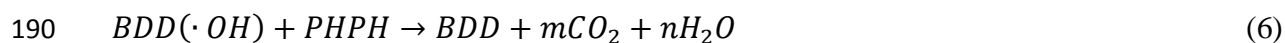
178 In previous reports the treatment time is associated with pollutant and color removal [27].

179

180 Figure 3b depicts the absorption spectra acquired during the treatment at the 3 densities
181 previously mentioned. This technique confirms how it is eliminating the PHPH. The pollutant
182 removal occurs by the hydroxyl radical reactions formed in the electro-oxidation treatment.
183 Hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) formation occurs at the DDB surface[28], its high oxidizing power
184 oxidizes the organic material as shown in reaction (5) [29]–[32] and generates oxygen
185 evolution. In this process there is the possibility of reaching a complete mineralization, where

186 the CO_2 , H_2O are formed(Eq. 6 and 7) where the CO_2 is hydrolyzed to form carbonate ions
187 [33][34].

188



192

193 Reactions (6) and (7) are competes with the secondary reaction of hydroxyl radical
194 transformation to O_2 without any participation of the anode surface as indicated in Eq.
195 (8)[35]:



197

198 The optimum current in this case was taken by the percentage of removal, between the three
199 different densities that were applied for 60 minutes. There are no significant difference
200 between 6.22 and 9.33 $\text{mA}\times\text{cm}^{-2}$, so the optimal current was 6.22 $\text{mA}\times\text{cm}^{-2}$, because the
201 energy consumption is economic with respect to 9.33 $\text{mA}\times\text{cm}^{-2}$ as shown in Table 1.

202

203

Table 1. Energy consumption to amperages and pH different

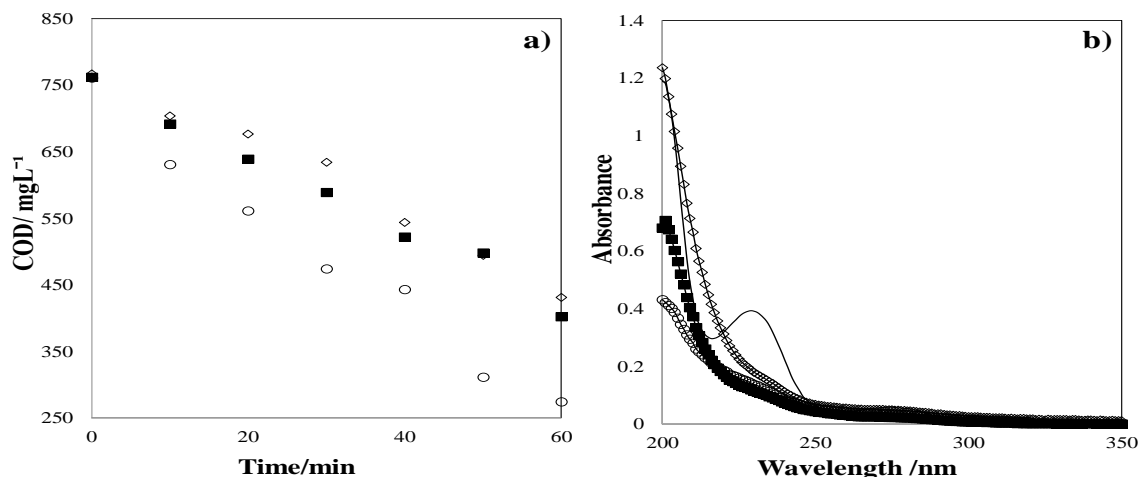
204

pH	i, A	Kw h dm ⁻³	US \$ m ⁻³
3	1	0.005	0.8
3	2	0.013	2.0
3	3	0.023	3.4
7	2	0.014	2.0
9	2	0.011	1.8

205

206 It was not used the 3.11 $\text{mA}\times\text{cm}^{-2}$ current because there is a significant difference between
207 the other 2 current on behalf of COD. On the electrooxidation treatment the optimal
208 conditions in fig. 4a show that the acidic pH is more effective. The spectrum changes after

209 the treatment, as indicated in fig. 4b, which shows the COD decreases more towards pH 3. It
210 can be concluded that the optimal conditions are currently at a density of $6.22 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ and
211 using a pH of 3.



212
213 **Fig.4.** a) Influence of the COD removal, b) UV-Vis spectra (—) PHPH solution in the
214 electro-oxidation treatment to pH (◇) 9, (■) 7 and (○) 3.

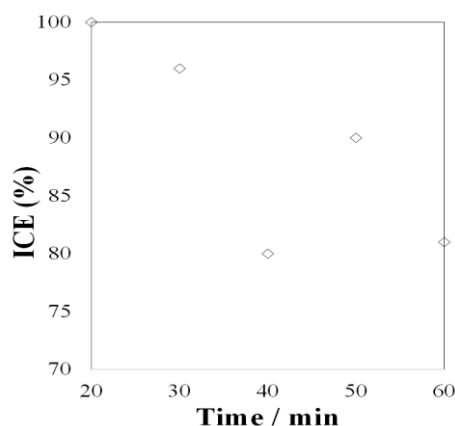
215

216 Fig. 5 shows the efficiency of the instantaneous current during the treatment of $6.22 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$
217 ², which also shows the lowest ICE is 80% and this is because almost all the energy is used
218 in the degradation and there is no lost energy, this results agree with previous works [36].

219

220 In 0 to 30 min the ice is high because reaches all molecules efficiently achieving degradation,
221 where a mineralization of 100% and then decreases 80% efficiency because no
222 mineralization in the interval between 30 and 40 not there is a significant difference from the
223 TOC and COD which can be associated with some products momentarily passivation the
224 electrode and eventually mineralization was observed again.

225



226

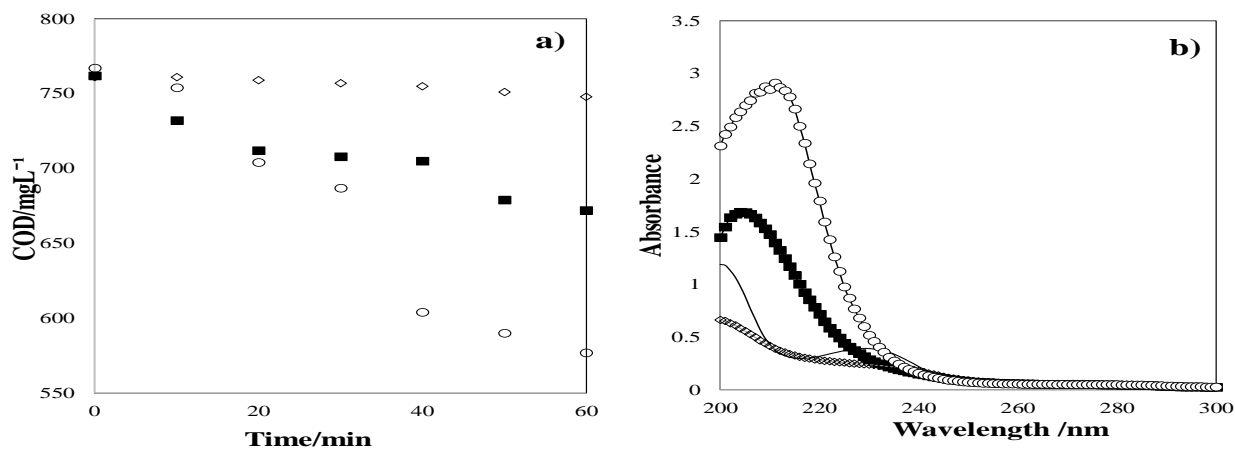
227 **Fig. 5.** Instant Current Efficiency in the electro-oxidation treatment to (◇) $6.22 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$.

228

229 **3.3. Ozonation treatment**

230 The ozone is generated by the ozone generator (Eq. 9) [37], by having ozone in the system
 231 may be the following reactions, producing an shown continuation, the equation 10 and the
 232 radicals that carry out the oxidation of the PHPH [38]. Ozone has an oxidation potential of
 233 2.07 v [39], [40]. Fig. 6a) shows a 26% COD removal at pH9, in pH7 only 11% is reached,
 234 but at pH 3 only 1% of the PHPH is removed after 60 minutes of treatment time. The main
 235 reactions (Ec. 11-14) where hydroxyl radicals are formed are shown below: [41]–[44].

236



237

238 **Fig. 6.** a) Influence of the COD removal, b) UV-Vis spectra (—) PHPH solution in the
 239 ozonation treatment to pH (◇) 3, (■) 7 and (○) 9.

240



243

244 The general stoichiometry occurs by the following equations, depending on whether the
245 initiation is hydroxyl ions(Eq.11) [41]



247

248 The hastened ozone decomposition resulted in the rapid production of OH^\bullet (Eqs.13 and 14),
249 leading to the higher removal of PHPH [43].

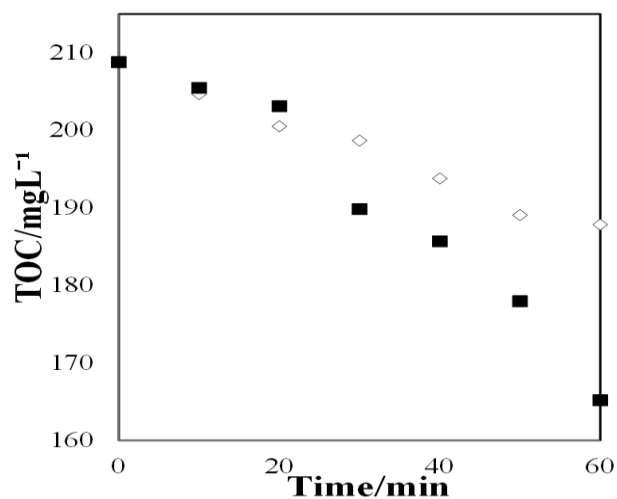


252

253 3.4 TOC removal comparison between electrooxidation and ozone treatment

254 In Figure 7 it is shown the TOC removal as a function of treatment time, the removal is higher
255 by using the electro-oxidation treatment, in the case of ozonation the removal is low 50
256 percent with respect to TOC.

257



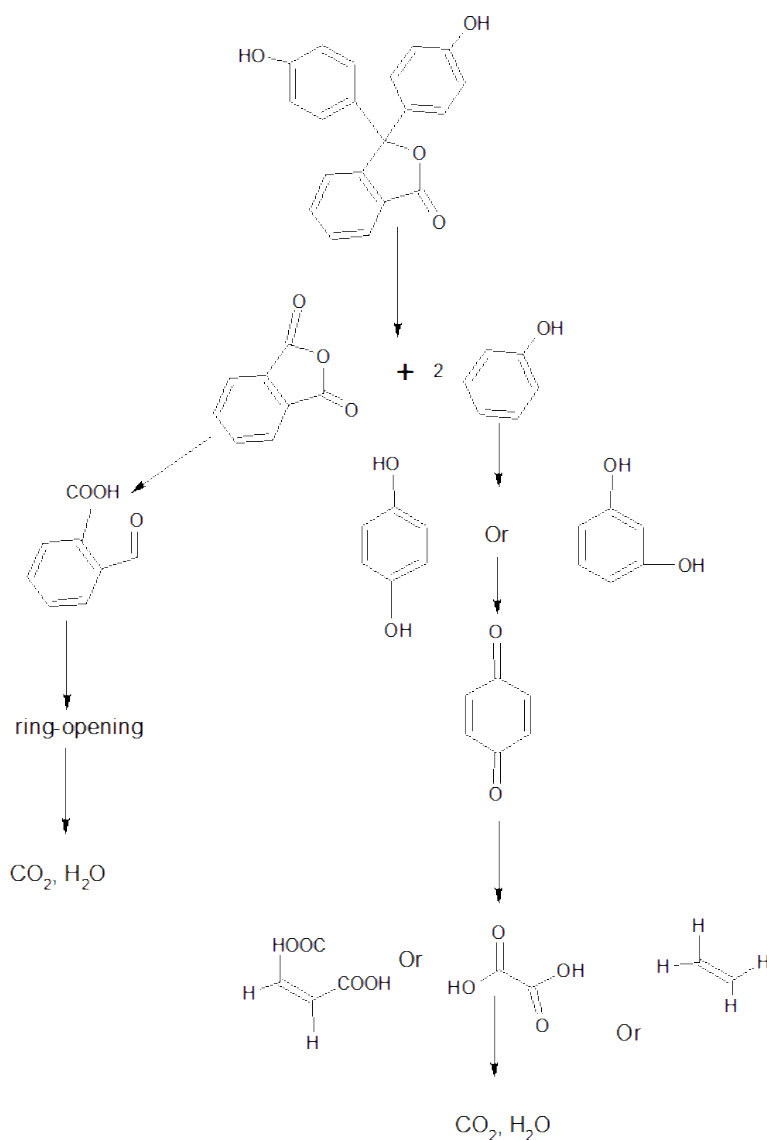
258

259 **Fig. 7.** Influence of the TOC removal in the electro-oxidation (■) and ozonation treatment
260 (◇)

261

262 3.5 Mechanism.

263 The PHPH degradation mechanism is presented in Figure 8.



264

265 **Fig. 8.** Proposed mechanism for the PPH mineralization

266

267 **Conclusions**

268 In this work we present two methods for the degradation of PPH present in an aqueous
 269 solution. The electrochemical method requires acidic conditions to reach a 64 % COD
 270 removal, whereas the ozone method requires basic conditions to obtain a 25 % COD
 271 removal. This fact relies in the hydroxyl radicals production, which is faster in the
 272 electrochemical methods since less reaction is required and a large anodic area provides a
 273 good mass transfer. The production of hydroxyl radicals using ozone involves more reactions
 274 and the mass transfer involves two phases: the gas and liquid.

275 **Acknowledgments**

276 The authors wish to acknowledge financial support from the CONACYT through the projects
277 153898, which is greatly appreciated.

278

279 **References**

- 280 [1] R. Mahanta, J. Chowdhury, and H. K. Nath, "Health costs of arsenic contamination of
281 drinking water in Assam, India," *Econ. Anal. Policy*, vol. 49, pp. 30–42, 2016.
- 282 [2] A. Rasekh and K. Brumbelow, "A dynamic simulation-optimization model for
283 adaptive management of urban water distribution system contamination threats," *Appl.*
284 *Soft Comput.*, vol. 32, pp. 59–71, 2015.
- 285 [3] B. Muchara, G. Ortmann, M. Mudhara, and E. Wale, "Irrigation water value for potato
286 farmers in the Mooi River Irrigation Scheme of KwaZulu-Natal, South Africa: A
287 residual value approach," *Agric. Water Manag.*, vol. 164, pp. 243–252, 2014.
- 288 [4] S. CTR, "Hoja De Datos De Seguridad Iloxan ®," 2014. [Online]. Available:
289 <http://www.ctr.com.mx/pdfcert/Fenolftaleina.pdf>. [Accessed: 10-Aug-2014].
- 290 [5] B. J. F. MacFaddin, *Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de*
291 *importancia clínica*, Tercera Ed. Argentina: Médica Panamericana S.A, 2003.
- 292 [6] L. Liu, Y. Wang, D. Fan, and Y. Mi, "Using phenolphthalein as a promising indicator
293 to monitor the vacuum freeze-drying process," *Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 245–248,
294 2015.
- 295 [7] S. Saeidnia and A. Manayi, "Phenolphthalein," *Encycl. Toxicol.*, vol. 3, pp. 877–880,
296 2014.
- 297 [8] G. Y. Çiftçi, M. Durmuş, E. Şenkuytu, and A. Kiliç, "Structural and fluorescence
298 properties of phenolphthalein bridged cyclotriphosphazatrienes," *Spectrochim. Acta -*
299 *Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 74, no. 4, pp. 881–886, 2009.
- 300 [9] IARC, "Monograohs on the Evaluacion of carcinogecic risks to Humans.
301 Carcinogenic Risks to Humans. International Agency for Research on Cancer. World
302 Health Organization. Volumen 76.," 2000. [Online]. Available:

- 303 <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol76/mono76-15.pdf>. [Accessed: 20-
304 Sep-2015].
- 305 [10] P. F. Coogan, J. R. Palmer, L. Strom, A. G. Zauber, D. Paul, and S. Shapiro,
306 “Phenolphthalein Laxatives and Risk of Cancer,” vol. 92, no. 23, 2000.
- 307 [11] G. S. Cooper, M. P. Longnecker, D. P. Sandler, and R. B. Ness, “Risk of ovarian
308 cancer in relation to use of phenolphthalein-containing laxatives,” vol. 83, pp. 404–
309 406, 2000.
- 310 [12] J.R. Bucher, “TOXICOLOGY AND CARCINOGENESIS STUDIES OF IN F344 / N
311 RATS AND B6C3FI MICE (DRINKING WATER STUDIES),” *Natl. Toxicol.*
312 *Progr.*, no. 393, 1990.
- 313 [13] J. Brame, M. Long, Q. Li, and P. Alvarez, “Inhibitory effect of natural organic matter
314 or other background constituents on photocatalytic advanced oxidation processes:
315 Mechanistic model development and validation,” *Water Res.*, vol. 84, pp. 362–371,
316 2015.
- 317 [14] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, and Y. Liu, “Hydroxyl radicals
318 based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated
319 with organic compounds: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 582–598, 2016.
- 320 [15] S. O. Ganiyu, E. D. van Hullebusch, M. Cretin, G. Esposito, and M. a. Oturan,
321 “Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of
322 pharmaceutical residues: A critical review,” *Sep. Purif. Technol.*, 2015.
- 323 [16] H. Suzuki, S. Araki, and H. Yamamoto, “Evaluation of advanced oxidation processes
324 (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water,” *J. Water*
325 *Process Eng.*, vol. 7, pp. 54–60, 2015.
- 326 [17] K. Ayoub, E. D. van Hullebusch, M. Cassir, and A. Bermond, “Application of
327 advanced oxidation processes for TNT removal: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol.
328 178, no. 1–3, pp. 10–28, 2010.
- 329 [18] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, “An overview on the
330 advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in

- 331 the recently launched Directive 2013/39/EU.,” *Environ. Int.*, vol. 75, pp. 33–51, 2015.
- 332 [19] L. Hurtado, R. Natividad, E. Torres-García, J. Farias, and G. Li Puma, “Correlating
333 the photocatalytic activity and the optical properties of LiVMoO₆ photocatalyst under
334 the UV and the visible region of the solar radiation spectrum,” *Chem. Eng. J.*, vol.
335 262, pp. 1284–1291, 2015.
- 336 [20] P. Aravind, V. Subramanyan, S. Ferro, and R. Gopalakrishnan, “Eco-friendly and
337 facile integrated biological-cum-photo assisted electrooxidation process for
338 degradation of textile wastewater,” *Water Res.*, vol. 93, pp. 230–241, 2016.
- 339 [21] S. Ellouze, M. Panizza, A. Barbucci, G. Cerisola, T. Mhiri, and S. C. Elaoud, “Ferulic
340 acid treatment by electrochemical oxidation using a BDD anode,” *J. Taiwan Inst.*
341 *Chem. Eng.*, vol. 59, pp. 132–137, 2016.
- 342 [22] N. Abdessamad, H. Akrouf, G. Hamdaoui, K. Elghniji, M. Ksibi, and L. Bousselmi,
343 “Evaluation of the efficiency of monopolar and bipolar BDD electrodes for
344 electrochemical oxidation of anthraquinone textile synthetic effluent for reuse,”
345 *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1309–1316, 2013.
- 346 [23] G. B. Raju, M. T. Karuppiah, S. S. Latha, S. Parvathy, and S. Prabhakar, “Treatment
347 of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation-electrooxidation,”
348 *Chem. Eng. J.*, vol. 144, no. 1, pp. 51–58, 2008.
- 349 [24] A. J. C. da Silva, E. V. dos Santos, C. C. de Oliveira Morais, C. A. Martínez-Huitle,
350 and S. S. L. Castro, “Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced
351 water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow
352 reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 233, pp. 47–55, 2013.
- 353 [25] S. Islam, N. Bidin, S. Riaz, and S. Naseem, “Sol–gel based phenolphthalein
354 encapsulated heterogeneous silica–titania optochemical pH nanosensor,” *J. Ind. Eng.*
355 *Chem.*, vol. 34, pp. 258–268, 2016.
- 356 [26] A. V. Kachur, A. A. Popov, E. J. Delikatny, J. S. Karp, and A. V. Popov, “Synthesis
357 of ¹⁸F-labeled phenolphthalein and naphtholphthalein,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 151, pp.
358 1–6, 2013.

- 359 [27] A. Thiam, I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, and E. Brillas, “Effect of anions
360 on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD
361 anode and air-diffusion cathode,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 140, pp. 43–52, 2015.
- 362 [28] C. Comninellis, *Electrochemistry for the Environment*, Primera Ed. New York
363 Dordrecht Heidelberg London: Guohua Chen, Springer, 2010.
- 364 [29] S. Garcia-Segura, Á. S. Lima, E. B. Cavalcanti, and E. Brillas, “Anodic oxidation,
365 electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium- and
366 imidazolium-based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell,”
367 *Electrochim. Acta*, 2016.
- 368 [30] H. T. Madsen, E. G. S??gaard, and J. Muff, “Study of degradation intermediates
369 formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2,6-dichlorobenzamide
370 (BAM) at boron doped diamond (BDD) and platinum-iridium anodes,” *Chemosphere*,
371 vol. 109, pp. 84–91, 2014.
- 372 [31] I. Sirés, E. Brillas, G. Cerisola, and M. Panizza, “Comparative depollution of
373 mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as
374 high oxidation power anodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 613, no. 2, pp. 151–159,
375 2008.
- 376 [32] C. Zhang, Y. Jiang, Y. Li, Z. Hu, L. Zhou, and M. Zhou, “Three-dimensional
377 electrochemical process for wastewater treatment: A general review,” *Chem. Eng. J.*,
378 vol. 228, pp. 455–467, 2013.
- 379 [33] M. a. García-Morales, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, and M. a. Rodrigo,
380 “Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes
381 and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment,” *Electrochem. commun.*, vol. 27,
382 pp. 34–37, Feb. 2013.
- 383 [34] S. A. Alves, T. C. R. Ferreira, N. S. Sabatini, A. C. A. Trientini, F. L. Migliorini, M.
384 R. Baldan, N. G. Ferreira, and M. R. V Lanza, “A comparative study of the
385 electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond
386 electrodes,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 2, pp. 155–160, 2012.

- 387 [35] I. Linares-Hernández, C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, P. Juárez-GarcíaRojas, and E.
388 Campos-Medina, “A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for
389 industrial wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 688–694, 2010.
- 390 [36] L. Yan, Y. Wang, J. Li, H. Ma, H. Liu, T. Li, and Y. Zhang, “Comparative study of
391 different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment,”
392 *Desalination*, vol. 341, no. 1, pp. 87–93, 2014.
- 393 [37] C. wai Kan, H. fu Cheung, and Q. Chan, “A study of plasma-induced ozone treatment
394 on the colour fading of dyed cotton,” *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 3514–3524, 2014.
- 395 [38] S. Khuntia, S. K. Majumder, and P. Ghosh, “Quantitative prediction of generation of
396 hydroxyl radicals from ozone microbubbles,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 8, pp. 231–
397 239, 2014.
- 398 [39] G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment,” *Sep. Purif.*
399 *Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 11–41, 2004.
- 400 [40] W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, I. Troster, M. Fryda, D. Herrmann, L.
401 Schafer, and M. Stadelmann, “Electrochemical advanced oxidation process for water
402 treatment using,” vol. 11, pp. 640–645, 2007.
- 403 [41] M. A. Alsheyab and A. H. Muñoz, “Reducing the formation of trihalomethanes (
404 THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H_2O_2 / O_3),” vol. 194, pp.
405 121–126, 2006.
- 406 [42] W. T. M. Audenaert, D. Vandierendonck, S. W. H. Van Hulle, and I. Nopens,
407 “Comparison of ozone and HO induced conversion of effluent organic matter (EfOM
408) using ozonation and UV / H_2O_2 treatment,” vol. 7, 2013.
- 409 [43] Z. Chen, J. Fang, C. Fan, and C. Shang, “Chemosphere Oxidative degradation of N-
410 Nitrosopyrrolidine by the ozone / UV process : Kinetics and pathways,” *Chemosphere*,
411 vol. 150, pp. 731–739, 2016.
- 412 [44] H. Chen, Y. Kuo, C. Chiou, S. You, C. Ma, and C. Chang, “Mineralization of reactive
413 Black 5 in aqueous solution by ozone / H_2O_2 in the presence of a magnetic catalyst,”
414 vol. 174, pp. 795–800, 2010.

6.2. Resultados no publicados y discusión general

En esta sección se colocaron los resultados que no fueron publicados en el artículo.

6.2.1. Tratamiento acoplado

El tratamiento electroquímico y ozono fueron aplicados de manera individual a una solución acuosa que contiene fenolftaleína a 5 mg/L (761 mg/L O₂ DQO) y posteriormente se realizó el tratamiento acoplado con la finalidad de incrementar la generación de radicales hidroxilo y por lo tanto favorecer la mineralización de la materia orgánica.

En la figura 4 a) se muestra el comportamiento de la DQO que se remueve durante el tratamiento acoplado a pH 3 obteniendo un 61%, y a pH de 7 y 9 se alcanzó una eficiencia del 56% a 60 min de tratamiento.

En la figura 4 b-d) se muestran los espectros de absorción UV-Vis de la solución acuosa inicial y después de 60 minutos de tratamiento. Donde se comprueba la oxidación de la fenolftaleína del tiempo t_0 al t_{60} .

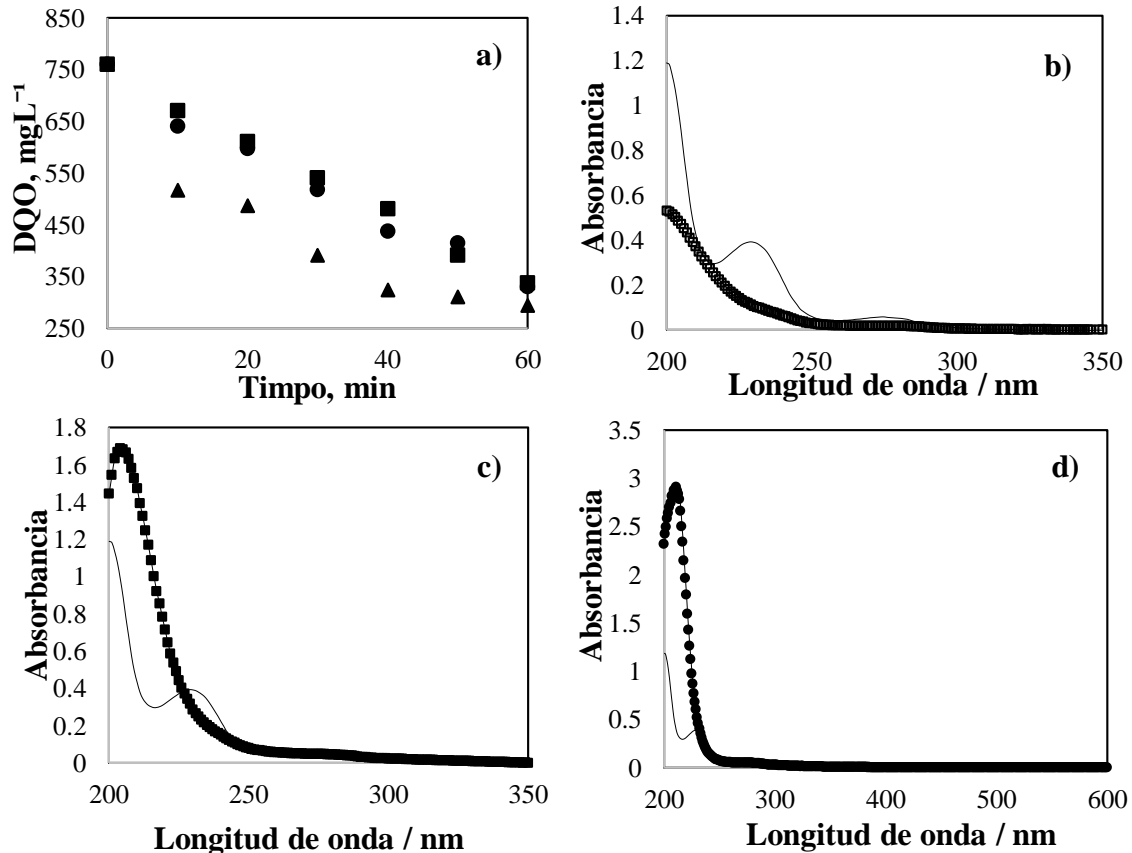


Figura 4. Comportamiento de la DQO en el proceso acoplado electroquímico-ozono a) Influencia del pH: pH de 3 (O), pH de 7(■), pH de 9(●), corriente 2 A. b) Espectros UV-Vis a pH de 3, c) pH de 7 y d) pH de 9 después de 60 minutos de tratamiento acoplado.

En la figura 5 se muestra el tratamiento a pH de 3 prolongando el tiempo de tratamiento hasta 120 min con la finalidad de investigar si era posible alcanzar la mineralización completa de la fenolftaleína, obteniendo una concentración final de 0.7 mg/L de DQO.

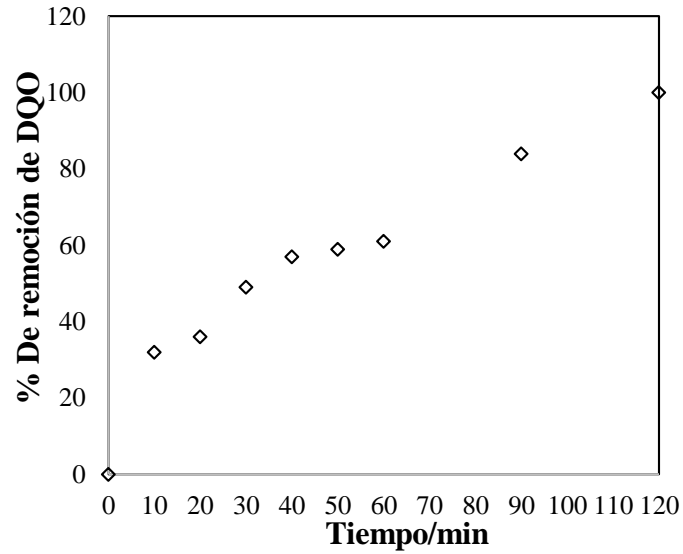


Figura 5. Porcentaje de remoción de la DQO a pH de 3 en el tratamiento acoplado

En la figura 6 se observa la remoción de la PHPH utilizando como variable de respuesta el COT. Donde se obtuvo un 32% con el tratamiento acoplado, 21% con el tratamiento electroquímico y 10% con el tratamiento con ozono, esto a 60 minutos de tratamiento.

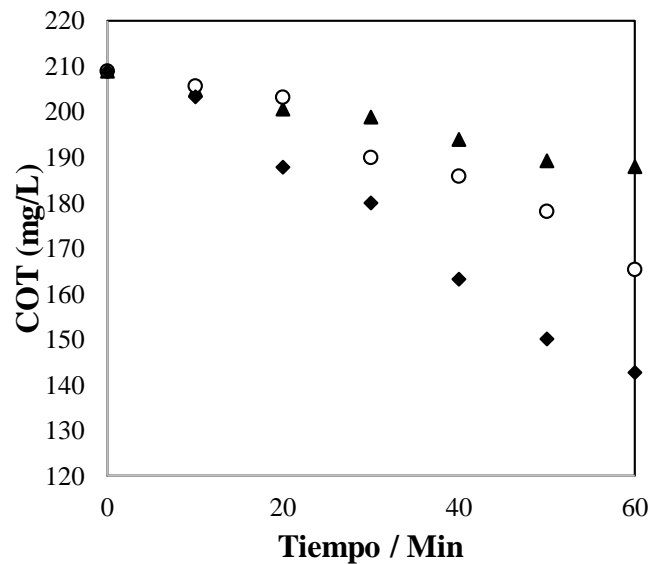


Figura 6. Resultados de COT de los tres diferentes tratamientos

6.2.2. Voltametría cíclica

En la figura 7 se muestran los VC de la PHPH antes y después de cada tratamiento utilizando un EpC (potencial del pico catódico) e iniciando el barrido hacia potenciales positivos.

Para esto se utilizó sulfato de sodio a 0.5 M con un programa de exploración sucesiva en el rango de 1.5 a -0.5 V a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0}$)= 0 mV en la dirección anódica.

El VC de la PHPH (línea azul) presenta una onda de oxidación en 0.981 V que se sugieren ocurrió por la oxidación de los grupos OH de la molécula de PHPH porque son los más disponibles de oxidar. En este mismo VC se visualizaron dos ondas de reducción, la primera se registra en 0.514 V y la segunda en 0.0044 V que se asociaron con la lactona porque es el grupo más susceptible a la reducción.

Para la muestra tratada electroquímicamente (línea amarilla), se observan dos ondas de oxidación una en 0.978 V y 1.32V asociadas a los subproductos de degradación de la PHPH, los cuales pueden ser especies químicas con grupos OH ya que en la reducción no se observó nada.

Por otro lado, los voltamperogramas cíclicos de los tratamientos de O₃ (línea roja) y el sistema acoplado (línea gris), solo presentaron una onda de oxidación en 1.22 V asociado a la degradación total de la molécula de PHPH. En el caso del ozono es probable que muchos subproductos no tengan propiedades electro activas ya que la DQO a un es muy alta, en comparación con el tratamiento acoplado y electroquímico. Y en el caso del combinado la onda de oxidación en ese punto ligeramente disminuida debido a que son menos subproductos.

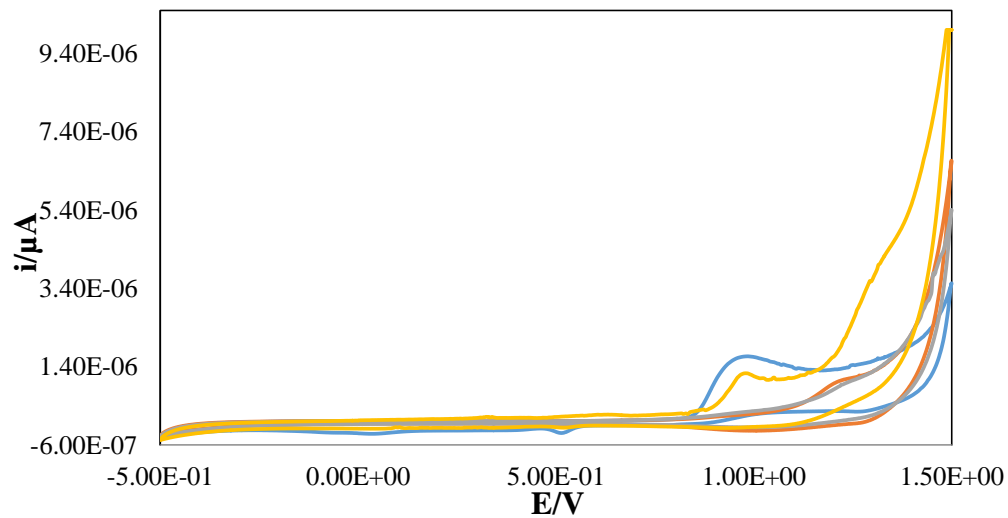


Figura 7. Voltamperograma cíclico para las muestras obtenidas después de 60 minutos de cada tratamiento: Electroquímico (línea amarillo), Ozono (línea rojo), Electroquímico – Ozono (línea gris) y por último se encuentra la PHPH a 5mg/L (azul).

6.2.3. Tratamiento de residuos de PHPH

Los residuos de la PHPH fueron adquiridos de un laboratorio de química de la UAEM en donde se utiliza este indicador en la valoración para determinar la acidez de agua. Para ello se sometieron residuos de PHPH en el sistema acoplado a las mejores condiciones de operaciones. Los cuales fueron tratados a pH de 12 (pH de la muestra). En la figura 8 se muestran los espectros de absorción en 560 nm a diferentes tiempos de tratamiento. Esto demostró que el tratamiento fue eficiente de la misma forma que en los experimentos de solución acuosa. En los primeros 30 minutos se muestra que la PHPH ha sido oxidada casi en su totalidad.

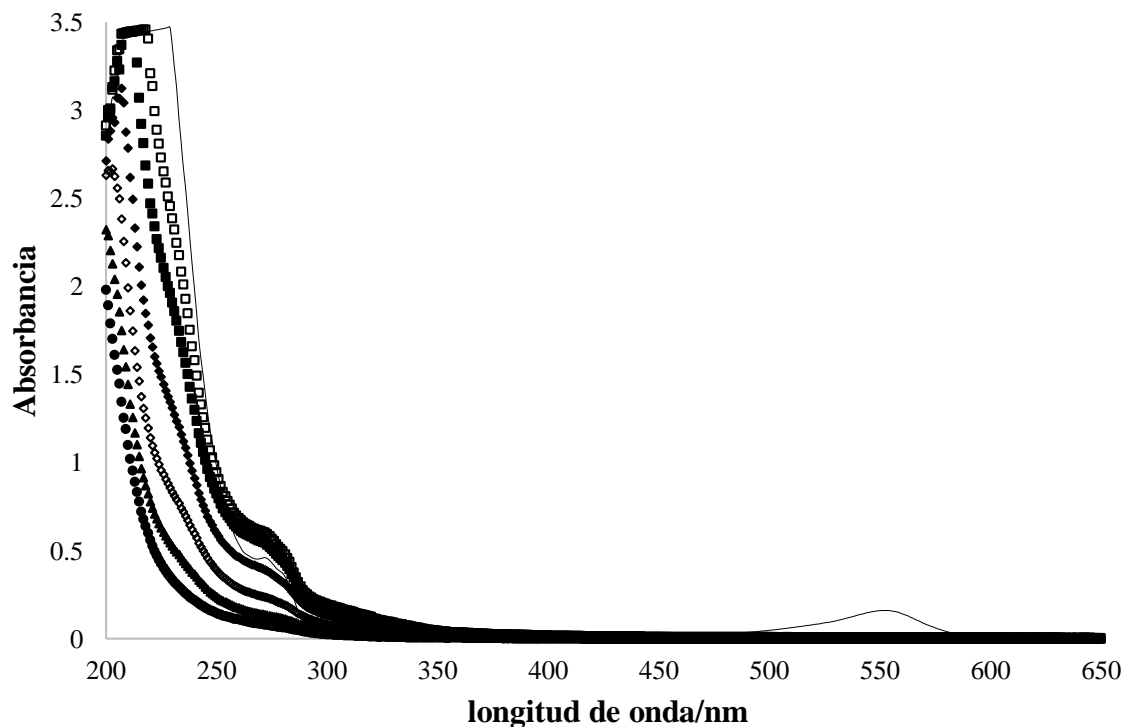


Figura 8. Espectros de UV-Vis de los residuos de laboratorio en el tratamiento acoplado, con intensidad de corriente de 2 A, a diferentes tiempos de tratamiento (—) 0 minutos, (□) 10 Minutos, (■) 20 Minutos, (◆) 30 Minutos, (◇) 40 Minutos, (▲) 50 Minutos, (●) 60 Minutos.

A continuación se muestra la figura 9 donde se llegó a la mineralización completa de los residuos de laboratorio (971mg/L de DQO), después de 180 min se llegó al 100 % de remoción con respecto a la DQO.

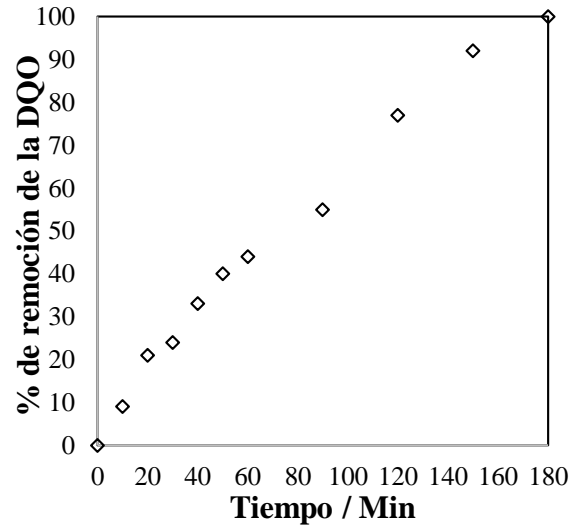


Figura 9. Porcentaje de remoción de DQO de los residuos de laboratorio sometidos al tratamiento acoplado

En la figura 10 se muestra el cambio de pH durante todo el tratamiento.

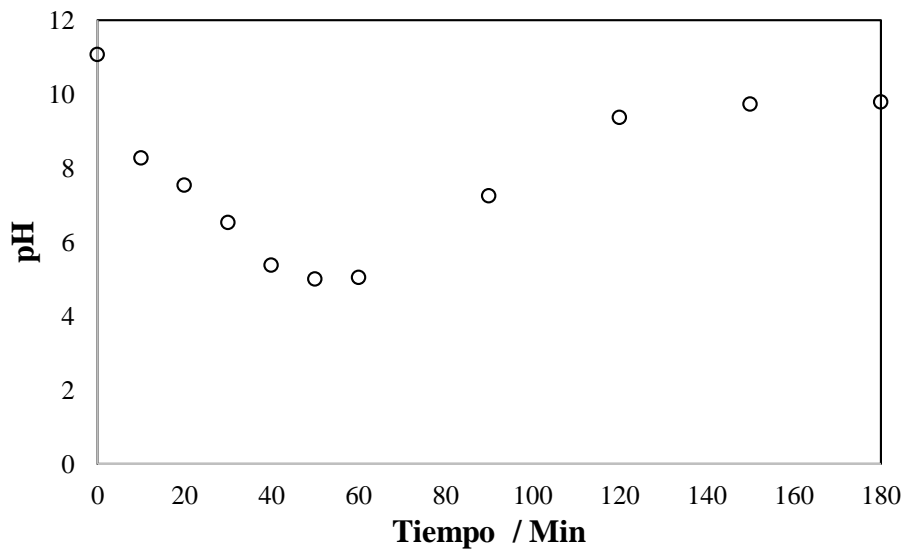


Figura 10. Variación de pH durante el tratamiento acoplado

En la figura 11 y 12 se muestra el comportamiento de los residuos de laboratorio de cada tratamiento a sus condiciones óptimas. Para lo cual se analizó la remoción de DQO (inicialmente 477mg/L de DQO), el pH y la absorbancia durante 120 horas.

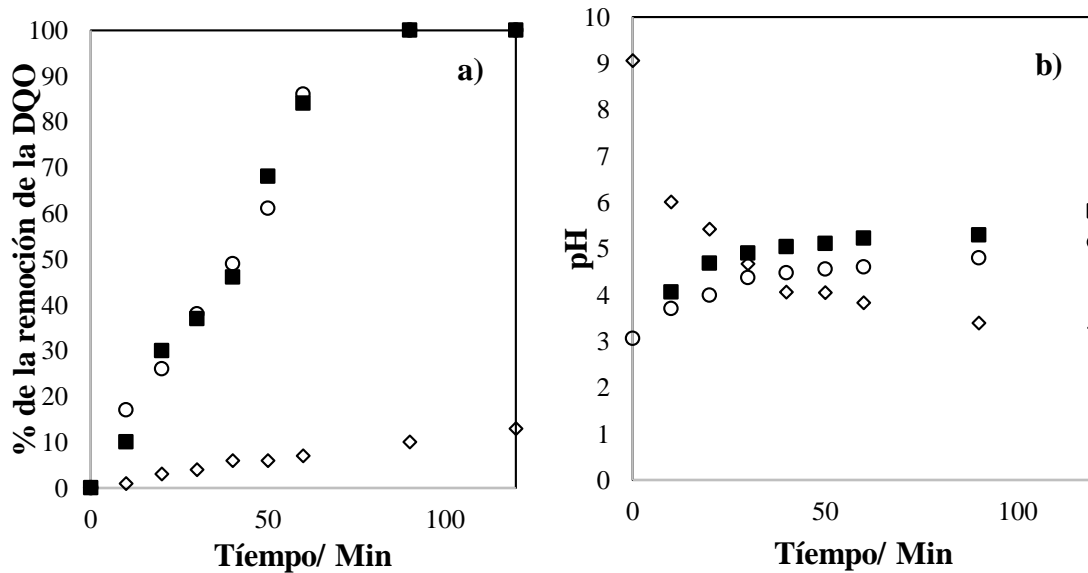


Figura 11. a) Tratamiento Electroquímico (O), Electroquímico-Ozono (■) y Ozono (◇) para residuos de laboratorio, b) Variación de pH de los diferentes tratamientos durante el proceso

Los resultados indicaron la mineralización completa únicamente con el sistema acoplado y electroquímico, el tratamiento por ozono arroja una baja eficiencia del (10%). Estos resultados son confirmados mediante la espectroscopia UV-Vis

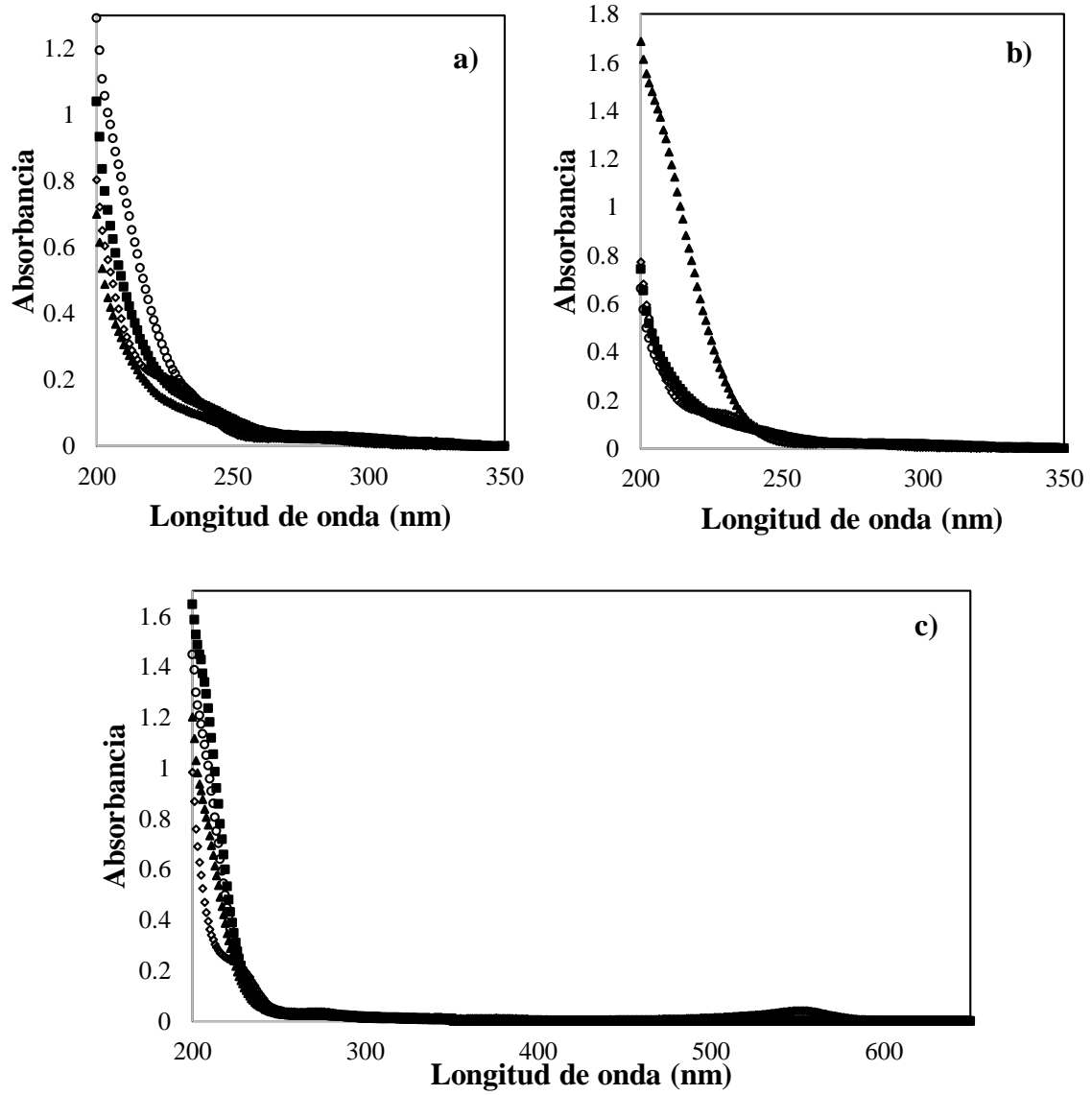


Figura 12. Absorbancia de los tratamientos a) Electroquímico-Ozono, b) Electroquímicos y c) Ozono a diferentes tiempos 0 minutos (◇) 20 minutos (▲) 40 minutos (○) 60 minutos (■)

VII. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan dos métodos para la degradación de PHPH presente en una solución acuosa. El método electroquímico requiere condiciones ácidas para llegar a una eliminación de la DQO de 64%, mientras que el método de ozono requiere unas condiciones básicas para obtener una eliminación de la DQO del 25%. Este hecho se basa en la velocidad de generación de radicales hidroxilo en los diferentes sistemas. Los métodos electroquímicos requieren menos tiempo de reacción y una gran zona anódica proporciona una buena transferencia de masa. La producción de radicales hidroxilo utilizando ozono implica reacciones secundarias y la transferencia de masa implica dos fases: el gas y el líquido.

Con respecto al COT y a los voltamperogramas cíclicos se concluye que el tratamiento acoplado es el más eficiente.

El mecanismo de oxidación de la PHPH sugiere la formación en dos fenoles y anhídrido ftálico y posteriormente la generación de ácidos carboxílicos hasta su mineralización a CO_2 y H_2O .

El tratamiento acoplado fue eficiente para el tratamiento con residuos de laboratorio a pH básico o ácido, donde se observó que a mayor concentración de DQO inicial la velocidad de reacción disminuye.

VIII. FINANCIAMIENTO

Este protocolo será financiado por el proyecto CONACYT 153898

IX. LITERATURA

- Abdessamad, N. et al., 2013. Evaluation of the efficiency of monopolar and bipolar BDD electrodes for electrochemical oxidation of anthraquinone textile synthetic effluent for reuse. *Chemosphere*, 93(7), pp.1309–1316. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.011>.
- Agua, (Centro Virtual de Información del agua), 2014. ¿Qué es el ciclo del agua? www.agua.org.mx. Available at: http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=category&id=1118&Itemid=300009 [Accessed November 25, 2014].
- Alam, R. & Shang, J.Q., 2016. Electrochemical model of electro-flotation. *Journal of Water Process Engineering*, 12, pp.78–88. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714416302628>.
- Alfaro, M.A.Q. et al., 2006. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2), pp.227–236.
- Alsheyab, M.A. & Muñoz, A.H., 2006. Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H_2O_2 / O_3). , 194, pp.121–126.
- Alves, S.A. et al., 2012. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. *Chemosphere*, 88(2), pp.155–160. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.042>.
- An, T. et al., 2010. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94(3–4), pp.288–294.
- Anand, V. & Srivastava, V.C., 2015. Zinc oxide nanoparticles synthesis by electrochemical method: Optimization of parameters for maximization of productivity and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 636, pp.288–292. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815006416>.
- Antonopoulou, M. et al., 2014. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Research*, 53, pp.215–234. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414000608>.
- Aravind, P. et al., 2016. Eco-friendly and facile integrated biological-cum-photo assisted electrooxidation process for degradation of textile wastewater. *Water Research*, 93, pp.230–241. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.041>.
- Audenaert, W.T.M. et al., 2013. Comparison of ozone and HO induced conversion of effluent organic matter (EfOM) using ozonation and UV / H_2O_2 treatment. , 7.
- Ayoub, K. et al., 2010. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), pp.10–28. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.042>.
- Bánhid, F. et al., 2008. Phenolphthalein treatment in pregnant women and congenital abnormalities in their offspring : A population-based case-control study. , 2(6), pp.357–

367.

- Barrios, J.A. et al., 2016. Influence of solids on the removal of emerging pollutants in electrooxidation of municipal sludge with boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 776, pp.148–151. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S157266571630354X>.
- Basturk, E. & Karatas, M., 2015. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV / H₂O₂ process. , 299, pp.67–72.
- Bernal-Martínez, L. a. et al., 2013. Effect of the continuous and pulse in situ iron addition onto the performance of an integrated electrochemical-ozone reactor for wastewater treatment. *Fuel*, 110, pp.133–140.
- Bokare, A.D. & Choi, W., 2014. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, pp.121–135. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- Boudjema, N. et al., 2014. Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), pp.1564–1570. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107013002678>.
- Brame, J. et al., 2015. Inhibitory effect of natural organic matter or other background constituents on photocatalytic advanced oxidation processes: Mechanistic model development and validation. *Water Research*, 84, pp.362–371. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415301469>.
- Brinzila, C.I. et al., 2012. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. *Chemical Engineering Journal*, 209, pp.54–61. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.112>.
- Campos, F., 2012. Cosmo noticias El universo está lleno de sorpresas. ¿Cuánta agua hay en la Tierra? Available at: <http://www.cosmonoticias.org/cuanta-agua-hay-en-la-tierra/> [Accessed January 3, 2015].
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), pp.11–41.
- Chen, H. et al., 2010. Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone / H₂O₂ in the presence of a magnetic catalyst. , 174, pp.795–800.
- Chen, X.M., da Silva, D.R. & Martínez-Huitle, C. a., 2010. Application of advanced oxidation processes for removing salicylic acid from synthetic wastewaters. *Chinese Chemical Letters*, 21(1), pp.101–104.
- Chen, Z. et al., 2016. Chemosphere Oxidative degradation of N-Nitrosopyrrolidine by the ozone / UV process : Kinetics and pathways. *Chemosphere*, 150, pp.731–739. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.046>.
- Cheng, M. et al., 2016. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical*

- Engineering Journal*, 284, pp.582–598. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471501236X>.
- Chou, W.L., Wang, C.T. & Chang, C.P., 2011. Comparison of removal of Acid Orange 7 by electrooxidation using various anode materials. *Desalination*, 266(1–3), pp.201–207. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.027>.
- Çiftçi, G.Y. et al., 2009. Structural and fluorescence properties of phenolphthalein bridged cyclotriphosphazatrienes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(4), pp.881–886.
- Comninellis, C., 2010. *Electrochemistry for the Environment* Primera Ed., New York Dordrecht Heidelberg London: Guohua Chen, Springer.
- CONAGUA, (Comisión Nacional del Agua), 2011. Manual de operación y procedimientos 2011. , pp.1–34. Available at: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/Manual_OperacionPROTAR2011.pdf [Accessed November 20, 2014].
- CONAGUA, (Comisión Nacional del Agua), 2013. Manual de sistemas de tratamiento de aguas residuales utilizados en Japón. , p.10. Available at: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGAPDS-3-13.pdf> [Accessed March 13, 2015].
- CONAGUA, (Comisión Nacional del Agua), 2015. Acuíferos Sobreexplotación de acuíferos. Available at: <http://www.conagua.gob.mx/atlas/ciclo21.html> [Accessed March 17, 2015].
- Conant, J., 2015. Agua para vivir Cómo proteger el agua comunitaria. *Fundación Hesperian*, pp.1–47. Available at: http://hesperian.org/wp-content/uploads/pdf/environmental/ehb_water_ES_watermark.pdf [Accessed March 24, 2015].
- Coogan, P.F. et al., 2000. Phenolphthalein Laxatives and Risk of Cancer. , 92(23).
- Cooper, G.S. et al., 2000. Risk of ovarian cancer in relation to use of phenolphthalein-containing laxatives. , 83, pp.404–406.
- CTR, S., Hoja De Datos De Seguridad Iloxan ®. 2014, pp.1–3. Available at: <http://www.ctr.com.mx/pdfcert/Fenolftaleina.pdf>. [Accessed August 10, 2014].
- Durán Juárez, J.M. & Torres Rodríguez, A., 2006. Los problemas del abastecimiento de agua potable en una ciudad media. *Espiral*, XII(36), pp.129–162. Available at: <http://www.redalyc.org/pdf/138/13803605.pdf>.
- Ellouze, S. et al., 2016a. Ferulic acid treatment by electrochemical oxidation using a BDD anode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, pp.132–137.
- Ellouze, S. et al., 2016b. Ferulic acid treatment by electrochemical oxidation using a BDD anode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, pp.132–137. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107015004162>.
- Fajardo, A.S. et al., 2015. Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode. *Chemical Engineering Journal*, 275, pp.331–341. Available at:

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715004532>.
- FAO, (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), 2015a. ECOLOGIA Y ENSEÑANZA RURAL Nociones ambientales básicas para profesores rurales y extensionistas. *Estudio FAO Montes 131*. Available at: <http://www.fao.org/docrep/006/w1309s/w1309s06.htm> [Accessed March 10, 2015].
- FAO, (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), 2015b. Wastewater treatment and use in agriculture. *FAO irrigation and drainage paper 47*. Available at: <http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e05.htm> [Accessed February 15, 2015].
- Flores, C. & Montesillo Cedillo, J.L., 2006. El agua en México: lo que todas y todos debemos saber. *CEMBA*, pp.1–96. Available at: http://www.cemda.org.mx/wp-content/uploads/2011/12/agua-mexico_001.pdf [Accessed March 20, 2015].
- Ganiyu, S.O. et al., 2015. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138358661530232X>.
- García-Morales, M. a et al., 2012. Treatment of soft drink process wastewater by ozonation, ozonation-H₂O₂ and ozonation-coagulation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(1), pp.22–30. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529.2012.629575>.
- García-Morales, M. a. et al., 2013. Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment. *Electrochemistry Communications*, 27, pp.34–37.
- García-Segura, S. et al., 2016. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium- and imidazolium-based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell. *Electrochimica Acta*. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468616305953>.
- Ghadouani, A. & Coggins, L.X., 2011. Science, technology and policy for Water Pollution Control at the Watershed Scale: Current issues and future challenges. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36(9–11), pp.335–341. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2011.05.011>.
- Goel, R. et al., 2003. Optimal process configuration for anaerobic digestion with ozonation. *Water Science and Technology*, 48(4), pp.85–96.
- Gul, T., Bischoff, R. & Permentier, H.P., 2015. Optimization of reaction parameters for the electrochemical oxidation of lidocaine with a Design of Experiments approach. *Electrochimica Acta*, 171, pp.23–28. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615010932>.
- Hanni, W. et al., 2007. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using. , 11, pp.640–645.
- Hisaindee, S., Meetani, M. a. & Rauf, M. a., 2013. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction

- mechanisms. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 49, pp.31–44. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993613001155>.
- Hurtado, L. et al., 2015. Correlating the photocatalytic activity and the optical properties of LiVMoO₆ photocatalyst under the UV and the visible region of the solar radiation spectrum. *Chemical Engineering Journal*, 262, pp.1284–1291. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.052>.
- IARC, 2000. Monographs on the Evaluation of carcinogenic risks to Humans. Carcinogenic Risks to Humans. International Agency for Research on Cancer. World Health Organization. Volumen 76. Available at: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol76/mono76-15.pdf> [Accessed September 20, 2015].
- INECC, (Instituto Nacional de Ecología), 2014. GLOSARIO. Available at: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/109/glosario.html> [Accessed August 1, 2014].
- INEGI, (El Instituto Nacional de Estadística y Geografía), 2014a. Sobreexplotación y contaminación. Available at: <http://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/sobreexplota.aspx?tema=T> [Accessed June 2, 2014].
- INEGI, (El Instituto Nacional de Estadística y Geografía), 2014b. Territorio Distribución. Available at: <http://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/distribucion.aspx?tema=T> [Accessed June 2, 2014].
- Islam, S. et al., 2016. Sol–gel based phenolphthalein encapsulated heterogeneous silica–titania optochemical pH nanosensor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, pp.258–268. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.022>.
- J.R. Bucher, 1990. TOXICOLOGY AND CARCINOGENESIS STUDIES OF IN F344 / N RATS AND B6C3FI MICE (DRINKING WATER STUDIES). *National Toxicology Program*, (393). Available at: <http://fluoridealert.org/wp-content/uploads/ntp-1990.pdf>.
- JAPAC, (Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Culiacán), 2015. Contaminación del Agua. Available at: http://www.japac.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=269:guardianes-del-agua&catid=18:reportajes&Itemid=35 [Accessed April 12, 2015].
- Kachur, A. V. et al., 2013. Synthesis of 18F-labeled phenolphthalein and naphtholphthalein. *Journal of Fluorine Chemistry*, 151, pp.1–6. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.03.021>.
- Kan, C. wai, Cheung, H. fu & Chan, Q., 2014. A study of plasma-induced ozone treatment on the colour fading of dyed cotton. *Journal of Cleaner Production*, 112, pp.3514–3524.
- Khadhraoui, M. et al., 2009. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), pp.974–981.
- Khelifa, a. et al., 2013. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA. *Chemical Engineering and*

- Processing: Process Intensification*, 70, pp.110–116. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2013.04.013>.
- Khuntia, S., Majumder, S.K. & Ghosh, P., 2014. Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles. *Chemical Engineering Research and Design*, 8, pp.231–239.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), pp.402–417. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>.
- Kobyas, M., Gengec, E. & Demirbas, E., 2015. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.11.012>.
- Kotti, M., Ksentini, I. & Ben Mansour, L., 2013. Bubble hydrodynamic influence on oxygen transfer rate at presence of cationic and anionic surfactants in electroflotation process. *Journal of Hydrodynamics*, 25(5), pp.747–754. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-6058\(13\)60421-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-6058(13)60421-7).
- Kuokkanen, V. et al., 2015. Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances. *Water Research*, 79, pp.79–87. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415002663>.
- Lambrianides, A.L., Ed, F.R.C.S. & Rosin, R.D., 1984. Acute pancreatitis complicating excessive intake of phenolphthalein. , (July), pp.491–492.
- Li, M. et al., 2010. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. *Bioresource Technology*, 101(16), pp.6553–6557. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.076>.
- Linares-Hernández, I. et al., 2010. A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), pp.688–694.
- Liu, L. et al., 2015. Using phenolphthalein as a promising indicator to monitor the vacuum freeze-drying process. *Materials Letters*, 139, pp.245–248.
- Lovato, M.E., Martín, C.A. & Cassano, A.E., 2009. A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH. *Chemical Engineering Journal*, 146, pp.486–497.
- MacFaddin, B.J.F., 2003. *Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica* Tercera Ed., Argentina: Médica Panamericana S.A.
- Madsen, H.T., S??gaard, E.G. & Muff, J., 2014. Study of degradation intermediates formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2,6-dichlorobenzamide (BAM) at boron doped diamond (BDD) and platinum-iridium anodes. *Chemosphere*, 109, pp.84–91.
- Mahanta, R., Chowdhury, J. & Nath, H.K., 2016. Health costs of arsenic contamination of drinking water in Assam, India. *Economic Analysis and Policy*, 49, pp.30–42. Available

- at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0313592615300436>.
- Manahan, S.E., 2006. *Introducción a la química ambiental* Primera Ed., México: Reverte.
- Mogens, H., 2002. *Wastewater treatment: biological and chemical processes*,
- Molina, J. et al., 2015. Electrochemical characterization of electrochemically reduced graphene coatings on platinum. Electrochemical study of dye adsorption. *Electrochimica Acta*, 166, pp.54–63. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615006362>.
- Muchara, B. et al., 2014. Irrigation water value for potato farmers in the Mooi River Irrigation Scheme of KwaZulu-Natal, South Africa: A residual value approach. *Agricultural Water Management*, 164, pp.243–252.
- Di Nardo, A. et al., 2014. A district sectorization for water network protection from intentional contamination. *Procedia Engineering*, 70, pp.515–524. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.02.057>.
- Oh, B.-T. et al., 2014. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂). *Journal of Hazardous Materials*, 279, pp.105–110. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389414005469>.
- Oller, I., Malato, S. & Sánchez-Pérez, J. a., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, 409(20), pp.4141–4166. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969710009344>.
- Panizza, M., Brillas, E. & Comninellis, C., 2008. Application of Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater Treatment. *J. Environ. Eng. Manage.*, 18(3), pp.139–153. Available at: http://ser.cienve.org.tw/download/18-3/jeeam18-3_139-153.pdf.
- Petala, M. et al., 2008. Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents. *Water Research*, 42(20), pp.4929–4940. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.018>.
- Petruševski, V.M. & Risteska, K., 2007. Behaviour of phenolphthalein in strongly basic media. *Chemistry*, 16(4), pp.259–265.
- Prajapati, A.K. et al., 2016. Electrocoagulation treatment of rice grain based distillery effluent using copper electrode. *Journal of Water Process Engineering*, 11, pp.1–7. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.03.008>.
- Raju, G.B. et al., 2008. Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation-electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 144(1), pp.51–58.
- Ramalho, R.S., 2003. *Tratamiento de aguas residuales* Segunda Ed., España: Reverté, S.A.
- Ramos Osorio, S., 2010. Normatividad y Tratamiento de Aguas Residuales SEMARNAT. Available at: <ftp://ftp.conagua.gob.mx/PlayasLimpias/Memorias/Memorias6/Panel 3-Normatividad y Fomento/1. Lic. Sergio Ramos Osorio.pdf> [Accessed March 22, 2015].
- Rasekh, A. & Brumbelow, K., 2015. A dynamic simulation-optimization model for adaptive management of urban water distribution system contamination threats. *Applied Soft*

- Computing*, 32, pp.59–71. Available at: <Go to ISI>://WOS:000354187000006\nhttp://ac.els-cdn.com/S1568494615001775/1-s2.0-S1568494615001775-main.pdf?_tid=7347e53e-06fc-11e5-b963-00000aab0f26&acdnat=1433011884_4dc5f41637bb4309a004ec687f950296.
- Rasekh, A. & Brumbelow, K., 2014. Drinking water distribution systems contamination management to reduce public health impacts and system service interruptions. *Environmental Modelling and Software*, 51, pp.12–25. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2013.09.019>.
- Ribeiro, A.R. et al., 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment international*, 75, pp.33–51. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25461413>.
- Rivas, J., Gimeno, O. & Beltrán, F., 2009. Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents. *Chemosphere*, 74(6), pp.854–859. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.090>.
- Saeidnia, S. & Manayi, A., 2014. Phenolphthalein. *Encyclopedia of Toxicology*, 3, pp.877–880. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123864543011362>.
- Semarnat, 2010. Agua, , pp.82–120. Available at: http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/informacionambiental/Documents/05_serie/yelmedioambiente/4_agua_v08.pdf [Accessed April 2, 2015].
- SEMARNAT, (La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 1996a. NOM-001-SEMARNAT-1996. Available at: <http://www.ceajalisco.gob.mx/sia/pdf/nom-001-semarnat.pdf> [Accessed May 20, 2014].
- SEMARNAT, (La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 1996b. NOM-002-SEMARNAT -1996.
- SEMARNAT, (La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 1997. NOM-003-SEMARNAT -1997. Available at: <http://www.sedema.df.gob.mx/sedema/images/archivos/sedema/leyes-reglamentos/normas/federales/NOM-003-SEMARNAT-1997.pdf> [Accessed May 20, 2014].
- Sharma, S.K. & Sanghi, R., 2012. *Advances in water treatment and pollution prevention* Primera Ed., Springer Science & Business Media.
- da Silva, A.J.C. et al., 2013. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. *Chemical Engineering Journal*, 233, pp.47–55.
- Sirés, I. et al., 2008. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613(2), pp.151–159.
- Spiller, H. a. et al., 2003. Skin breakdown and blisters from senna-containing laxatives in young children. *Annals of Pharmacotherapy*, 37(5), pp.636–639.

- Suzuki, H., Araki, S. & Yamamoto, H., 2015. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering*, 7, pp.54–60. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714415300015>.
- Thiam, A. et al., 2015. Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY*, 140, pp.43–52. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.012>.
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V. & Prakash Maran, J., 2015. Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction. *Renewable Energy*, 80, pp.101–108. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148115000488>.
- Tisa, F., Abdul Raman, A.A. & Wan Daud, W.M.A., 2014. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: a review. *Journal of environmental management*, 146, pp.260–75. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479714003818>.
- Vakil, K. a. et al., 2014. Characterization of greywater in an Indian middle-class household and investigation of physicochemical treatment using electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 130, pp.160–166. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.018>.
- Vallejo, M. et al., 2015. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. *Chemosphere*, 118, pp.44–56. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653514007231>.
- Yan, L. et al., 2014. Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination*, 341(1), pp.87–93.
- Zhang, C. et al., 2013. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*, 228, pp.455–467. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.033>.
- Zhou, C. et al., 2015. Elemental mercury (Hg⁰) removal from containing SO₂/NO flue gas by magnetically separable Fe_{2.45}Ti_{0.55}O₄/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 273, pp.381–389. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715004325>.
- Zhou, Y. et al., 2016. Dissolved organic matter fluorescence at wavelength 275/342 nm as a key indicator for detection of point-source contamination in a large Chinese drinking water lake. *Chemosphere*, 144, pp.503–509.
- Zodi, S. et al., 2010. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination*, 261(1–2), pp.186–190. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.024>.

ANEXOS

1.- Listado de productos académicos obtenidos

Artículo aceptado	<p>"A comparative electrochemical - ozone treatment for removal of phenolphthalein" by Violeta García-Orozco, Carlos Barrera, Gabriela Roa and Ivonne Linares</p> <p>Journal of Chemistry</p> <p>Editorial Hindawi,</p> <p>Factor de impacto de 0.996</p> <p>Los artículos de la Revista de Química se incluyen en el Journal Citation Reports</p> <p>El manuscrito número 8105128.</p>
Congresos	<p>XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 8th Meeting of the Mexican section of the Electrochemical Society. Boca del Rio Veracruz. 7 junio 2015. Cartel</p> <p>XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. Monterrey, Nuevo León del 30 de mayo al 3 de junio de 2016. Cartel</p>
Simposio	<p>Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM participación en el 2015. Toluca, Estado de México a 22 de enero del 2016. Cartel.</p>
Cursos	<p>Electrocatalisis para tratamiento de aguas: Fundamentos, aplicaciones y direcciones futuras. Que se llevó a cabo en el CCIQS UAEM-UNAM, con una duración de 20 horas, que se llevó acabo del 12 al 14 de enero de 2015</p> <p>8° Taller de Introducción a las Técnicas Analíticas y Herramientas Computacionales aplicadas a la Química. El cual se llevó a cabo en el CCIQS del 27 de junio al 6 de julio.</p> <p>Taller de Construcción de Paneles Solares, el cual fue impartido en la ciudad de México, del 24 al 26 de junio del 2016, con una duración de 20 horas dirigido por Ing. Gerardo Cruz Peralta</p>

	Energía Solar Fotovoltaica (Sistemas Autónomos), el cual fue impartido en Puebla de Zaragoza, del 29 al 31 de julio del 2016, con una duración de 20 horas dirigido por Ing. Gerardo Cruz Peralta
	Sistemas Fotovoltaicos Interconectados a la Red, el cual fue impartido en la ciudad de México, del 26 al 28 de agosto del 2016, con una duración de 20 horas dirigido por Ing. Max Alvarado Contreras
Memorias en extenso	XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexica de Electroquímica y el 8th Meeting of the Electroquimical Section of the Electrochemical Society. Boca del Rio Veracruz el 7 junio 2015 En el área de electroquímica ambiental con el nombre de Tratamiento sinérgico electroquímico-ozono de residuos de laboratorio que contienen fenolftaleína
	XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. Monterrey, Nuevo León del 30 de mayo al 3 de junio de 2016. En el área de electroquímica ambiental con el nombre de Tratamiento electroperoxonación en la degradación de fenolftaleína

2.- Constancias de los productos obtenidos

Sociedad Mexicana
de Electroquímica



Universidad Veracruzana

La Sociedad Mexicana de Electroquímica A. C.
otorga la presente:

CONSTANCIA

a

**V. M. García Orozco, C. E. Barrera Díaz, G. Roa Morales, I. Linares
Hernández**

Por su participación en el XXX Congreso Nacional de la
Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 8th Meeting of
the Mexican Section of the Electrochemical Society con el
trabajo titulado:

**Tratamiento sinérgico electroquímico- ozono de residuos de laboratorio
que contienen fenoltaleína.**



Dr. Facundo Almerava Calderón
Presidente
Sociedad Mexicana de Electroquímica



Dr. Ricardo Orozco Cruz
Presidente
Comité Organizador



Boca del Río, Ver., 7 de junio de 2015



CONACYT



La Sociedad Mexicana de Electroquímica



Otorga el presente

Reconocimiento

a

V. M. García Orozco, C. E. Barrera Díaz, G. Roa Morales, I. Linares Hernández

Por su participación en el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society con el trabajo titulado:

Tratamiento electroperoxonación en la degradación de fenoltaleína.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Presidente
Sociedad Mexicana de Electroquímica
2015 - 2017

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
Presidente
Comité Organizador
UANL

Monterrey, Nuevo León
Mayo 30 a Junio 03 de 2016



FIME
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA
AERONÁUTICA | UANL
FIME



El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM



Otorga la presente constancia a:

*Violeta Maricruz Garcia Orozco, Carlos Eduardo Barrera Díaz, Gabriela Roa
Morales, Ivonne Linares Hernández*

Por su participación en el Simposio Interno 2015 con el cartel:

**“TRATAMIENTO SINÉRGICO ELECTROQUÍMICO-OZONO DE RESIDUOS DE LABORATORIO QUE CONTIENEN
FENOLFTALEÍNA”**

que se llevó a cabo el día 22 de enero de 2016

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe



U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
CENTRO CONJUNTO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE

Coordinador de Centro Conjunto de Investigación en Química

Sustentable
UAEM-UNAM

Toluca, Estado de México a 22 de enero de 2016.



El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM



Otorga la presente constancia a:

Violeta Maricruz García Orozco

Por su participación en el curso:

“Electrocatalisis para tratamiento de aguas: Fundamentos, aplicaciones y direcciones futuras”

que se llevó a cabo del 12 al 14 de Enero de 2015, con una duración de 20 horas

Dr. Víctor Varela Guerrero

Coordinador de Centro Conjunto de
Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM



U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
CENTRO CONJUNTO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE

Toluca, Estado de México a 14 de enero de 2015.



El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
CCIQS UAEM-UNAM

Entorga la presente

CONSTANCIA

A

Violeta Maricruz García Orozco

Por asistir al

“8° Taller de Introducción a las Técnicas Analíticas y Herramientas Computacionales aplicadas a la Química”

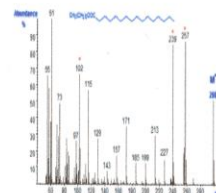
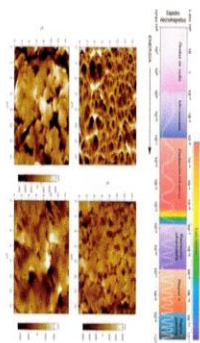
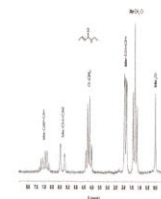
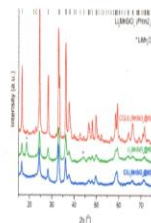
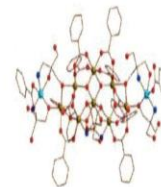
Realizado del 27 de Junio al 6 de Julio de 2016, en las instalaciones del CCIQS UAEM-UNAM, con 60 horas de duración del curso

Toluca, Estado de México, a 6 de Julio de 2016

Dr. Carlos E. Barrera Díaz
Director
Facultad de Química, UAEM

Dr. Bernardo A. Frontana Uribe
Coordinador
CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
CCIQS UAEM-UNAM SUSTENTABLE

Dr. Jorge Peón Peralta
Director
Instituto de Química, UNAM





Centro de Capacitación Eléctrica
y Energías Alternas

¡Capacitación para el futuro!

OTORGA LA PRESENTE CONSTANCIA A:

VIOLETA MARICRUZ GARCÍA OROZCO

POR HABER CONCLUIDO SATISFACTORIAMENTE EL CURSO DE:



**TALLER DE CONSTRUCCIÓN
DE PANELES SOLARES**

CUBRIENDO UN TOTAL DE 20 HORAS
CCEEA LATINOAMERICA
CLAVE STPS SABA-850124-GSO-0013
No. DE REGISTRO CNEC: 402-83



ING. GERARDO CRUZ PERALTA
INSTRUCTOR

cceeaa DANIEL GUERRERO ROJAS
Centro de Capacitación Eléctrica y Energías Alternas
DIRECTOR GENERAL
CCEEA LATINOAMERICA

AMERICAN RENEWABLES INSTITUTE SA DE CV

RFC: AR11602027AS

NEPTUNO NUM.101-C, COL. LOMAS DE LAS
AZUCENAS, PARAJE DE BARRIO DE SAN JUAN, CIUDAD DE MEXICO

Puebla de Zaragoza, Puebla, a 31 de julio de 2016



¡Capacitación para el futuro!

OTORGA LA PRESENTE CONSTANCIA A:

VIOLETA MARICRUZ GARCIA OROZCO

POR HABER CONCLUIDO SATISFACTORIAMENTE EL CURSO DE:

 **ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA
(SISTEMAS AUTÓNOMOS)**


CUBRIENDO UN TOTAL DE 20 HORAS
CCEEA LATINOAMERICA
CLAVE STPS SABA-850124-GS0-0013
No. DE REGISTRO CNEC: 402-83




ING. GERARDO CRUZ PERALTA
INSTRUCTOR



Centro de Capacitación Eléctrica
y Energías Alternas
AMERICAN RENEWABLES INSTITUTE SA DE CV
EPC: AM1603027AS
NEPTUNO NUM.101-C, COL. LOMAS DE LAS
AZUCENAS, OAXACA DE JUÁREZ CP. 68041
TELÉFONO: 01 (951) 265 61 64


LIC. DANIEL GUERRERO ROJAS
DIRECTOR GENERAL
CCEEA LATINOAMERICA



Centro de Capacitación Eléctrica
y Energías Alternas

¡Capacitación para el futuro!

OTORGA LA PRESENTE CONSTANCIA A:

VIOLETA MARICRUZ GARCIA OROZCO

POR HABER CONCLUIDO SATISFACTORIAMENTE EL CURSO DE:



**SISTEMAS FOTOVOLTAICOS
INTERCONECTADOS A LA RED**

CUBRIENDO UN TOTAL DE 20 HORAS
CCEEA LATINOAMERICA
CLAVE STPS SABA-850124-GS0-0013
No. DE REGISTRO CNEC: 402-83



Centro de Capacitación Eléctrica
y Energías Alternas

AMERICAN RENEWABLES INSTITUTE SA DE CV
RFC: ARI1603027A5
NEPTUNO NUM.101-C, COL. LOMAS DE LAS
AZUCENAS, OAXACA DE JUÁREZ CP. 68040
TELÉFONO: 01 (951) 205 63 68

Mm
ING. MAX ALVARADO CONTRERAS

INSTRUCTOR