



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

DIRECCIÓN DE POSTGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**DESARROLLO DE ELECTRODOS PARA LA  
VALORIZACIÓN DE LIXIVIADO DE VERTEDERO  
MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN**

Tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

POR: JAVIER JAHIR NÚÑEZ GUTIÉRREZ

Profesor Guía: Dr. Claudia A. Carrasco C.

Departamento de Ingeniería de Materiales

Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Enero 2024

CONCEPCIÓN, CHILE

© 2023, JAVIER JAHIR NÚÑEZ GUTIÉRREZ. Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quisiera dedicar y agradecer esta investigación a mi familia, especialmente a mis padres, hermanos, tíos, gracias a cada miembro por el apoyo incondicional en los momentos más difíciles.

Agradezco al Centro de Investigación en Energía Solar (SERC) Chile por el proyecto FONDAP/1522A0006 por el desarrollo de este proyecto. Así también, ANID por el financiamiento de mis estudios en el programa (ANID por beca de Doctorado nacional 21191810).

Agradezco a la profesora Claudia Carrasco, por haber confiado en mi trabajo, y por el apoyo incondicional entregado durante el desarrollo de la tesis.

Quiero dar gracias a la profesora María Cristina Yeber por siempre disponer de su gentil tiempo en apoyar el proyecto de tesis como las investigaciones en conjunto realizadas.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todos aquellos que han sido parte fundamental de mi trayectoria durante el programa de doctorado. A mis amigos de la vida y de la universidad, así como a mis compañeros de laboratorio, les agradezco por compartir momentos inolvidables y por su inestimable apoyo.

También agradezco al personal de laboratorio, en especial al Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad, especialmente al Laboratorio Químico GEA por su constante compromiso con mi trabajo.

# Tabla de contenido

<i>Capítulo 1</i> .....	11
<i>Introducción</i> .....	11
1.1 Hipótesis .....	16
1.2 Objetivo general.....	16
1.3 Objetivos específicos .....	16
<i>Capítulo 2</i> .....	17
<i>Modelo predictivo</i> .....	17
2.1 Información preliminar .....	19
2.2 Antecedentes recopilados.....	21
2.3 Análisis de variables no numéricas .....	24
2.4 Análisis de variables numéricas.....	28
2.5 Validación experimental del modelo predictivo .....	37
2.5 Conclusiones capítulo 2 .....	44
<i>Capítulo 3</i> .....	45
<i>Desarrollo de ánodos Al-Mg</i> .....	45
3.1 Diseño, producción y caracterización de ánodos Al-Mg.....	47
3.2 Tratamiento de lixiviados de vertedero .....	52
3.2.1 Concentración de magnesio en solución.....	57
3.2.2 Remoción demanda química de oxígeno.....	61
3.2.3 Determinación de parámetros operacionales para valorización del lixiviado ....	66
3.2.4 Caracterización de los electrodos.....	75

3.2.5 Caracterización de los lodos.....	79
3.3 Conclusiones capítulo 3 .....	85
<i>Capítulo 4</i> .....	87
<i>Reúso sostenible</i> .....	87
4.1 Regulaciones internacionales y nacionales.....	89
4.2 Ensayos fitotoxicológicos y crecimiento vegetal.....	92
4.3 Conclusiones capítulo 4 .....	100
<i>Capítulo 5</i> .....	101
<i>Conclusiones generales</i> .....	101
5.1 Conclusiones.....	102
5.2 Sugerencias.....	103
<i>Capítulo 6</i> .....	105
<i>Resultados de producción</i> .....	105
6.1 Resultados de producción.....	106
<i>Capítulo 7</i> .....	109
<i>Anexos</i> .....	109
7.1 Anexos análisis EDS.....	110
<i>Capítulo 8</i> .....	115
<i>Referencias</i> .....	115
8.1 Referencias .....	116

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Observación disponible de cada variable registrada, categórica, numérica y variables respuesta, basadas en las investigaciones asociadas al tratamiento de lixiviado de vertedero mediante EC. ....	22
Tabla 2. Resumen estadístico de los puntos de eliminación de DQO utilizados en los análisis, separados por material de ánodo. ....	25
Tabla 3. Resumen estadístico de las variables operacionales para la totalidad de experimentos de EC sobre la eliminación de DQO, separados según el material de ánodo usado: aluminio y hierro. ....	26
Tabla 4. Correlación de Pearson entre la remoción de DQO y las variables operacionales numéricas analizadas para ánodos de aluminio y hierro. ....	32
Tabla 5. Resumen estadístico de las variables operacionales para la totalidad de experimentos de EC sobre la eliminación de DQO, separados según el material de ánodo usado: aluminio y hierro. ....	41
Tabla 6. Condiciones operacionales (tiempo y densidad de corriente), consumo de energía y remoción de DQO de diferentes fuentes de investigación. ....	43
Tabla 7. Nomenclatura y composición química del aluminio puro y de las aleaciones Aluminio-Magnesio. ....	48
Tabla 8. Parámetros iniciales de las aguas de lixiviado de vertedero previamente tratadas mediante procesos biológicos. ....	53
Tabla 9. Nivel de codificado y variables independientes del modelo. ....	54
Tabla 10. Matriz experimental para el tratamiento de lixiviado de vertedero entregada por el software MODDE 7.0 utilizando un diseño Box-Behnken, en donde, cada ensayo se realizó con sus respectivos electrodos sintetizados, 94Al-6Mg, 91Al-9Mg, 88Al-12Mg. ....	56
Tabla 11. Materiales anódicos y condiciones de trabajo para el sistema de EC. ....	66
Tabla 12. Comparación de los niveles permitidos de metales en el agua de riego de acuerdo con la normativa de tres países. Se incluyen valores iniciales del lixiviado y del agua tratada. ....	90
Tabla 13. Promedio de la longitud de la raíz del brote de cada semilla utilizada en los diferentes ensayos, a partir de los datos se calcula índice GRR y GRS respectivamente. ....	94
Tabla 14. Composición química semi-cuantitativa mediante EDS de los lodos generados en el sistema de EC, utilizando pH 4.5 y 10 min para los diferentes ánodos. ....	114
Tabla 15. Composición química semi-cuantitativa mediante EDS de los lodos generados en el sistema de EC, utilizando pH 5.0 y 15 min para los diferentes ánodos. ....	114

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Mecanismos de desestabilización de las partículas coloidales mediante el sistema de EC. ....	19
Fig. 2. Interacciones ocurridas durante el tratamiento de EC. ....	20
Fig. 3. Gráfico de Caja y Bigotes dual, que ilustra las distribuciones de las muestras de remoción de DQO obtenidas con aluminio y hierro como materiales anódicos. ....	25
Fig. 4. Modelo predictivo de eliminación de DQO (%) en función del factor J para datos obtenidos con ánodos de aluminio a) y ánodos de hierro b). ....	37
Fig. 5. Esquema del proceso EC. 1: solución de lixiviado de relleno sanitario, 2: agitador magnético de barra, 3: agitador magnético digital y 4: material anódico. ....	38
Fig. 6. Diagrama de fases binario aluminio-magnesio, modificado [108]. ....	47
Fig. 7. Metalografías para las aleaciones de aluminio-magnesio posterior al tratamiento térmico atacadas con ácido fluorhídrico al 3%. a) Micrografía 94Al-6Mg, b) Micrografía 91Al-9Mg, c) Micrografía 88Al-12Mg. ....	50
Fig. 8. Imágenes MEB y distribución de elementos para cada material anódico. a) 94Al-6Mg, b) 91Al-9Mg, c) 88Al-12Mg. ....	51
Fig. 9. Difractogramas para las diferentes muestras; aluminio, 94Al-6Mg, 91Al-9Mg y 88Al-12Mg. ....	52
Fig. 10. Superficies respuesta para concentración de magnesio posterior al tratamiento en función del pH, tiempo y densidad de corriente para los diferentes ánodos utilizados. ....	58
Fig. 11. Superficies de respuesta para la eliminación de DQO en función del pH, tiempo y densidad de corriente para los diferentes ánodos utilizados. ....	62
Fig. 12. Gráfico de barras que muestran el porcentaje de disminución del SP en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo. ....	68
Fig. 13. Gráfico de barras que muestran el porcentaje de remoción de la turbidez en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo. ....	69
Fig. 14. Gráfico de barras que muestran el porcentaje de remoción del color en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo. ....	71
Fig. 15. Gráficos de columnas de barra que muestran la concentración de aluminio en la solución final en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo. ....	73
Fig. 16. Gráficos radiales que comparan la eficiencia de los diferentes materiales anódicos sobre la disminución de DQO, color, SP, pH, turbidez y concentración de aluminio. ....	75

Fig. 17. Imágenes MEB (electrones retrodispersados) de los diferentes materiales anódicos utilizados a distintas condiciones de trabajo.....	78
Fig. 18. Gráfico de barras que muestran la pérdida de masa de los diferentes materiales anódicos utilizados.....	79
Fig. 19. Imágenes MEB (electrones retrodispersados) de los lodos generados con los distintos materiales anódicos utilizados a diferentes condiciones de trabajo. ....	81
Fig. 20. Gráfico de barras que muestran la concentración de lodo generado para cada material anódico. ....	82
Fig. 21. Gráfico de barras que representan el porcentaje en peso de carbono, aluminio y magnesio en el lodo para los diferentes materiales anódicos, basados en el análisis de EDS. ....	83
Fig. 22. Montaje de las semillas de lechuga en placas Petri con diferentes soluciones. a) Agua potable como referencia. b) Agua tratada. c) Agua de lixiviado de vertedero.....	93
Fig. 23. Gráfico de barras que indican el índice de germinación de las semillas al utilizar agua potable como referencia, lixiviado de vertedero y agua tratada. ....	95
Fig. 24. Evolución del crecimiento de las plántulas por periodo de 21 días. a) y c) Distribución semillas, b) y e) Germinación, c) y f) crecimiento. ....	97
Fig. 25. Extracción de las plántulas del almácigo posterior al periodo de 21 días de crecimiento. a) plántulas regadas con agua potable, b) plántulas regadas con agua tratada.....	98
Fig. 26. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo Aluminio en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis. ....	110
Fig. 27. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo Aluminio en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis. ....	110
Fig. 28. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 94Al-6Mg en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis. ....	111
Fig. 29. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 94Al-6Mg en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis. ....	111
Fig. 30. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 91Al-9Mg en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis. ....	112
Fig. 31. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 91Al-9Mg en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis. ....	112
Fig. 32. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 88Al-9Mg en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis. ....	113
Fig. 33. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 88Al-9Mg en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis. ....	113



## RESUMEN

Chile enfrenta una creciente crisis hídrica, catalogada de "estrés hídrico alto" según el informe de 2019 del World Resources Institute del Pacto Mundial de las Naciones Unidas. Esta situación se caracteriza por la demanda de agua que supera la disponibilidad de fuentes de agua dulce en el país. El sector agrícola es el principal consumidor, utilizando cerca del 73% del recurso hídrico disponible.

La reutilización de aguas residuales emerge como una solución clave para atenuar esta escasez hídrica. Entre las fuentes de agua susceptibles de reutilización se encuentran los lixiviados de vertedero, los cuales comúnmente son sometidos a tratamientos biológicos y químicos en secuencias que pueden extenderse por más de 60 días. El principal desafío para esta reutilización es contar con un tratamiento que permita alcanzar los estándares requeridos por la normativa correspondiente; en particular, el sodio porcentual definido como  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{K})$ .

Para abordar el tratamiento de estas aguas, la electrocoagulación se destaca como una alternativa ecológica, versátil y eficiente. Dentro de sus ventajas destaca que no requiere agentes tóxicos para su operación y la baja generación de lodos posterior al tratamiento. Mediante el uso de los ánodos convencionales de aluminio o hierro, es posible remover muchos de los contaminantes de los lixiviados de vertedero, sin embargo, no se logra disminuir el sodio porcentual. Así, el objetivo de esta tesis doctoral es diseñar, producir y testear materiales que sirvan como ánodos para ser utilizados en el tratamiento de lixiviados de vertederos mediante electrocoagulación, de manera que el agua tratada cumpla con las condiciones de calidad para ser utilizadas como agua de riego en agricultura.

El trabajo realizado constó de tres etapas; la primera se focalizó en el desarrollo de un modelo predictivo que introduce un nuevo factor denominado J. Este factor, que relaciona la masa de coagulantes generados durante la electrocoagulación con la cantidad de contaminantes a remover, permitió obtener modelos que predicen la remoción de la demanda química de oxígeno. Los coeficientes de determinación,

$R^2$ , para dichos modelos fueron de 0,96 y 0,94 utilizando ánodos de aluminio y hierro, respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los modelos, se diseñaron, produjeron y probaron materiales anódicos de aluminio-magnesio, con composiciones de magnesio entre el 6% y el 12%. Los resultados revelaron que la aleación de 88Al-12Mg logró una remoción del 52,9% para la DQO, 98,1% en turbidez, 97,9% en color, dejando el agua tratada con un porcentaje de sodio porcentual por debajo del 35% establecido como máximo permitido por la norma, y una concentración de aluminio de 0,008 mg/L. Estos resultados se alcanzaron con un tiempo de tratamiento de solo 15 min y un consumo energético considerablemente menor a los reportados en la literatura.

Finalmente, se abordó el reusó sostenible evaluando la calidad del agua tratada mediante la comparación con normativas nacionales e internacionales. Se llevaron a cabo bioensayos para evaluar la toxicidad del agua tratada, demostrándose que con ella se alcanzó un índice de germinación de semillas de *Lactuca sativa* del 83,2%, y que el crecimiento de estas plántulas se observó levemente afectado, presumiblemente debido a la alta conductividad eléctrica del lixiviado tratado. El enfoque integral de esta tesis de doctorado ha permitido no solo la obtención de un material que permite un tratamiento altamente eficaz de los lixiviados de vertedero, sino también una evaluación exhaustiva de la idoneidad del agua tratada para su reutilización.

# ***Capítulo 1***

## ***Introducción***

Los rellenos sanitarios se han considerado una solución común para la disposición de desechos generados por la actividad humana, ya que representan un enfoque relativamente simple y económico [1]. Sin embargo, según el informe "What a Waste 2.0" del Banco Mundial, se prevé que la generación y la disposición de residuos sólidos (RS) a nivel mundial se duplicarán en los próximos 30 años [2]. Chile no está exento de esta tendencia, ya que la última Evaluación de Desempeño Ambiental realizada por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) coloca a Chile como el segundo país, de los 36 miembros de la OCDE, que más desechos deposita en rellenos sanitarios, absorbiendo más del 96% de estos residuos, en donde se incluyen residuos producidos por los hogares, así como los residuos similares recolectados por los municipios [3].

Es evidente que el crecimiento constante de la industria y la población a nivel nacional ha llevado a un aumento en la generación de RS. Esto, a su vez, ha dado lugar a problemas como malos olores, emisiones de gases de efecto invernadero, propagación de enfermedades y, lo que es aún más preocupante, la contaminación de suelos y aguas subterráneas. Esta contaminación se debe a los líquidos que percolan a través de los residuos sólidos, conocidos comúnmente como lixiviados de rellenos sanitarios [4].

En los últimos años, ha surgido con fuerza la preocupante crisis hídrica que afecta al mundo. La escasez de recursos hídricos es un problema que se vuelve cada vez más crítico, especialmente si se considera que para el año 2050 se espera que la demanda de agua aumente en un 30% con respecto a los niveles actuales [5]. En el caso de Chile, según la Política Nacional para los Recursos Hídricos de 2015, el país ya enfrenta un déficit de agua de 82,6 m<sup>3</sup>/s, y se proyecta que este déficit aumente a 149 m<sup>3</sup>/s para el año 2030 [6]. En un contexto donde la cantidad de lixiviados de vertedero sanitario generados sigue en aumento y la escasez de agua se convierte en una necesidad apremiante, es esencial buscar soluciones ecológicas y eficientes para abordar estos problemas. En este sentido, la valorización de los lixiviados de vertedero sanitario se presenta como una estrategia fundamental para

garantizar la seguridad de los recursos hídricos y proporcionar una fuente valiosa de agua para respaldar los procesos productivos del país.

En la actualidad, el tratamiento de los lixiviados de rellenos sanitarios se realiza a través de sistemas híbridos que incorporan etapas biológicas, de aireación y fisicoquímicas. Los métodos biológicos han demostrado su eficacia en el tratamiento de lixiviados de vertederos jóvenes [7]. En esta fase, el lixiviado tiene un elevado número de compuestos biodegradables que son fácilmente eliminados por estos sistemas, que incluyen biorreactores dinámicos de membrana [8], procesos de fangos activados [9] y sistemas de lagunas de aireación [10, 11]. Sin embargo, la calidad del lixiviado cambia a medida que envejece, y esto conduce a una disminución significativa en el índice de biodegradabilidad debido a la presencia de contaminantes biorefractarios y tóxicos difíciles de degradar, lo que reduce la eficacia de los tratamientos biológicos [12].

Para eliminar las especies más resistentes a la degradación, se recurre a procesos fisicoquímicos, y uno de los métodos destacados es la coagulación química (CQ) [13, 14]. La CQ implica el uso de sales inorgánicas para formar hidróxidos metálicos que desestabilizan y eliminan los contaminantes presentes en los lixiviados [15, 16]. A pesar de su eficacia en la remoción de contaminantes, la CQ se enfrenta a limitaciones relacionadas con el alto consumo de reactivos químicos y la generación de grandes cantidades de lodos como subproducto no deseado [17]. Si bien en el pasado se ha recurrido a métodos combinados que involucran tratamientos biológicos y fisicoquímicos, estos procedimientos, cumplen con las regulaciones actuales de descarga en el sistema de alcantarillado (según el Decreto Supremo 601, DS601), no han logrado aportar un valor adicional al líquido residual generado.

Por tanto, se evidencia la necesidad de un enfoque de tratamiento que sea capaz de eliminar una mayor cantidad de contaminantes de manera eficiente, al tiempo que sea amigable con el ambiente, reduzca los costos asociados y permita agregar valor al residuo líquido procedente de los rellenos sanitarios. En este contexto, la

electrocoagulación [18-24] se destaca como una alternativa idónea para abordar estos desafíos y superar las limitaciones presentes en los métodos convencionales. El sistema de electrocoagulación demuestra una eficacia destacada en la eliminación de la mayoría de los contaminantes presentes en los lixiviados de rellenos sanitarios, como la demanda química de oxígeno (DQO), el color, la turbidez, especies inorgánicas y metales pesados, entre otros [25-28]. Esto hace que la aplicación de esta tecnología sea una solución prometedora para lograr la reutilización directa de los recursos generados en los vertederos sanitarios.

Un uso atractivo para el lixiviado de vertedero tratado es su uso agrícola, sin embargo, el principal problema para esto es, además del tiempo de tratamiento, el alto contenido de sodio porcentual (SP) después de ser sometido a los tratamientos convencionales. Este indicador, definido como  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{K})$ , afecta directamente el crecimiento y rendimiento de los cultivos. Un alto contenido de sodio en el suelo, es decir, un aumento de la sodicidad provoca un deterioro en sus propiedades hidráulicas, tales como velocidad del flujo y control de la retención del agua, lo que afecta la absorción de agua y crecimiento de la siembra [29, 30].

Reducir los niveles de sodio resulta ser un proceso costoso y complejo, ya que su disminución mediante procesos electroquímicos implica reducirlo en el cátodo. La estrategia para afrontar el problema se centra en incrementar el denominador (ecuación que describe al SP) en lugar de abordar directamente su reducción. Sin embargo, el uso del calcio no es viable, ya que tiende a precipitar rápidamente, mientras que el exceso de potasio en las plantas podría provocar un aumento en la tasa de evapotranspiración, lo cual podría desencadenar sequía del suelo. En consecuencia, el magnesio surge como la opción ideal, habiendo sido previamente empleado como ánodo en los procesos de EC. No obstante, se presenta un desafío, ya que la generación de hidróxidos metálicos ocurre a pH cercanos a 9,5, lo cual plantea un problema, dado que las normativas establecen un valor máximo de pH de 9,0 para agua destinada a riego de acuerdo con Norma Chilena NCh 1333.

En consecuencia, en base a lo expuesto el enfoque de esta tesis se centra en el desarrollo de un material compuesto a base de aluminio-magnesio destinado a servir como ánodo en el proceso de electrocoagulación de lixiviados de rellenos sanitarios, tal que permita la remoción de contaminantes e indicadores de respuestas más estudiados, tales como, la DQO, turbidez, color, sodio porcentual. Además, se llevará a cabo un análisis detallado de la concentración de metales presentes tanto antes como después del tratamiento. El propósito de este proyecto es contribuir a las actuales exigencias ambientales del país, mediante la valorización de los lixiviados. Se busca cumplir con las normativas establecidas, permitiendo así que estos lixiviados tratados puedan utilizarse como fuente de riego, promoviendo de esta manera prácticas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

## **1.1 Hipótesis**

Para el desarrollo de esta tesis de doctorado se propone trabajar con aguas de lixiviados de rellenos sanitarios, particularmente provenientes del Centro de Manejo de Residuos de Concepción S.A (CEMARC), tal que mediante la utilización de la tecnología propuesta se permita su valorización. Por consiguiente, se postula la hipótesis de que la utilización de un material apropiado como ánodo en el tratamiento de lixiviados de vertedero a través del proceso de electrocoagulación permitirá que el agua tratada alcance los niveles de contaminantes requeridos para ser utilizada en riego agrícola de acuerdo con los estándares entregados por la Norma Chilena NCh 1333.

## **1.2 Objetivo general**

Desarrollar material para ser utilizado como ánodos en el tratamiento de EC de lixiviados de rellenos sanitarios, que permita la remoción de contaminantes y el agua tratada cumpla con los estándares establecidos en la norma Chilena NCh 1333, para ser utilizada como agua de riego.

## **1.3 Objetivos específicos**

- 1.- Desarrollar un modelo predictivo que permita identificar las condiciones más favorables, desde el punto de la eficacia, para el tratamiento de lixiviado de vertedero mediante EC.
- 2.- Diseñar un material que, al ser utilizado como ánodo, permita que los lixiviados tratados sean utilizados en riego agrícola cumpliendo con la normativa vigente.
- 3.- Validar mediante pruebas de laboratorio que los lixiviados tratados son aptos el crecimiento de cultivos.



# ***Capítulo 2***

## ***Modelo predictivo***

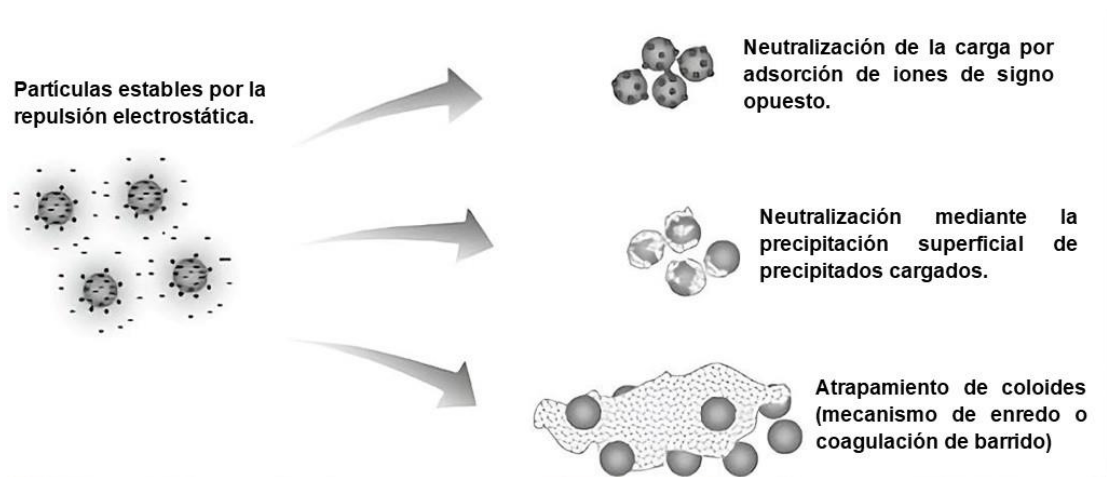
Los lixiviados de vertedero se caracterizan por presentar una alta concentración de contaminantes, que incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos, sólidos en suspensión, especies nitrogenadas, metales pesados, microorganismos y un elevado contenido de sodio porcentual (SP), entre otros [31, 32]. Estos líquidos peligrosos se dividen en tres categorías según su edad: jóvenes, intermedios y maduros [33]. A medida que aumenta su tiempo de exposición, varían indicadores como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda biológica de oxígeno ( $DBO_5$ ), la biodegradabilidad y el pH [34, 35]. En los lixiviados maduros, las concentraciones de DQO son altas y perjudiciales para el medio receptor, por lo que la disminución de este parámetro se considera crucial para analizar tanto la eficiencia del tratamiento como el impacto ambiental de las aguas residuales [36].

En los últimos años, ha aumentado la cantidad de artículos científicos sobre el tratamiento de lixiviados mediante EC. Es crucial comprender y estimar los rangos de valores de las condiciones operativas del sistema, ya que la mayoría de las investigaciones se ha enfocado en demostrar la eficacia en la remoción de contaminantes con diferentes valores, por ejemplo, se ha utilizado la densidad de corriente entre  $5 \text{ mA/cm}^2$  a  $35 \text{ mA/cm}^2$ , tiempos de electrólisis de 20 min a 240 min [25, 26, 37-39]. A pesar de resultados favorables, es necesario continuar estudiando el efecto de los parámetros operacionales debido a las amplias diferencias en los rangos utilizados, lo que podría ocasionar aumentos económicos y energéticos del sistema. Contribuir a una mayor claridad sobre los rangos de trabajo más favorables e influyentes para la remoción de DQO sigue siendo de interés.

Consiguientemente, este capítulo tiene como objetivo contribuir con los parámetros más influyentes, donde cada uno de ellos se ha considerado de forma independiente en la remoción de DQO. Se realiza un análisis de los datos recopilados durante décadas sobre la eliminación de DQO. A partir de este análisis, se desarrolla y valida un modelo predictivo que incorpora la concentración inicial de DQO y los parámetros operacionales críticos. Este modelo proporciona orientación sobre las condiciones más favorables para eliminar la DQO en el tratamiento de lixiviados de vertedero mediante EC, cerrando la brecha en la investigación existente.

## 2.1 Información preliminar

La EC es una tecnología ampliamente utilizada para el tratamiento de diversas aguas residuales, ya que combina los principios de la CQ, la floculación y la electroquímica, lo que resulta en una mayor eficiencia en la eliminación de contaminantes. La teoría subyacente en la EC y la CQ es fundamentalmente similar; ambas técnicas logran la eliminación de contaminantes al desestabilizar y neutralizar las fuerzas repulsivas que mantienen suspendidos a los contaminantes [40], como se observa en la Fig.1, gracias a la interacción con los hidróxidos metálicos generados en la solución. Posteriormente, los hidróxidos metálicos conteniendo los contaminantes se aglomeran y pueden separarse de la fase acuosa [41]. La distinción principal radica en que, en la EC, el coagulante se forma *in situ* mediante la reacción de oxidación del metal presente en el ánodo de sacrificio cuando se aplica una corriente eléctrica en un sistema electroquímico [42], mientras que en el proceso de CQ se añaden sales inorgánicas para que reaccionen con el agua y generen los hidróxidos [43].



**Fig. 1. Mecanismos de desestabilización de las partículas coloidales mediante el sistema de EC.**

El proceso de EC involucra diversas etapas, que pueden ocurrir simultáneamente [44-46]; generación de cationes metálicos a través de la disolución del ánodo, (ii) producción de iones hidróxidos debido a la reducción del oxígeno del agua en el

cátodo, (iii) interacción de los cationes y los hidróxidos para formar los hidróxidos metálicos, (iv) desestabilización de las cargas superficiales de los contaminantes, (v) oxidación de las especies contaminantes a través de reacciones secundarias, (vi) formación de flóculos con los contaminantes previamente desestabilizados, y (vii) eliminación de los flóculos mediante sedimentación o electroflotación, que utiliza las burbujas de H<sub>2</sub> generadas en el cátodo como medio de arrastre. En resumen, en la Fig.2, se observan las etapas que ocurren durante el sistema de EC [47].

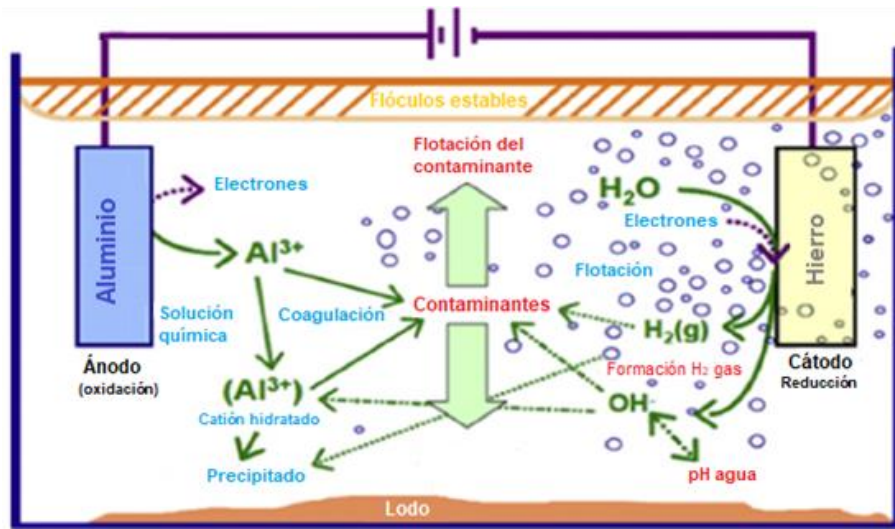
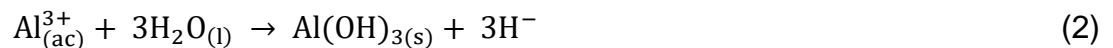


Fig. 2. Interacciones ocurridas durante el tratamiento de EC.

Para la producción de coagulantes mediante EC se utilizan mayoritariamente ánodos de aluminio o hierro. En términos generales, las reacciones químicas que se desarrollan en el proceso ocurren de la siguiente manera [45]:

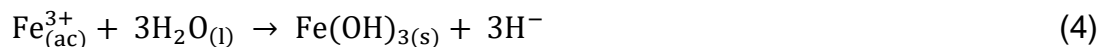
### En el ánodo

- Para el caso del aluminio



- Para el caso del hierro





### En el cátodo



Dependiendo del pH presente en el medio, se generaran diferentes especies monoméricas y/o poliméricas de hidróxidos metálicos; por ejemplo, en el caso particular de utilizar aluminio como ánodo se generan las siguientes especies:  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ , las que finalmente generan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  según las condiciones del sistema [47, 48]. En cambio, para un material anódico a base de hierro se tienen,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , así como también especies complejas férricas hidratadas con iones de hidróxidos  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ , que finalmente se transforman en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [46, 48]. La forma amorfa e insoluble de los hidróxidos  $\text{M}(\text{OH})_3$  se destaca por ser ideal para la remoción eficiente de contaminantes debido a su mayor área superficial activa. La generación de este hidróxido es altamente dependiente del pH del sistema, crucial para desestabilizar las especies contaminantes presentes [49].

## 2.2 Antecedentes recopilados

Los datos utilizados para realizar el análisis estadístico referente a la EC de lixiviados de rellenos sanitarios se recogieron de los artículos científicos publicados en las últimas décadas [23, 27, 28, 32, 50-89]. Se evaluaron las características del lixiviado, los parámetros de tratamiento y las variables respuesta en los estudios descritos. La inclusión se limitó a investigaciones sobre el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios mediante EC, ya sea como proceso único o combinado con otros tratamientos. A continuación, se muestran las variables con más información registrada (Tabla 1) en las diferentes investigaciones analizadas, representadas por la cantidad de puntos disponibles (en porcentaje respecto al total recopilado) y la cantidad de artículos desde los que se extrajeron las observaciones de cada una.

**Tabla 1. Observación disponible de cada variable registrada, categórica, numérica y variables respuesta, basadas en las investigaciones asociadas al tratamiento de lixiviado de vertedero mediante EC.**

<b>Variables de entrada y condiciones de operación</b>		<b>N° de puntos (%)</b>	<b>N° de referencias</b>
<b>Categóricas</b>	Material anódico	100,0	45
	Aluminio	51,0	32
	Hierro	50,6	29
	Acero inoxidable	2,5	2
	Magnesio	0,6	1
	Material catódico	60,3	23
<b>Numéricas</b>	Tiempo de operación	99,0	38
	pH inicial	95,2	37
	Densidad de corriente	89,4	33
	Distancia entre electrodos	87,7	34
	Área expuesta	81,4	30
	Volumen tratado	98,9	37
	Razón área/volumen	80,0	28
	Concentración inicial DQO	93,2	32
	Turbidez inicial	71,0	21
	Concentración NaCl	9,8	5
	Voltaje aplicado	9,3	7
	Número de electrodos	89,3	32
	Agitación	58,7	20
	<b>Variables de respuesta</b>		<b>N° de puntos (%)</b>
	Remoción DQO	77,1	39
	Remoción turbidez	15,7	13
	Remoción color	18,1	16
	Remoción TSS	12,2	7
	Remoción especies nitrogenadas	21,1	21
	pH final	12,5	10
	Consumo energético	13,3	13
	Conductividad final	6,0	5
	Remoción BOD	3,1	4
	Remoción TOC	7,1	6
	Remoción DOC	1,6	3

La Tabla 1 refleja que la mayoría de las investigaciones se centran en el tratamiento de EC utilizando materiales anódicos basados en aluminio o hierro. Esto se debe a que estos metales poseen una mayor valencia en comparación con otros metales empleados en EC, como magnesio, zinc o cobre [90, 91]. Esto permite una desestabilización más eficiente de las partículas con una menor concentración del coagulante. Además, el aluminio y el hierro están ampliamente disponibles en el mercado, son de bajo costo y no tóxicos [4, 47]. Por otro lado, para el caso del material catódico, generalmente se utiliza el mismo material que el ánodo [47], sin embargo, existen algunos reportes en la literatura en donde se trabaja con grafito, cobre, níquel o acero inoxidable entre otros [23, 32, 54-58].

En las investigaciones se observa una clara tendencia, donde la remoción de la DQO es el parámetro de respuesta más estudiado, seguido de la remoción de especies nitrogenadas, color y turbidez. A pesar de que las investigaciones sobre la remoción de especies nitrogenadas representan un 21,1% de la información disponible, los parámetros registrados presentaron una gran dispersión, incluyendo medidas de remoción de  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$ , nitrógeno total Kjeldahl (TKN) y nitrógeno total (TN), que no pueden ser agrupados de manera coherente desde una perspectiva teórica de comportamiento. Por lo tanto, la variable de respuesta seleccionada para la estandarización de las condiciones de trabajo del sistema electroquímico es la DQO. Además, las agencias reguladoras del agua consideran que la DQO es el parámetro más adecuado para evaluar la eficacia del tratamiento de residuos industriales líquidos (RILs) [36].

Al analizar los datos y considerando la magnitud de cada variable, se optó por investigar los parámetros más influyentes en el sistema de EC con respecto a la remoción de la DQO. La meta es abarcar la mayor variabilidad posible y comprender el proceso en su totalidad. Estos parámetros incluyen el material anódico, la densidad de corriente, el tiempo de electrólisis, el pH inicial del lixiviado, la distancia entre electrodos, la relación área de electrodo/volumen de RIL tratado y la concentración inicial de DQO.

Es importante destacar que todos los puntos de datos utilizados cuentan con información para las variables de entrada seleccionadas. Asimismo, se debe mencionar que existen otras fuentes de variabilidad que no se abordan en este análisis, como la conductividad eléctrica del lixiviado, la turbidez, concentración de NaCl, entre otros. Para caracterizar la distribución de los valores de las variables de entrada y de respuesta se calcularon medias, desviaciones estándar, rangos, curtosis y sesgo normalizados. Se normalizaron los datos de la variable respuesta excluyendo aquellos valores con curtosis y sesgo fuera del rango de -2 a 2. La elección de un método de análisis estadístico u otro fue dependiente de la información observada en la caracterización inicial de los datos. Todos los análisis se llevaron a cabo utilizando el software STATGRAPHICS Centurion XVII.

### **2.3 Análisis de variables no numéricas**

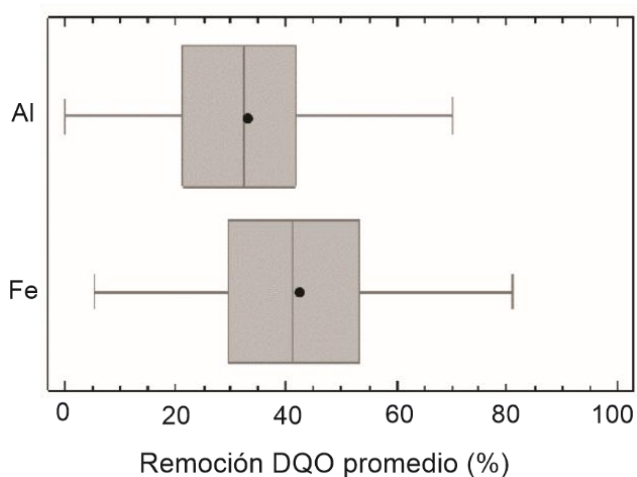
El material utilizado en el ánodo de un sistema de EC desempeña un papel fundamental al determinar las especies electrodisueltas responsables de la formación de hidróxidos metálicos [41, 47]. Estos mecanismos de acción son sensibles al pH y la densidad de corriente, lo que a su vez influye en la eficiencia del proceso. Para evaluar el efecto del material anódico en la eliminación de DQO, se analizaron un total de 519 puntos de datos, de los cuales 208 corresponden a experimentos con ánodos de aluminio y 311 a experimentos con ánodos de hierro.

Se llevó a cabo una Comparación de Muestras Independientes utilizando pruebas de hipótesis estadísticas (Prueba t, Prueba-F), lo que proporcionó un análisis detallado de las diferencias entre los dos grupos de datos, según se muestra en la Tabla 2. Los resultados revelaron que, en promedio, se logra una remoción del  $32,71\% \pm 2,09\%$  de DQO con ánodos de aluminio, mientras que con ánodos de hierro se alcanza una remoción del  $41,99\% \pm 1,89\%$ . Esto indica, en un primer análisis, un mejor rendimiento de la EC con ánodos de hierro, lo que se respalda con un intervalo de confianza del 95%, como se muestra en el gráfico de caja y bigotes de la Fig. 3.



**Tabla 2. Resumen estadístico de los puntos de eliminación de DQO utilizados en los análisis, separados por material de ánodo.**

Estadístico	DQO (Al)	DQO (Fe)
Tamaño muestral	208	311
Promedio muestral	32,71	41,99
Desviación Estándar muestral	15,30	16,90
Mínimo muestral	0,00	5,20
Máximo muestral	70,00	81,0
Sesgo Estandarizado	1,36	1,97
Curtosis Estandarizada	-1,12	-1,76



**Fig. 3. Gráfico de Caja y Bigotes dual, que ilustra las distribuciones de las muestras de remoción de DQO obtenidas con aluminio y hierro como materiales anódicos.**

En un análisis adicional, se evaluaron las condiciones experimentales que llevaron a los resultados de remoción mencionados anteriormente. Para esto, se compararon los rangos, promedios y desviaciones estándar de las variables numéricas en función del material del ánodo, considerando su posible influencia en el rendimiento de cada material y, por lo tanto, en los resultados de remoción de DQO. Los resultados de esta evaluación se presentan en la Tabla 3. Es importante destacar que se observaron desviaciones estándar significativamente altas en las variables numéricas consideradas para ambos grupos, tanto para ánodos de aluminio como para ánodos de hierro. Esta alta dispersión de datos en los experimentos informados indica una variabilidad considerable en las condiciones de operación, lo que podría

explicar la disparidad en los resultados de remoción de DQO reportados en la literatura.

**Tabla 3. Resumen estadístico de las variables operacionales para la totalidad de experimentos de EC sobre la eliminación de DQO, separados según el material de ánodo usado: aluminio y hierro.**

	Ánodo	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (min)	pH	Distancia electrodos (cm)	Razón A/V (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Con. inicial DQO (mg/L)	Remoción DQO (%)
Promedio		20,6	58	7,5	2,5	14,1	4431	32,7
Mínimo		2,3	5	3,0	0,5	3,0	200	0,0
Máximo	Al	128,6	210	12,0	6,5	56,0	31200	70,0
Desviación estándar		28,9	59	1,1	1,3	15,9	8605	15,3
Promedio		23,1	50	6,7	1,7	21,8	12693	41,9
Mínimo		0,5	1	0,9	0,2	4,5	341	5,2
Máximo	Fe	100	180	11,1	6,5	56,0	44900	81,0
Desviación estándar		20,6	38	1,6	1,8	15,3	8451	16,9

Los datos revelan que la concentración promedio de DQO inicial en el lixiviado tratado con ánodos de aluminio es menor que la del grupo tratado con ánodos de hierro. A pesar de que las densidades de corriente medias registradas para ambos grupos no difieren significativamente, se obtiene una mayor eliminación de DQO utilizando ánodos de hierro. Esto es un resultado inesperado, ya que, bajo condiciones similares de densidad de corriente, se esperaría que el aluminio generara una mayor remoción de DQO. Sin embargo, este fenómeno podría atribuirse a la tendencia del aluminio a formar una capa de óxido en su superficie, lo que podría inhibir la disolución del metal durante el proceso de EC a mayores densidades de corriente. Esta capa de óxido afectaría directamente la generación de hidróxidos metálicos y, por ende, la eliminación de DQO [92].

A medida que se incrementa la densidad de corriente aplicada en un sistema de EC, es sabido que se aumenta la probabilidad de generar una mayor concentración de hidróxidos metálicos, lo que conlleva a una mayor eliminación de contaminantes [46, 92]. No obstante, se debe tener en cuenta que por encima de ciertos valores de densidad de corriente, existe el riesgo de un uso ineficiente de la energía eléctrica,

lo cual puede resultar en un aumento de la temperatura del lixiviado o la generación de reacciones secundarias no deseadas [14]. Algunas de las reacciones secundarias informadas en la literatura incluyen la oxidación del agua, la formación de iones hidronio y la oxidación de compuestos clorados [93, 94]. En relación con el proceso de EC en sí, una alta densidad de corriente podría llevar a una sobredosis de iones metálicos, lo que causaría la redispersión y la alteración de la carga de las partículas coloidales, lo que, en última instancia, disminuiría la eficacia de remoción de contaminantes por parte de los coagulantes [47].

Continuando la discusión sobre variables que influyen en la remoción de la variable respuesta, un parámetro importante en el sistema de EC es la relación entre el área expuesta de los electrodos y el volumen de agua tratada, comúnmente descrita como relación área/volumen ( $R_{AV}$ ). De acuerdo con los datos analizados, el valor medio de la  $R_{AV}$  para el grupo que utilizó ánodos de aluminio fue de  $14,1 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , mientras que para los ánodos de hierro fue de  $21,8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Un artículo de revisión publicado por Hakizimana et al. [47] estipula que esta razón comprendida entre  $15 \text{ m}^2/\text{m}^3$  y  $45 \text{ m}^2/\text{m}^3$  permite optimizar la eliminación de DQO a tiempos de electrólisis y densidades de corriente más bajas. Asimismo, otras investigaciones han demostrado que aumento de la razón  $R_{AV}$  hasta un valor de  $34.6 \text{ m}^2/\text{m}^3$  conduce a una disminución del tiempo necesario para el tratamiento a una densidad de corriente fija [95]. Estos factores podrían explicar el mejor rendimiento de los ánodos de hierro en los datos en estudio, aunque se debe tener en cuenta que realizar el análisis particular para cada variable, independiente de las otras, no es realista.

En cuanto a la variable de pH, se ha informado que el intervalo óptimo para la eliminación de la DQO es de 4,4 a 9,3 cuando se utilizan ánodos de aluminio y de 6,2 a 9,5 para los ánodos de hierro [46]. En el caso de los ánodos de aluminio con pH superior a 9,5, los hidróxidos metálicos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  - coagulante insoluble encargado de remover los contaminantes - se transforman en hidróxidos más débiles y solubles  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , lo que perjudica la eliminación de especies contaminantes [96]. Por su parte, cuando se utilizan ánodos de hierro a pH inferior o igual a 4, la cantidad de hidróxidos amorfos e insolubles ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) disminuye,

mientras que el número de hidróxidos solubles, como  $\text{Fe}(\text{OH})_4$ , aumenta [4]. Los hidróxidos solubles no pueden eliminar especies contaminantes, por lo tanto, su presencia disminuye la eliminación de DQO [97], contribuyendo solo al aumento del consumo energético del sistema.

En el análisis de los datos se observó una baja remoción de DQO en los estudios que utilizan tiempos de operación inferiores a 15 min, independientemente del material anódico utilizado. Esta leve disminución del contaminante puede ser atribuida a la baja concentración de  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  alcanzada al inicio del proceso, lo que resulta en una menor formación de flóculos y, por consiguiente, en una reducción de la eliminación de contaminantes [64]. Sin embargo, es importante destacar que la concentración de iones generados por la oxidación anódica también depende de factores como la densidad de corriente y de la  $R_{AV}$ . Al mismo tiempo, la eliminación de contaminantes en el proceso de EC alcanza un valor constante después de un cierto tiempo, lo que sugiere una eliminación máxima y un punto específico en el que el proceso es más efectivo [94]; más allá de este tiempo las cargas superficiales de los contaminantes se redistribuyen debido al exceso de coagulantes disminuyendo la eficiencia [98]. El tiempo necesario para alcanzar esta eliminación máxima varía según la composición de la solución tratada y los parámetros operativos específicos de la EC [94].

## **2.4 Análisis de variables numéricas**

En esta sección se realiza un análisis detallado de cómo las variables operacionales seleccionadas afectan la variable respuesta principal, es decir, la DQO. Se llevó a cabo una selección de modelos de regresión, considerando todas las posibles combinaciones de 0 a 6 variables independientes y comparando estos modelos según el coeficiente de determinación R-cuadrado ajustado ( $R^2$ ). De esta manera, se identificó la combinación de variables que mejor se ajusta a la respuesta deseada. Luego, se procedió a realizar una regresión múltiple lineal, sin considerar la interacción entre las variables, ya que se trataron como independientes. Esto

permitió comparar los coeficientes de la ecuación una vez que se normalizó el modelo. Los coeficientes normalizados del modelo ayudan a determinar la influencia de cada variable en el ajuste y, por ende, en los niveles de DQO eliminada. Se utilizó el método de mínimos cuadrados ordinarios para ajustar todas las regresiones. En general, la forma de las regresiones lineales múltiples, para n observaciones ( $i = 1, \dots, n$ ) y p variables predictoras independientes, viene dada por la ecuación (6):

$$y_i = b_0 + b_1 \cdot x_{i1} + b_2 \cdot x_{i2} + \dots + b_k \cdot x_{ik} + \varepsilon_i \quad (6)$$

Donde,

- $y_i$  es la “i-ésima” observación de la variable dependiente.
- $x_{ij}$  es la “i-ésima” observación de la j variable independiente predictora, con  $j = 1, \dots, k$ .
- $b_j$  son los coeficientes parciales de regresión a estimar,  $j = 1, \dots, k$ .
- $b_0$  es el intercepto.
- $\varepsilon_i$  es el error o residual del modelo asociado a la “i-ésima” observación.

Así, la forma estandarizada de la regresión está dada por:

$$z_i = \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \dots + \beta_k \cdot x_k \quad (7)$$

$$\beta_j = b_j \cdot \frac{\sigma_{x_j}}{\sigma_y} \quad (8)$$

Donde,

- $\beta_j$  es el coeficiente estandarizado para la “j” variable predictora,  $j = 1, \dots, k$ .
- $\sigma_{x_j}$  es la desviación estándar de la muestra que comprende la totalidad de observaciones de la variable predictora  $x_j$ .
- $\sigma_y$  es la desviación estándar de la muestra que comprende la totalidad de observaciones de la variable dependiente y.

La forma estandarizada finalizada en la ecuación (8) permite la comparación de los coeficientes de la regresión, lo que facilita la determinación del grado de influencia de cada variable independiente sobre la variable dependiente. Esta transformación cambia la interpretación de las unidades de medida originales de cada variable  $x_j$  a unidades de desviaciones estándar, lo que hace que los coeficientes sean comparables en una escala común.

Descritas las ecuaciones se procedió a desarrollar un modelo predictivo a través de regresiones múltiples, lo que condujo a las ecuaciones (9) y (10). Estas ecuaciones representan la primera aproximación a un modelo predictivo de eliminación de DQO en función de las seis variables independientes de interés. La ecuación (9) corresponde al ajuste para la remoción de DQO utilizando ánodos de aluminio, mientras que la ecuación (10) se aplica al caso de ánodos de hierro.

$$DQO\ Rem_{Al} = 0,00193 \cdot i + 0,503 \cdot t_{op} + 0,0567 \cdot pH_{in} + 0,0868 \cdot d_e - 0,00660 \cdot R_{A/V} + 0,595 \cdot DQO_{in} \quad (9)$$

$$DQO\ Rem_{Fe} = -0,0149 \cdot i + 0,288 \cdot t_{op} + 0,0677 \cdot pH_{in} + 0,0408 \cdot d_e + 0,0423 \cdot R_{A/V} + 0,395 \cdot DQO_{in} \quad (10)$$

Donde,

- $i$  es la densidad de corriente en mA/cm<sup>2</sup>.
- $t_{op}$  es el tiempo de electrólisis en minutos.
- $pH_{in}$  corresponde al pH inicial del lixiviado.
- $d_e$  equivale a la distancia entre los electrodos en cm.
- $R_{AV}$  concierne a la relación área/volumen en m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.
- $DQO_{in}$  es la concentración inicial de DQO en el lixiviado en mg/L.
- $DQO\ Rem_{Al}$  y  $DQO\ Rem_{Fe}$ , remoción de DQO utilizando ánodos de aluminio y hierro, respectivamente (%).

Lamentablemente, los valores de  $R^2$  ajustado para la ecuación (9) y (10) resultaron ser bajos, alcanzando solamente 0,44 y 0,23, correspondientemente. Además, se observaron errores de estimación estándar de 11,45 y 15,10, y errores absolutos medios de 9,01 y 11,69 para las ecuaciones de ánodos de aluminio y hierro, respectivamente. A pesar de que se identificó una relación estadísticamente significativa entre las variables en ambos ajustes, con un nivel de confianza del 95%, es evidente que los modelos tienen limitaciones en cuanto a su capacidad de predicción. Como resultado, se decidió estandarizar los datos por las desviaciones estándar de cada variable para obtener modelos más adecuados, lo que condujo a las ecuaciones (11) y (12) para los grupos de muestra de aluminio y hierro, respectivamente.

$$DQO\ Rem_{Al} = 0,00193 \cdot i + 0,503 \cdot t_{op} + 0,0567 \cdot pH_{in} + 0,0868 \cdot d_e - 0,00660 \cdot R_{A/V} + 0,595 \cdot DQO_{in} \quad (11)$$

$$DQO\ Rem_{Fe} = -0,0149 \cdot i + 0,288 \cdot t_{op} + 0,0677 \cdot pH_{in} + 0,0408 \cdot d_e + 0,0423 \cdot R_{A/V} + 0,395 \cdot DQO_{in} \quad (12)$$

Las ecuaciones estandarizadas (ecuación (11) y ecuación (12)) permiten evaluar la influencia de cada variable en los ajustes, y al analizar los coeficientes de cada modelo desarrollado, se puede concluir que la concentración inicial de DQO y el tiempo de electrólisis son las variables más influyentes en la eliminación de la DQO. Estas dos variables tienen un efecto aproximadamente un orden de magnitud mayor que el resto de las variables estudiadas en ambos casos, ya sea con ánodos de aluminio o hierro. Además, estas dos variables mostraron una correlación significativa con los datos de remoción de DQO observados, con valores de correlación de Pearson de 0,45 y 0,33 para la concentración inicial de DQO y el tiempo de electrólisis en el caso del aluminio, y valores de 0,38 y 0,23 en el caso del hierro (ver Tabla 4).

**Tabla 4. Correlación de Pearson entre la remoción de DQO y las variables operacionales numéricas analizadas para ánodos de aluminio y hierro.**

parámetro		Densidad de corriente	Tiempo	pH	Distancia electrodos	Razón A/V	Conc. Inicial DQO
Correlación de Pearson	Al	0,05	0,33	0,24	0,04	0,23	0,45
Tamaño Muestra		208	208	208	208	208	208
Correlación de Pearson	Fe	0,03	0,23	0,08	0,09	0,02	0,38
Tamaño muestra		311	311	311	311	311	311

Las variables de entrada que mostraron una menor relevancia en las ecuaciones estandarizadas son la distancia entre electrodos y el pH inicial en la ecuación (11), y el pH inicial y la  $R_{AV}$  en la ecuación (12). Además, contrario a lo esperado según la teoría de EC, en ambos modelos predictivos la densidad de corriente parece tener el menor efecto en la eliminación de la DQO. Esto puede deberse a que la acción de la densidad de corriente se refleja de manera más completa al considerarla junto con otras variables relacionadas con la dosificación de iones metálicos, como el tiempo de electrólisis. La relación entre la corriente aplicada al sistema y el tiempo de electrólisis influye en la concentración de los iones metálicos generados por unidad de tiempo [41]. Por lo tanto, el tiempo de electrólisis es un factor crítico para lograr la máxima eliminación de contaminantes, independientemente del valor fijo de la densidad de corriente; una vez alcanzado el tiempo más favorable, los otros parámetros operativos no presentan un efecto adicional en la reducción de la DQO [94].

Con el objetivo de mejorar la precisión de los ajustes, se llevaron a cabo nuevos modelos que incorporaron variables más significativas, y se implementó un enfoque logarítmico para modelar el tiempo, tal como se describe en las referencias [67, 98]. Los resultados de estos nuevos modelos demostraron una mejora en el  $R^2$  alcanzando un valor de 0.60 para los ánodos de aluminio a través de la ecuación (13) y un valor de 0.41 para los ánodos de hierro empleando la ecuación (14). A pesar de este incremento en la capacidad descriptiva de los modelos, es importante



destacar que los valores de  $R^2$  siguen siendo bajos, lo que indica que aún existe una porción sustancial de la variabilidad en los datos que no ha sido explicada por estos modelos. Además, se observaron errores estándar de estimación y errores absolutos medios que se mantienen en niveles elevados, lo que sugiere que las predicciones no son precisas y que podrían requerirse exploraciones adicionales para lograr una mayor explicación de la variabilidad en los datos.

$$DQO\ Rem_{Al} = 17,4761 \cdot \log(t_{op} + 1) + 0,00114174 \cdot COD_{in} \quad (13)$$

$$DQO\ Rem_{Fe} = 17,4511 \cdot \log(t_{op} + 1) + 0,00124438 \cdot COD_{in} \quad (14)$$

Los valores de  $R^2$  obtenidos hasta el momento sugieren que los modelos predictivos utilizados no ofrecen una forma confiable de predecir la eliminación de la DQO en el proceso de EC de lixiviados de vertedero. Esta falta de fiabilidad se debe, en gran medida, a la dispersión de los datos presentes en la literatura y a la amplia gama de condiciones experimentales utilizadas en los estudios reportados. Estos factores, sin duda, dificultan la creación de un modelo predictivo preciso mediante un análisis matemático simple. En vista de esto, se hace necesario abordar la modelación con un enfoque más complejo, que tenga en cuenta la diversidad de variables y condiciones para lograr una mejor comprensión y predicción de la eliminación de la DQO en el proceso de EC de lixiviados de vertedero.

Así, con el propósito de encontrar una mejor correlación entre la gran cantidad de datos informados, se desarrolló un modelo conceptual que abarca la mayoría de las variables relevantes en el estudio, centrándose especialmente en la cantidad de coagulante suministrado. Según la ley de Faraday, expresada en la ecuación (15) [99], la masa de metal oxidado en el ánodo está directamente relacionada tanto con la corriente que circula a través del sistema como con el tiempo de electrólisis. Esta masa de metal oxidado, de manera lógica, guarda una relación estrecha con la disponibilidad de iones metálicos necesarios para la generación de coagulantes.

$$m = \frac{(I \cdot t \cdot M)}{z \cdot F} \quad (15)$$

Donde,

- I es la intensidad de corriente que circula por el sistema (A).
- t es el tiempo de electrólisis (s).
- M es la masa atómica del elemento que se oxida (g/mol).
- F es la constante de Faraday (96.485,3 C/mol).
- Z es el número de electrones intercambiados en la semirreacción anódica.

El inicio del desarrollo de un nuevo modelo predictivo implica la introducción de un factor que se ha denominado "J," que representa la relación entre la masa de metal disponible para la generación de coagulantes y la cantidad inicial del contaminante que se pretende eliminar, en este caso puntual, la DQO. Este factor "J" cuantifica la capacidad efectiva del sistema de EC para la remoción de DQO en condiciones específicas de operación y se calcula utilizando la ecuación (16):

$$J = \frac{\text{masa de metal disponible para generar coagulantes}}{\text{masa inicial de DQO}} \% = \frac{\left(\frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}\right)}{\text{masa inicial de DQO}} \times 100 \quad (16)$$

Es ampliamente sabido que la relación entre el área y el volumen es un parámetro crítico en el diseño de un reactor de EC, especialmente al considerar la ampliación del sistema a nivel industrial [47]. La selección adecuada de esta relación puede tener un impacto significativo en la reducción de los costos energéticos y en la maximización de la eliminación de contaminantes. Con esta premisa en mente, resulta esencial incorporar este factor en el cálculo. Por lo tanto, la concentración inicial de DQO en masa se ha multiplicado por 1 en términos de volumen/volumen, y después de realizar las modificaciones pertinentes, se obtiene la ecuación (17).

$$J = \frac{i \cdot t \cdot M \cdot R_{A/V}}{DQO_i \cdot z \cdot F} \times 60,000 \quad (17)$$

Donde,

- $DQO_i$  es la concentración inicial de DQO (mg/L).
- $R_{AV}$  es la razón área/volumen ( $m^{-1}$ ).

Con la nueva expresión (ecuación (17)), los datos de eliminación de DQO se ajustaron en función del Factor J. Los modelos predictivos, expresados en las ecuaciones (18) y (19), lograron alcanzar valores de  $R^2$  de 0,96 y 0,94 para los grupos de muestras con ánodos de aluminio y hierro, respectivamente. Estos valores de  $R^2$  representan un notable avance en el ajuste estadístico del modelo con respecto a los valores previamente obtenidos, que eran de 0,60 para el aluminio y 0,41 para los casos de ánodos de hierro.

El notorio incremento en los valores de  $R^2$  para las nuevas ecuaciones refleja una mayor capacidad para estimar con precisión la relación entre las variables operacionales, que incluyen la densidad de corriente, el tiempo, la  $R_{AV}$  y la concentración inicial de DQO, con la variable respuesta DQO. Además, los bajos valores del error estándar de estimación y del error absoluto medio, 6,6 y 5,5, para el conjunto de aluminio, y 9,4 y 7,4, para el hierro, indican un buen ajuste del modelo a los datos utilizados. Esto sugiere que los modelos tienen un comportamiento predictivo sólido, lo que permite realizar estimaciones más precisas y confiables de la eliminación de DQO en función de las variables operacionales consideradas.

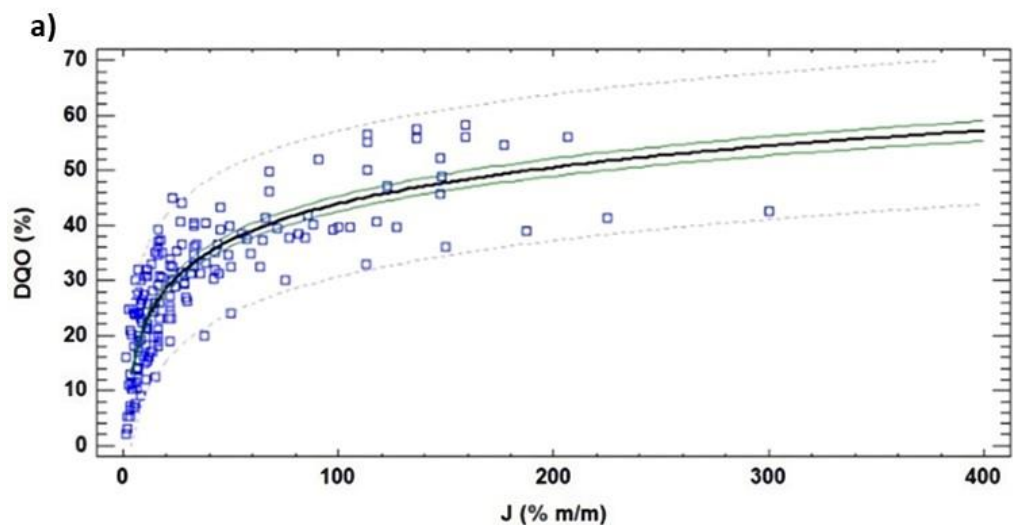
$$DQO Rem_{Al}(\%) = 9,54 \cdot \ln J \quad (18)$$

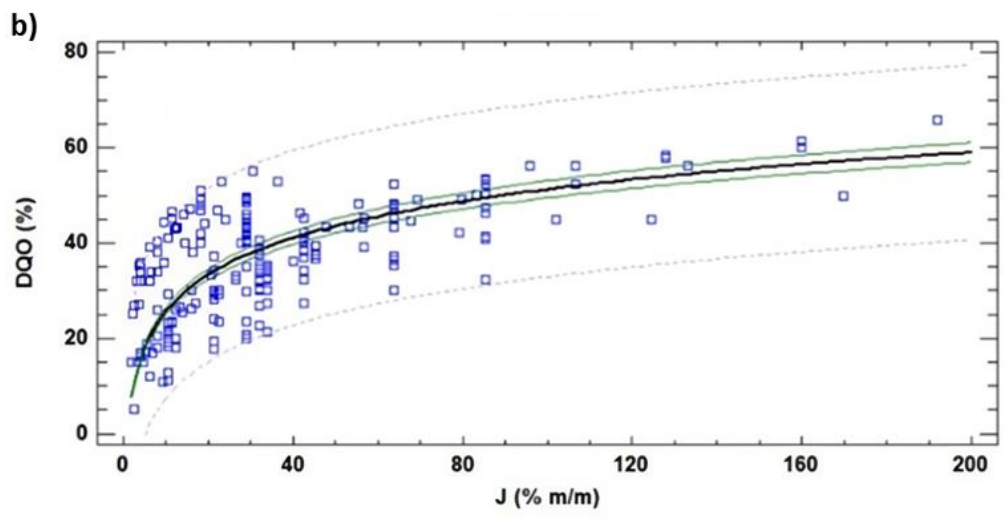
$$DQO Rem_{Fe}(\%) = 11,14 \cdot \ln J \quad (19)$$

En la Fig. 4, se muestran los puntos observados de la variable de respuesta estudiada en relación con los valores predichos por el modelo ajustado. Los datos están dispuestos a lo largo de una curva tipo logarítmica, lo que indica un comportamiento coherente entre los datos utilizados. La línea negra más ancha en el gráfico representa las ecuaciones ((18) o (19)), las líneas de color verde representan los límites de confianza y las líneas punteadas indican los límites

máximos y mínimos de eliminación de DQO según las predicciones de los modelos. Los cuadrados azules representan el valor del Factor J calculado para los datos bibliográficos junto con el correspondiente valor de eliminación de DQO en porcentaje.

De los gráficos se pueden extraer dos observaciones importantes. En primer lugar, se nota que una vez que se ha disuelto cierta cantidad de metal anódico en relación con la cantidad inicial de DQO, la capacidad de remoción del proceso de EC no mejora significativamente. Esto sugiere que existe una proporción óptima de metal liberado por unidad de DQO a tratar, más allá de la cual agregar más metal no resulta en una mejora significativa en la eliminación de DQO. En segundo lugar, se observa que el valor óptimo de J para los datos obtenidos utilizando ánodos de hierro es considerablemente menor que el de los ánodos de aluminio. Esto podría indicar que el hierro es un material más eficiente en términos de la eliminación de DQO en comparación con el aluminio, especialmente a valores más bajos de J. Esta información es valiosa para la selección de materiales de ánodo en el proceso de EC y para optimizar las condiciones operativas para la remoción eficiente de DQO.



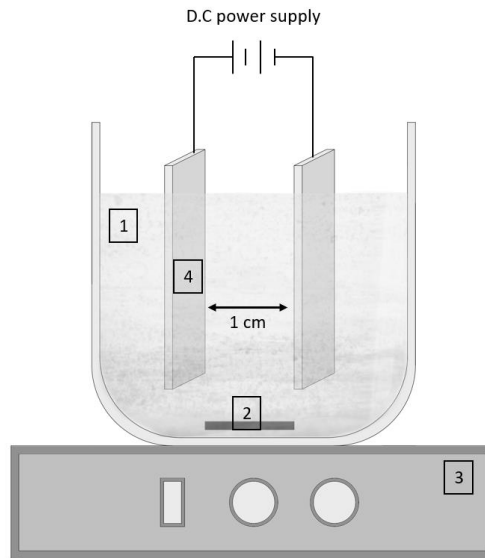


**Fig. 4. Modelo predictivo de eliminación de DQO (%) en función del factor J para datos obtenidos con ánodos de aluminio a) y ánodos de hierro b).**

## 2.5 Validación experimental del modelo predictivo

La validación del modelo propuesto para el sistema de EC se llevó a cabo utilizando muestras de lixiviados de vertedero obtenidas del Centro de Manejo de Residuos en Concepción, Chile. En estos experimentos, se empleó un montaje de dos electrodos que se conectaron a una fuente de alimentación digital DC modelo GPR-30H10D. Cada prueba consistió en el tratamiento de 100 mL de lixiviado de vertedero con una agitación electromagnética constante de 80 revoluciones por minuto.

Los electrodos, que en total tenían un área efectiva de  $6,25 \text{ cm}^2$ , se dispusieron de manera paralela. Cabe señalar que, antes de cada prueba, los electrodos se sometieron a un proceso de lijado utilizando SiC #600 y se limpiaron mediante un baño de agua desionizada con aplicación de ultrasonido durante 10 min. Esta preparación y condiciones de prueba controladas aseguran la consistencia y la calidad de los datos recopilados para validar el modelo propuesto en el proceso de EC. El esquema del sistema se muestra en la Fig.5.



**Fig. 5. Esquema del proceso EC. 1: solución de lixiviado de relleno sanitario, 2: agitador magnético de barra, 3: agitador magnético digital y 4: material anódico.**

La elección de utilizar hierro como material anódico se basó en que requiere tiempos de tratamiento más cortos y es capaz de generar una mayor eliminación de DQO, según lo observado en los datos analizados y predicho por el modelo. Los valores de densidad de corriente fueron seleccionados siguiendo las recomendaciones de investigaciones previas, abarcando un rango de 11 a 7 mA/cm<sup>2</sup>, con un enfoque en la comparación de condiciones operativas que buscan minimizar el consumo energético [54, 58, 100]. En cuanto al tiempo, se estudió un intervalo de 12 a 90 min con el propósito de examinar el comportamiento de la remoción durante tratamientos más prolongados. Además, se utilizó una distancia entre electrodos de 1 cm, configuración propicia para aumentar el flujo hidrodinámico de la solución debido a la generación de burbujas gaseosas en el sistema. Esto, a su vez, mejora la transferencia de masa y la velocidad de reacción entre las especies contaminantes y los hidróxidos metálicos presentes en el proceso electroquímico. Como resultado, se logra una mayor eficiencia en la eliminación de contaminantes en el sistema [101].

El procedimiento descrito involucró el uso de diferentes concentraciones de DQO en las muestras de lixiviado de vertedero, y cuando fue necesario, se diluyeron las muestras con agua destilada. Se llevaron a cabo mediciones de DQO antes y

después del tratamiento con EC utilizando un equipo Merck Spectroquant NOVA 60 y siguiendo el procedimiento EPA 410.4, método estándar 5220.

El pH solo se realizó en la muestra de lixiviado que fue diluida, ya que el pH se mantuvo en el valor inicial del lixiviado (8.1), la solución se modificó con ácido clorhídrico. La estandarización del pH al valor inicial del lixiviado se justifica por el enfoque de esta sección, que tiene como objetivo validar las variables operacionales de entrada incluidas en el factor J y la variable respuesta DQO, y por lo tanto, se busca mantener las condiciones iniciales del lixiviado inalteradas para evaluar la eficacia del modelo predictivo en estas condiciones. La eliminación de DQO se calculó mediante la ecuación (20), en la que  $C_i$  y  $C_f$  representan los valores de DQO inicial y final, respectivamente.

$$Remoción(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (20)$$

La Tabla 5 proporciona las condiciones experimentales y los resultados de eliminación de DQO obtenidos tanto experimentalmente como a través del modelo predictivo. Los resultados muestran que la eliminación predicha por el modelo y la obtenida experimentalmente tienen una diferencia aceptable, que no supera el 8,4%. Esto sugiere que el modelo se ajusta en gran medida a los valores predichos de remoción, lo que respalda su utilidad y precisión. En cuanto a la influencia del tiempo de electrólisis, se observa que a medida que aumenta el tiempo de operación, la cantidad de remoción de DQO también aumenta en todos los ensayos descritos en la Tabla 5. Sin embargo, experimentalmente, se observa que utilizar un tiempo de 70 min resulta en una eliminación del 38,3%, mientras que un tiempo de operación de 90 min conlleva a una reducción del 42,1% de DQO. La diferencia entre estas dos condiciones no supera el 4% en el caso de una concentración inicial de 1400 mg/L, y se observa un patrón similar para concentraciones iniciales menores, donde la diferencia no supera el 3%. Esto indica que existe un período de tiempo más favorable que permite una eliminación eficiente de DQO, y que valores posteriores

a este tiempo no mejoran significativamente la capacidad de remoción durante el proceso de EC.

Estos hallazgos son fundamentales para la optimización de los procesos de tratamiento de lixiviados de vertedero, ya que indican que se puede lograr una alta eficiencia de eliminación de DQO con tiempos de operación más cortos, lo que a su vez puede conducir a una disminución en gastos energéticos.

Los datos de la tabla anterior muestran que a medida que aumenta la concentración inicial de DQO de 600 a 1400 mg/L, la remoción de DQO disminuye. Estos resultados coinciden con algunos trabajos, donde se sugiere que posiblemente medida que aumenta la concentración inicial de un contaminante, pudiese disminuir el porcentaje de eliminación, debido a que las especies son más difícil de degradar [94, 102]. Esto se debe a que dependiendo de la concentración inicial de cierto contaminante, existe la posibilidad de que algunos flóculos precipiten en la superficie del electrodo, lo que conlleva un aumento en la impedancia del sistema, resultando en una reducción de la eficacia en la eliminación del contaminante. Esta capa pasiva actúa como una barrera que dificulta la liberación constante de iones metálicos necesarios para la formación de hidróxidos metálicos, lo que resulta en una producción insuficiente de estos compuestos y, en última instancia, en una disminución en la remoción de DQO [103, 104]. Según los resultados encontrados en la investigación liderada por Asaithambi et al. [105], la eliminación de DQO disminuyó en un 40% con un incremento de la concentración inicial de DQO de 1500 a 6000 mg/L.

Los resultados comparativos entre las predicciones del modelo y los datos observados experimentalmente confirman la alta calidad del modelo y la sólida correlación que proporciona el Factor J con respecto a la variable respuesta DQO. Además, considerando los datos recopilados de artículos científicos de las últimas décadas y los resultados obtenidos en el transcurso del capítulo 2, es evidente que el desarrollo de un modelo predictivo para el tratamiento de lixiviados de vertedero mediante EC es un proceso complejo debido a la diversidad de condiciones operacionales utilizadas y a la variabilidad en la composición inicial de los lixiviados.



**Tabla 5. Resumen estadístico de las variables operacionales para la totalidad de experimentos de EC sobre la eliminación de DQO, separados según el material de ánodo usado: aluminio y hierro.**

<b>N</b>	<b>Concentración inicial DQO (mg/L)</b>	<b>Densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Factor J</b>	<b>Remoción DQO modelo</b>	<b>Remoción máxima DQO modelo</b>	<b>Remoción mínima DQO modelo</b>	<b>Remoción DQO experimental</b>	<b>Diferencia</b>
<b>N°1</b>	1400	11	12	10,2	25,9	55,1	18,3	18,2	7,7
<b>N°2</b>	1400	11	35	29,8	37,8	56,3	19,5	30,3	7,5
<b>N°3</b>	1400	11	70	59,6	45,5	64,0	27,2	38,3	6,6
<b>N°4</b>	1400	11	90	82,6	48,3	67,2	30,8	42,1	6,2
<b>N°5</b>	620	7	12	14,7	29,9	50,1	13,3	21,5	8,4
<b>N°6</b>	620	7	35	42,8	41,7	61,3	24,8	33,6	8,1
<b>N°7</b>	620	7	70	85,7	49,6	67,8	30,4	43,2	6,4
<b>N°8</b>	620	7	90	110,2	52,4	70,6	33,7	45,8	6,6

La creación de un modelo que vincule las variables de entrada con la variable respuesta DQO tiene el potencial de ofrecer valiosas perspectivas sobre los parámetros operativos necesarios para lograr una eliminación eficiente de DQO. En consecuencia, se espera que este modelo de predicción mejore la estabilidad del proceso de EC, reduzca los costos de operación y mantenimiento, y contribuya a un tratamiento más eficaz y sostenible de los lixiviados de vertedero. Este avance es fundamental para abordar los desafíos ambientales y económicos asociados al manejo de residuos en vertederos.

Durante el capítulo, se ha destacado la importancia del consumo energético en sistemas de tratamiento, especialmente en la EC. Siguiendo la Ley de Faraday, la ecuación para calcular el consumo de energía por unidad de volumen de agua tratada se expresa en la ecuación (21) [106]. Esta ecuación es crucial para evaluar y optimizar la eficiencia energética de los procesos de tratamiento de lixiviados de vertedero y determinar el impacto económico y ambiental de estas operaciones.

$$Q (kWh/m^3) = \frac{I \times t \times U}{3.6 \times 10^6 \times V} \quad (21)$$

Donde,

- I corresponde a la intensidad de corriente (A).
- t es el tiempo de operación (s).
- U es el voltaje de la celda (V).
- V es el volumen (m<sup>3</sup>).

Los resultados del consumo de energía se encuentran detallados en la Tabla 6. Es esencial destacar que, si bien el aumento en el tiempo de tratamiento y la densidad de corriente son parámetros que mejoran el rendimiento de la EC, también están asociados con un aumento en la diferencia de potencial de la celda electrolítica, como se refleja en los resultados presentados. Por consiguiente, el consumo de energía aumenta proporcionalmente en relación con estos parámetros, lo cual concuerda con investigaciones anteriores [107]. Este aumento en el consumo de

energía es una consideración crucial en la planificación y diseño de sistemas de tratamiento de EC, ya que tiene implicaciones económicas y ambientales significativas.

En la Tabla 6 se presentan además valores de consumo energético informados por diversas investigaciones, junto con los obtenidos en esta tesis. Es evidente que existe una gran variabilidad en los parámetros operativos descritos en estos estudios, lo que resulta en un aumento significativo del consumo energético. Por ejemplo, el uso de un tiempo de electrólisis de 240 min no resulta favorable para lograr una adecuada remoción, ya que solo logra una eliminación del 55% de DQO cuando se emplea una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Por lo tanto, la inadecuada selección en los rangos de operación en un sistema de EC conlleva a aumentos innecesarios en el consumo energético.

Este problema subraya la importancia de parametrizar de manera adecuada las condiciones más favorables del sistema, lo cual se ha abordado a lo largo de este capítulo. Otro punto relevante es que, dependiendo del uso previsto para el agua tratada, en muchas ocasiones no es necesario eliminar el 100% de la DQO, lo que implicaría un menor gasto energético. La optimización del proceso debe considerar tanto los requisitos de tratamiento como los aspectos económicos y ambientales, lo que hace que la parametrización precisa de las condiciones operativas sea esencial para lograr un equilibrio adecuado entre eficiencia y costo en los sistemas de EC.

**Tabla 6. Condiciones operacionales (tiempo y densidad de corriente), consumo de energía y remoción de DQO de diferentes fuentes de investigación.**

Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (min)	Energía Consumida (kWh/m <sup>3</sup> )	Remoción DQO (%)	Fuente
11	12	0,17	18,2	Experimental
11	90	1,34	42,1	Experimental
7	12	0,11	21,5	Experimental
7	90	0,85	45,8	Experimental
5	240	2,20	55,0	Tejera et al. [87]
10	240	6,80	62,0	Tejera et al. [87]
21	35	14,71	40,0	Niza et al. [89]

## 2.5 Conclusiones capítulo 2

A partir de artículos publicados durante las últimas décadas se recopilaron datos sobre el tratamiento de EC de los lixiviados de vertedero. El análisis estadístico de estos datos permite concluir lo siguiente:

- La concentración inicial de DQO del lixiviado es, estadísticamente, un parámetro relevante que debe tenerse en cuenta al momento de diseñar un tratamiento por EC. Sin embargo, no existe una relación directa entre los parámetros operativos individuales de la EC y la concentración inicial de DQO.
- A partir de un análisis fenomenológico que integra la generación teórica de coagulante y la DQO que debe eliminarse, fue posible conseguir un modelo que predice la eliminación de DQO mediante tratamiento de EC. Esta integración se realizó introduciendo el factor J que relaciona la masa de coagulante generada en condiciones de funcionamiento específicas y la masa inicial de DQO en el lixiviado del vertedero.
- Se desarrollaron dos modelos predictivos para la eliminación de DQO teniendo en cuenta el factor J: uno para el proceso de EC utilizando ánodos de aluminio y el segundo utilizando ánodos de hierro. Se alcanzaron valores  $R^2$  del 0,96 y 0,94 utilizando ánodos de aluminio y hierro, respectivamente. Los errores estándar y absolutos fueron 6,69 y 5,52 para los ánodos de aluminio y 9,26 y 7,43 para los ánodos de hierro.
- Los modelos desarrollados resultan útiles para diseñar reactores de EC y/o considerar como tratamiento combinado de lixiviado de vertedero, a la vez permiten una primera estimación del consumo energético requerido para lograr una determinada remoción de DQO.

***Capítulo 3***  
***Desarrollo de***  
***ánodos Al-Mg***

Según los resultados obtenidos en la sección anterior, el uso de electrodos de Fe en el tratamiento de lixiviados de vertederos mediante EC parecería ser el material adecuado, tanto por resultados de remoción de DQO como por el menor costo asociado, sin embargo, las aguas tratadas utilizando Fe tienden a presentar un color marrón rojizo, lo que a su vez produce una solución turbia por la presencia de óxidos de hierro. Por otro lado, el Al posee una alta relación resistencia/peso, es altamente resistente a la corrosión y tiene una alta conductividad eléctrica, lo que lo hace idóneo para un tratamiento que valore el recurso hídrico.

Para superar las restricciones mencionadas y alcanzar la reducción del SP, se propone el desarrollo de ánodos a base de aluminio-magnesio mediante un proceso de fundición. En el caso particular de este estudio, se utilizarán valores de pH que varíen entre 4,0 y 5,0. El objetivo de trabajar en este rango de pH es que, durante el proceso de EC, la disolución anódica promoverá la formación de hidróxidos metálicos con propiedades coagulantes a partir de los iones de aluminio, mientras que se espera que el magnesio se mantenga en solución, contribuyendo así a la disminución del contenido de SP.

En una fase inicial, se investigará la eficacia de los ánodos de aluminio-magnesio en la concentración de magnesio en el agua tratada y en la eliminación de la DQO para diferentes condiciones operaciones de tiempo, densidad de corriente y pH. Una vez identificadas las condiciones más favorables para el sistema, se procederá a examinar diversos indicadores de respuesta, como la turbidez, definida como la falta de transparencia del agua debido tanto a la presencia de colorantes como de sólidos suspendidos. Además, se evaluará el color, que corresponde a la presencia de pigmentos o sustancias que confieren una tonalidad visual al agua tratada, y la concentración de aluminio en el lixiviado tratado. Se llevará a cabo una comparación entre las aleaciones de aluminio-magnesio y un material anódico de aluminio puro para evaluar los indicadores. Asimismo, se estudiarán los lodos generados y el desgaste de los electrodos.

### 3.1 Diseño, producción y caracterización de ánodos Al-Mg

El material de los electrodos utilizados en EC debe estar constituido por una sola fase y con distribución homogénea de los elementos que lo componen, pues los precipitados, constituyentes y, en general, segundas fases, tienen comportamiento electroquímico distinto a la matriz. Para evitar problemas de oxidación preferencial, desprendimiento de precipitados durante la operación u otros similares, se determinó trabajar en la zona de composiciones químicas que aseguren la obtención de una solución sólida homogénea. Por consiguiente, tomando en consideración el diagrama de fases presentado en la Fig. 6, se decidió emplear concentraciones de 6%, 9% y 12% en peso de magnesio en el material anódico a base de aluminio.

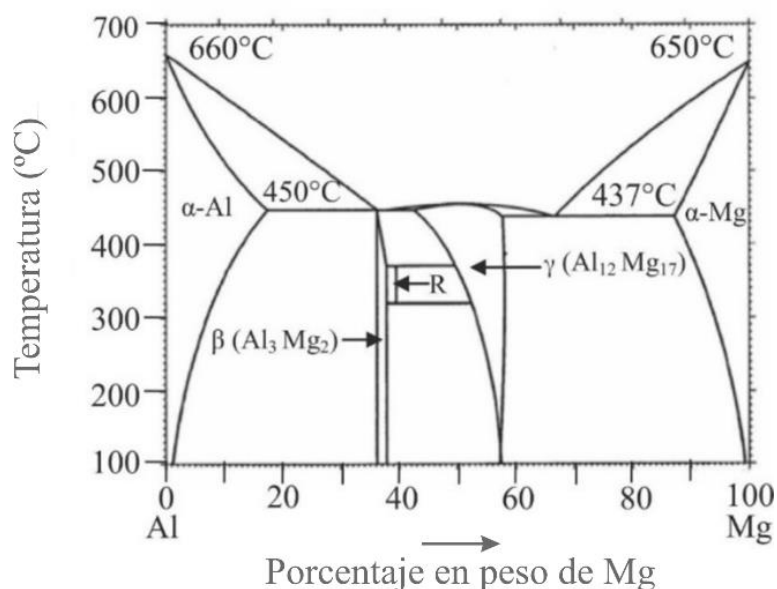


Fig. 6. Diagrama de fases binario aluminio-magnesio, modificado [108].

La fabricación de los ánodos de aluminio-magnesio se llevó a cabo mediante el proceso de fundición con el fin de garantizar su integridad, evitando la formación de defectos como poros o microgrietas que pudieran actuar como concentradores de corriente. La síntesis se realizó en una atmósfera controlada con argón para prevenir la oxidación y, de este modo, reducir la posibilidad de que queden trazas de escoria en el interior de la pieza. La temperatura de fundición se mantuvo a

aproximadamente 700°C y, una vez homogeneizado el líquido, se coló en molde metálico. Mediante espectrometría de emisión óptica se determinó la composición química del material anódico de aluminio puro y de las diferentes aleaciones de aluminio-magnesio. Dichos resultados se muestran en la Tabla 7.

**Tabla 7. Nomenclatura y composición química del aluminio puro y de las aleaciones Aluminio-Magnesio.**

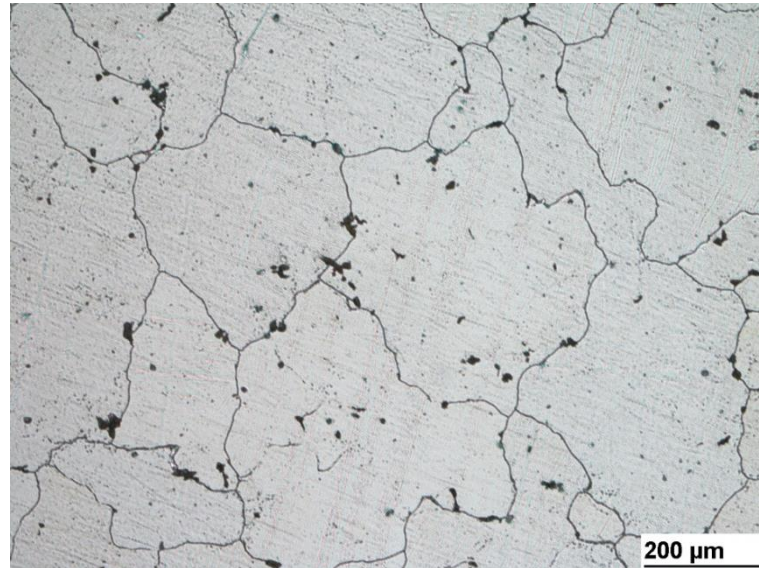
<b>Aleación</b>	<b>Aluminio %</b>	<b>Magnesio %</b>	<b>Hierro %</b>	<b>Impurezas %</b>
Aluminio Puro	99,50	0,002	0,46	<0,04
94Al-6Mg	93,20	6,12	0,49	<0,19
91Al-9Mg	90,30	9,20	0,48	<0,02
88Al-12Mg	87,30	12,21	0,44	<0,05

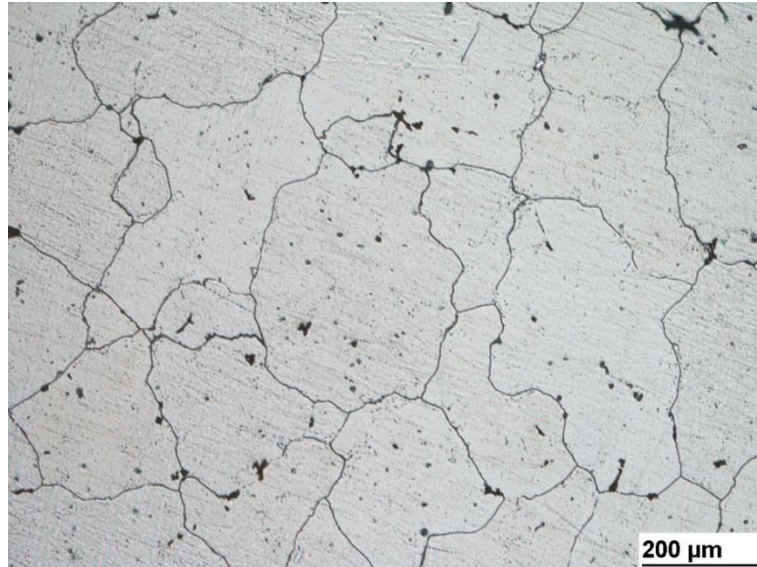
Con el propósito de homogenizar las aleaciones de aluminio-magnesio, se llevó a cabo un tratamiento térmico de homogenización a una temperatura de 450°C durante un período de 3 horas. Transcurrido este tiempo las muestras se enfriaron rápidamente sumergiéndolas en agua para prevenir la precipitación de fases no deseadas y las fases de equilibrio, factibles de formarse aún con los bajos niveles de impureza detectados. En una primera etapa se procedió con un análisis metalográfico, para el cual se prepararon muestras mediante el pulido con papel de SiC, seguido de un pulido final con sílica coloidal. Posteriormente, se aplicó un ataque con ácido fluorhídrico al 3% para revelar la microestructura de las muestras. Los resultados de este análisis se presentan en la Fig. 7.

Después del proceso de colada, las aleaciones presentan una microestructura dendrítica, sin embargo, tras el tratamiento térmico aplicado, estas dendritas se destruyen y se generan granos poliédricos bien definidos. Esta transformación microestructural es observa en la Fig. 7 para todas las aleaciones de aluminio-magnesio analizadas. Adicionalmente, se observan precipitados a lo largo de los límites de grano y en la matriz de las aleaciones. Se estima que estos precipitados corresponden a fases ricas en hierro, coherente con la composición del material



base. La presencia de precipitados ricos en hierro, si bien es común en aleaciones de aluminio, es un hallazgo importante ya que pueden influir en las propiedades y el comportamiento electroquímico de estas aleaciones, punto clave a considerar en la caracterización y aplicaciones posteriores.

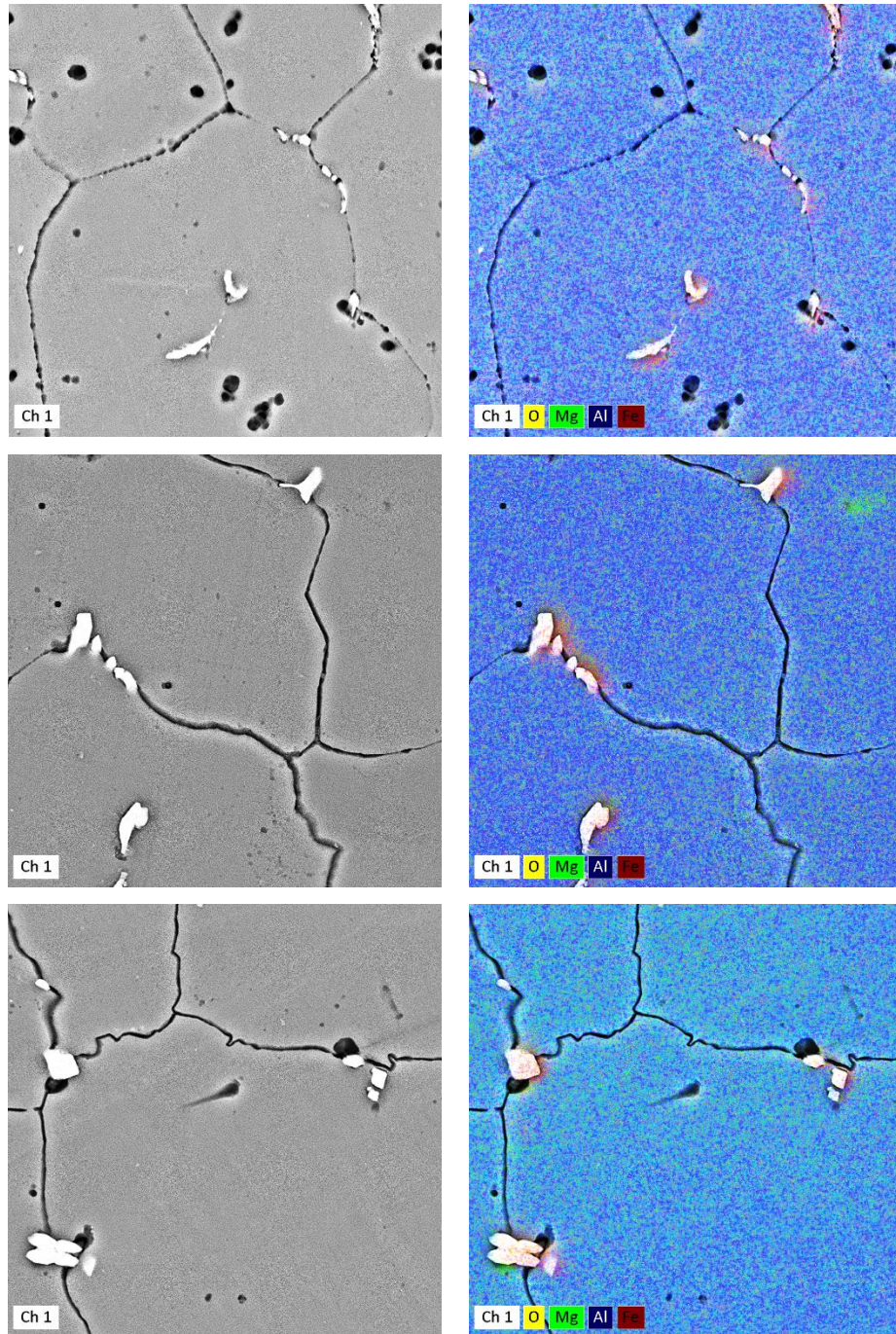




**Fig. 7. Metalografías para las aleaciones de aluminio-magnesio posterior al tratamiento térmico atacadas con ácido fluorhídrico al 3%. a) Micrografía 94Al-6Mg, b) Micrografía 91Al-9Mg, c) Micrografía 88Al-12Mg.**

En la Fig. 8 se presenta un análisis detallado de las aleaciones de aluminio-magnesio mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS). De los análisis se identifican precipitados con morfología irregular, estas segundas fases crecen preferentemente en los límites de grano. Los análisis de EDS confirman una distribución homogénea de aluminio y magnesio en toda la matriz de las aleaciones y señala que los precipitados son ricos en hierro, presumiblemente correspondientes a constituyentes del tipo  $Al_6Fe$  [109].

Es importante destacar que en todas las muestras se observa la presencia de huellas negras. Estas huellas encuentran su origen en la formación de los constituyentes  $Al_6Fe$ , los cuales se generan antes de que la matriz se solidifique. Tras el proceso térmico, estos constituyentes se fracturan, como se evidencia en las imágenes MEB, mostrando incluso bordes rectos, una característica distintiva de dichos constituyentes [109]. Durante la etapa de pulido, se presume que estos constituyentes fueron removidos, resultando en la aparición de las huellas, tal como se observa en las imágenes.



**Fig. 8. Imágenes MEB y distribución de elementos para cada material anódico. a) 94Al-6Mg, b) 91Al-9Mg, c) 88Al-12Mg.**

En la Fig. 9 se presentan los difractogramas resultantes del análisis por difracción de rayos X (DRX) de las muestras de aluminio, 94Al-6Mg, 91Al-9Mg y 88Al-12Mg, respectivamente. Los difractogramas indican que todas las muestras comparten fases cristalinas similares, compuestas principalmente de aluminio. En las muestras

conteniendo magnesio se evidencia un desplazamiento en los picos de difracción en comparación con el aluminio puro, lo que asegura la formación de una solución sólida entre estos dos elementos. Los picos de difracción más notables corresponden a la fase Al-Mg (Ficha PDF 60-8400), que posee una estructura cúbica centrada en las caras. Es relevante destacar que no se detecta la presencia de precipitados de hierro, lo que se debe al bajo contenido de este elemento y, por ende, las fases que forma no son discernibles mediante DRX.

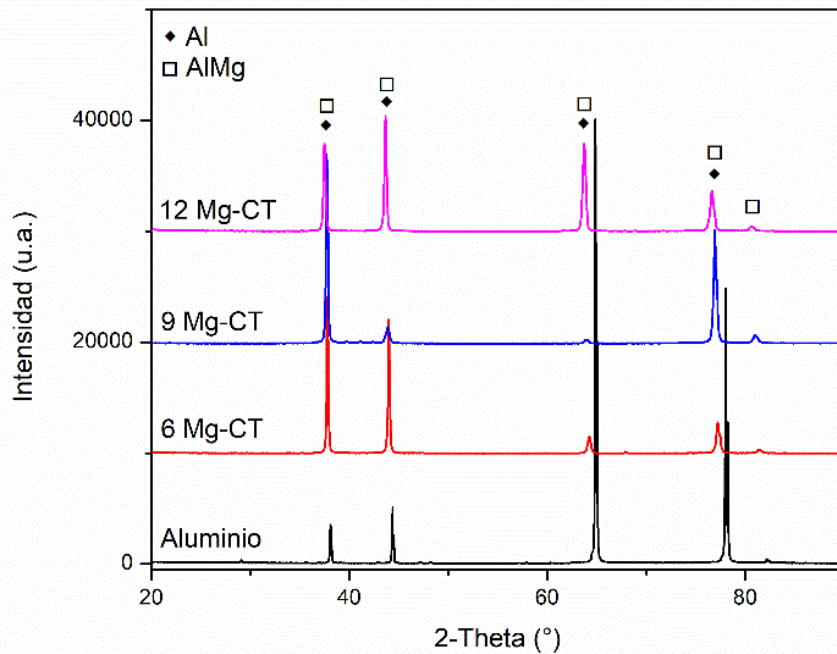


Fig. 9. Diffractogramas para las diferentes muestras; aluminio, 94Al-6Mg, 91Al-9Mg y 88Al-12Mg.

### 3.2 Tratamiento de lixiviados de vertedero

Las aguas de lixiviado de vertedero utilizadas para el desarrollo de esta tesis doctoral provienen de CEMARC, en donde se genera un caudal de lixiviado aproximado de 64,8 m<sup>3</sup> diarios. Específicamente, para este caso de estudio, los residuos líquidos son previamente tratados a través de procesos biológicos. La caracterización inicial del lixiviado se presenta en la Tabla 8. Cabe mencionar que los volúmenes de

lixiviado ya caracterizados se almacenaron en un congelador a temperatura inferior a 4°C, con el objetivo de preservar las condiciones biológicas.

**Tabla 8. Parámetros iniciales de las aguas de lixiviado de vertedero previamente tratadas mediante procesos biológicos.**

Parámetro	Concentración
pH	8,90
SP (%)	42,40
DQO (mg/L)	648,00
Color (Pt-Co mg/L)	1441,00
Turbidez (NTU)	18,30
Conductividad (mS/cm)	9,64
Aluminio (mg/L)	0,05
Magnesio (mg/L)	132,90

La investigación se centró en analizar el rendimiento de los electrodos en el tratamiento de las aguas de lixiviado de vertedero, considerando como variables operativas el pH, la densidad de corriente y el tiempo de electrólisis. Para llevar a cabo los ensayos, se implementó un diseño experimental utilizando el modelo estadístico MODDE 7.0 para parametrizar las condiciones de trabajo. La elección de un conjunto específico de valores para estas condiciones de operación permitió desarrollar un modelo que pronostica el comportamiento del proceso en una región de interés. En este estudio se optó por el modelo de Box-Behnken, el cual ha demostrado ser efectivo en investigaciones previas [100, 110-113]. Este modelo se ajusta a una función cuadrática con respecto a las variables experimentales estudiadas sobre la eliminación de un contaminante (variable respuesta). Dicho comportamiento se describe en la ecuación (22).

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum \beta_{ij} X_{ij} \quad (22)$$

Donde,

- $\beta_0$ ,  $\beta_{\gamma_0}$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$  corresponden a los coeficientes de regresión para términos lineales, cuadráticos y de interacción.

- $X_{Y_0}$  y  $X_j$  , representan las variables independientes.

Basándose en los resultados del análisis de las variables operativas que impactan en el proceso de EC y de acuerdo con las predicciones del modelo desarrollado en el capítulo anterior, se detallan las condiciones de entrada para los ensayos experimentales en la Tabla 9. En esta tabla, la unidad de  $\pm 1$  indica el rango entre el valor máximo y mínimo utilizado para cada variable, respectivamente. El rango de pH seleccionado es propicio para la formación de hidróxidos metálicos cuando se utiliza aluminio [96], a la vez que permitiría que el magnesio presente en la solución permanezca en ella sin precipitar en forma de hidróxido [114]. El tiempo de tratamiento se determinó de manera que la EC alcanzara valores eficientes de remoción, con la premisa de buscar mejorar la eficiencia del proceso sin un aumento significativo en el consumo de energía del sistema. En base a los análisis previos y a la experiencia en el tema, los valores elegidos para la densidad de corriente garantizaron una producción adecuada de coagulantes y el crecimiento de flóculos de manera efectiva.

**Tabla 9. Nivel de codificado y variables independientes del modelo.**

Variable	Nivel		
	-1	0	1
pH	4,0	4,5	5,0
Densidad de corriente, mA/cm <sup>2</sup>	15	20	25
Tiempo, min	15	20	25

De acuerdo con estas entradas, el software MODDE 7.0 entregó como salida una matriz de 15 experimentos mostrados en la Tabla 10, con sus respectivos valores respuesta para cada material anódico utilizado (94Al-6Mg, 91Al-9Mg, 88Al-12Mg). Además, se muestra la variación de voltaje alcanzado durante el proceso de EC. Asimismo, el software entregó superficies de respuesta para la DQO y la concentración de magnesio posterior al tratamiento.

Para obtener una comprensión más profunda de la eficacia de las aleaciones aluminio-magnesio como material anódico en el sistema de EC , a continuación se discuten separadamente la concentración de magnesio, utilizada como un indicador indirecto crucial del SP y, por lo tanto, de la aptitud del agua tratada para su reutilización, y luego la remoción de la DQO, parámetro fundamental en la evaluación de la pureza del agua tratada y la eficiencia del tratamiento; mediante estos primeros análisis se determinará el comportamiento de estas aleaciones y las condiciones operacionales más favorables.

Posteriormente se analizarán algunos indicadores importantes que evalúan la calidad del agua tratada, los que proporcionarán una visión completa del proceso a través de una comparación entre el aluminio puro y las aleaciones aluminio-magnesio.

**Tabla 10. Matriz experimental para el tratamiento de lixiviado de vertedero entregada por el software MODDE 7.0 utilizando un diseño Box-Behnken, en donde, cada ensayo se realizó con sus respectivos electrodos sintetizados, 94Al-6Mg, 91Al-9Mg, 88Al-12Mg.**

N°	pH	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (min)	Voltaje (V)	Rem. DQO (%) 94Al-6Mg	Rem. DQO (%) 91Al-9Mg	Rem. DQO (%) 88Al-12Mg	Conc. final de Mg (mg/L) 94Al-6Mg	Conc. final de Mg (mg/L) 91Al-9Mg	Conc. final de Mg (mg/L) 88Al-12Mg
1	4,5	20	15	2,6	50,3	43,9	42,7	58,6	117,4	142,2
2	4,0	25	15	3,4	23,1	17,6	18,4	40,3	109,0	139,4
3	4,0	15	15	1,9	19,0	15,3	16,8	71,3	115,2	137,2
4	4,5	25	20	3,4	52,9	47,5	48,9	26,3	93,9	148,2
5	4,5	20	15	2,6	48,9	46,3	44,9	52,9	126,0	141,9
6	5,0	15	15	1,9	57,1	54,2	52,9	72,4	127,3	164,4
7	4,5	25	10	3,4	49,8	56,5	47,1	71,9	123,9	151,4
8	4,5	15	10	1,9	60,3	45,2	54,2	89,9	125,4	155,2
9	5,0	25	15	3,4	52,2	56,5	41,2	62,4	118,1	149,5
10	4,0	20	20	2,6	16,7	41,2	13,9	37,4	104,6	138,7
11	4,5	20	15	2,6	51,7	12,7	47,2	56,8	124,2	143,5
12	5,0	20	10	2,6	53,5	47,7	47,1	70,7	125,6	157,2
13	4,5	15	20	1,9	49,8	46,9	45,2	50,8	107,0	150,8
14	5,0	20	20	2,6	47,4	49,4	48,5	46,6	103,4	152,7
15	4,0	20	10	2,6	21,9	19,8	17,6	54,8	116,2	140,1



### 3.2.1 Concentración de magnesio en solución

Para evaluar la concentración de magnesio se analizó el agua tratada mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Agilent Technologies modelo 204 AA con ionización de llama. En la Fig. 10 se presentan las superficies de respuesta correspondientes a cada ánodo de sacrificio cuando se emplearon diferentes condiciones operativas en el sistema de EC. Es importante señalar que se graficó la diferencia entre la concentración de magnesio posterior al tratamiento y la concentración inicial, es por ello que algunos valores se encuentran con signo negativo.

La Fig. 10 revela que, independientemente de las condiciones de trabajo utilizadas, las superficies de respuesta para las aleaciones 94Al-6Mg (Fig. a), b), c)) y 91Al-9Mg (Fig. d), e), f)) exhiben valores negativos. Este resultado indica que la concentración de magnesio resultante después del tratamiento fue inferior a la concentración inicial presente en el lixiviado de vertedero. Es relevante destacar que, al trabajar con densidades de corriente iguales o superiores a  $20 \text{ mA/cm}^2$  y tiempos de electrólisis superiores a 20 min, se obtiene un promedio de concentración de magnesio de 36,7 mg/L al utilizar el electrodo de 94Al-6Mg, mientras que, cuando se emplea el electrodo de la aleación 91Al-9Mg en las mismas condiciones de trabajo, la concentración promedio de magnesio alcanza los 100,5 mg/L. En ambos casos, estos valores son inferiores a la concentración inicial de magnesio presente en el lixiviado de vertedero, que es de 132,9 mg/L.

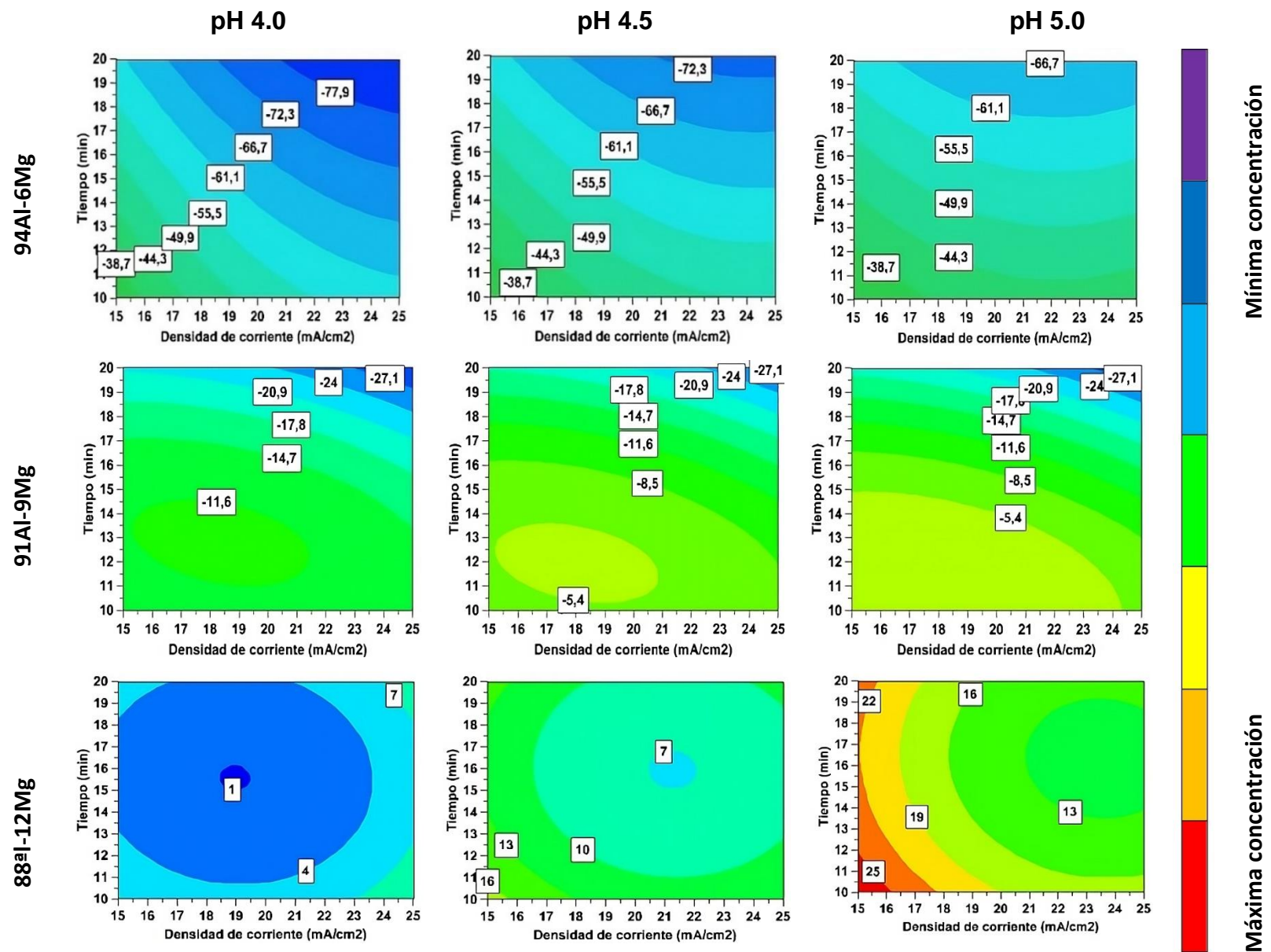


Fig. 10. Superficies respuesta para concentración de magnesio posterior al tratamiento en función del pH, tiempo y densidad de corriente para los diferentes ánodos utilizados.

En contraste, la situación difiere para el electrodo de 88Al-12Mg, como se refleja en los valores encontrados en las superficies de respuesta (Fig. 10 g, h, i)). En este caso, los valores son positivos, lo que indica que al final del proceso, la concentración de magnesio en la solución tratada es mayor que la cantidad inicial presente en el lixiviado. Concretamente, al comparar las mismas condiciones de operación ya discutidas anteriormente, la concentración promedio de magnesio alcanza un valor de 146,7 mg/L, lo que representa un aumento del 10,2% en comparación con la concentración inicial en el lixiviado (138,7 mg/L). Más aún, se ha observado que la concentración máxima de magnesio alcanza los 164,4 mg/L cuando se aplica una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup>, un tiempo de electrólisis de 15 min y un pH de 5.0. Este valor es un 23,7% más alto que la concentración inicial.

La premisa de agregar magnesio a la solución mediante la síntesis de materiales anódicos a base de aluminio con diversas concentraciones de magnesio tenía como objetivo la incorporación de este elemento a la solución con el propósito de reducir el SP. Sin embargo, los resultados presentados indican que solo se observó un aumento en el contenido de magnesio en comparación con la concentración inicial cuando se utilizó el material 88Al-12Mg. Es importante destacar que la constante de solubilidad de los hidróxidos involucrados juega un papel crucial. Por ejemplo, el hidróxido de aluminio tiene una constante de solubilidad muy baja, de aproximadamente  $3 \times 10^{-34}$ , mientras que el hidróxido de magnesio tiene una constante de solubilidad significativamente más alta, alrededor de  $5,61 \times 10^{-12}$  [115]. Estos valores indican que, dependiendo de la concentración final, la cantidad de hidróxidos de aluminio debiese ser mayor comparada con los de hidróxidos de magnesio. Por otra parte, el valor de  $\Delta G_f^\circ$  de formación señala que, desde un punto de vista termodinámico, la producción de hidróxidos de aluminio es más espontáneo que la de hidróxidos de magnesio, dado que  $\Delta G_f^\circ$  para el hidróxido de aluminio es -273,48 kcal/mol, mientras que para el hidróxido de magnesio es -200,05 Kcal/mol [116]. Por ende, se espera que, al generarse una mayor cantidad de hidróxidos metálicos de aluminio, estos serán los responsables de eliminar los contaminantes,

en cambio el magnesio debería permanecer en solución, aunque existe la posibilidad de que una cierta cantidad de este también precipite.

Lamentablemente, esta situación no se cumplió como se esperaba, aunque la baja concentración de magnesio encontrada en el agua tratada pudo haber sido influenciada por diversos factores. Durante el proceso de EC, el pH aumenta progresivamente en la solución, como han señalado varios estudios previos [117-120]. Este aumento en el pH es resultado de la rápida producción de iones hidroxilos debido a la reducción del agua en el cátodo [45, 121], lo que además produce aumentos locales de pH que, en los casos estudiados, seguramente sobrepasaron el límite de pH 9.5 necesario para la formación de hidróxidos de magnesio [114]. Cabe destacar que los potenciales alcanzados durante los ensayos de EC fueron, en promedio, de 1,92 V, lo que supera significativamente el estándar de 1,23 V correspondiente a la reacción de evolución de oxígeno [122]. De los ensayos realizados, se obtuvo un promedio de pH final de aproximadamente 7,1, el cual está por debajo del rango típico descrito, no obstante, algunas investigaciones han señalado que incluso a valores de pH como los obtenidos en este caso, es posible que ocurra la precipitación de hidróxido de magnesio [123, 124]. A pesar de la elección de mantener un pH por debajo de 5,0 con el propósito de prevenir la precipitación del magnesio y favorecer únicamente la del aluminio, no se logró evitar dicho proceso. Este suceso resultó finalmente en la reducción de la concentración de magnesio en la solución tratada.

En esta misma línea, se plantea que los mecanismos de desestabilización de los contaminantes también pueden haber contribuido a la disminución de la concentración del metal en cuestión. En términos generales, se sabe que la eliminación de los contaminantes se produce mediante tres mecanismos diferentes. El primero involucra la compresión de la doble capa alrededor de las partículas coloidales, inducida por las interacciones con las especies iónicas solubles generadas a partir de la disolución electroquímica de los electrodos de sacrificio [125]. El segundo mecanismo se relaciona con la neutralización de carga, que se logra a través de la adsorción de especies de metales iónicos, cationes hidronio y aniones hidroxilo [40] y el último mecanismo es la precipitación de hidróxidos sobre

la superficie de partículas coloidales, conocida comúnmente como coagulación de barrido [126]. Estos mecanismos mencionados operan simultáneamente durante el proceso, lo que sugiere que una fracción del magnesio puede formar hidróxidos si las condiciones locales lo permiten, o bien los cationes de magnesio interactúan directamente con los contaminantes, precipitando en cualquiera de estas dos condiciones, resultando en una disminución de la concentración de magnesio en la solución.

En resumen, la incorporación de concentraciones de 6% y 9% en peso de magnesio en los ánodos a base de aluminio no resultó en concentraciones de magnesio superiores a las iniciales en el lixiviado. Sin embargo, los resultados señalan que el empleo del electrodo de 88Al-12Mg incrementa la concentración de magnesio en un 23,7% con respecto a la concentración inicial. Esto abre la posibilidad, de manera preliminar, que este último material podría ser efectivo en la reducción del SP, una problemática que limita la reutilización del agua tratada como fuente de riego.

### **3.2.2 Remoción demanda química de oxígeno**

En la sección anterior se discutió sobre la cantidad de magnesio que permaneció posterior al tratamiento del agua, con el objetivo de potenciar la disminución del SP. En este apartado se estudia la DQO, un parámetro que es ampliamente reconocido por las agencias internacionales de tratamiento de agua como un indicador fundamental para evaluar la eficiencia de un tratamiento. De la Fig. 11, en donde se puede observar que la cantidad de DQO removida varía en función de la densidad de corriente, el pH y el tiempo de electrólisis. En esta figura se emplea una escala de colores que abarca desde el verde hasta el rojo para representar la eliminación de DQO. En este esquema de colores, los matices más cercanos al morado indican que se ha logrado una menor remoción de DQO, mientras que los tonos más próximos al rojo señalan una mayor eliminación de DQO, tal como se muestra en la escala de la Fig. 11.

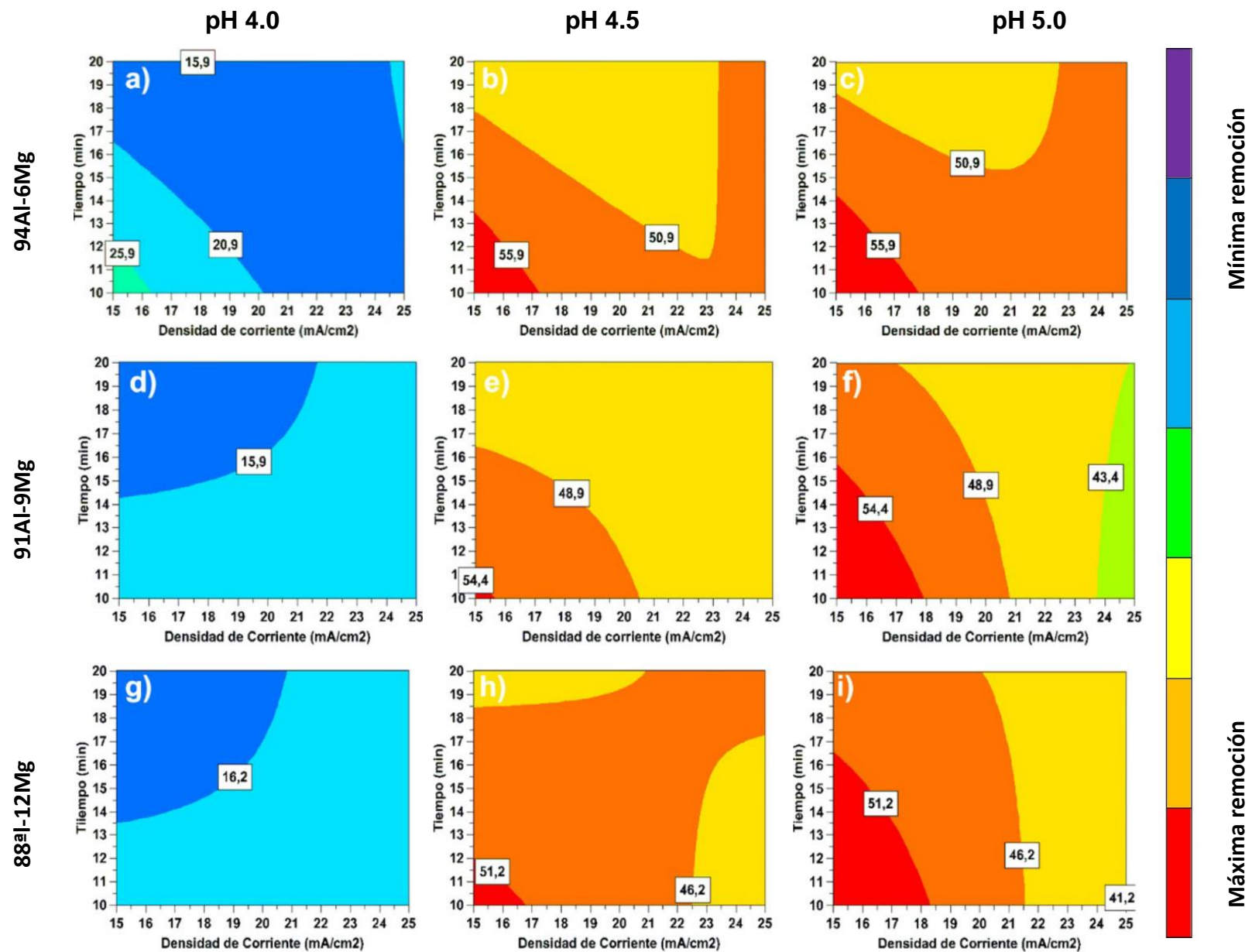


Fig. 11. Superficies de respuesta para la eliminación de DQO en función del pH, tiempo y densidad de corriente para los diferentes ánodos utilizados.

Las superficies de respuesta revelan patrones notables en la eliminación de DQO en relación con las diferentes condiciones operacionales. En la primera columna (ver Fig. 11 a), 11 d), 11 g)), caracterizada por tonalidades más cercanas al verde, se observa una eliminación de DQO relativamente baja, con un promedio del 19,3%. Sin embargo, al aumentar el pH a 4,5 (correspondiente a la segunda columna, ver Fig. 11 b), 11 e), 11 h)), comienza a aparecer una zona pequeña de color rojo, lo que indica una eliminación máxima de DQO, alcanzando un promedio del 53,8%. Al elevar aún más el pH al valor máximo de 5,0 (Ver Fig. 11 c), 11 f), 11 i)), las áreas rojas se expanden, sugiriendo que las máximas remociones se pueden lograr en rangos más amplios de las condiciones de trabajo utilizadas.

Continuando con la influencia del pH en la eliminación de DQO, es relevante destacar que según los diagramas de predominancia y el diagrama de Pourbaix [96], los hidróxidos de aluminio en forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se forman en un rango de pH que oscila entre 4,5 y 9,3. Como ya se ha venido discutiendo en las secciones anteriores, para el caso particular de esta investigación, se seleccionaron los valores de pH 4,0, 4,5 y 5,0, específicamente, con el propósito de mantener los iones de magnesio en solución y permitir que los iones de aluminio generen los hidróxidos metálicos. Así es importante destacar que, a pesar de que los valores de pH utilizados se encuentran en la parte inferior del rango en el que se generan los hidróxidos metálicos, los resultados muestran una eliminación significativa de DQO, alcanzando un valor máximo del 55,9%. Kashani et al. [127], demostraron que al trabajar con un pH inicial de 5,0, se logra una remoción de DQO del 63,2% bajo condiciones operativas de tiempo y densidad de corriente similares a las de este estudio. Sin embargo, otros investigadores indican que al aumentar el pH a valores entre 6,5 y 8,0, las eliminaciones de DQO pueden variar entre el 65-75% [58, 69, 70, 81]. Esto se debe a que, según los diagramas de predominancia, la especie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se encuentra en este rango de valores, lo que resulta en un aumento significativo en la eliminación de DQO.

Estos resultados recalcan la importancia del pH como un factor crítico en el proceso y su capacidad para mejorar significativamente la eficacia de eliminación de DQO.

Dichos resultados concuerdan con investigaciones previas en las cuales se mencionan que el pH es un parámetro fundamental en la eficiencia de remoción en un sistema de EC [45, 121, 128].

Para profundizar en detalle en otras variables involucradas, de los resultados obtenidos se observa que el aumento del tiempo de electrólisis conlleva a una disminución en la remoción de la DQO. Es importante destacar que las variaciones en la eliminación de DQO no muestran diferencias notables entre los diferentes ánodos utilizados. Para ilustrar este punto, el enfoque de la discusión se centrará en la aleación 91Al-9Mg como un ejemplo representativo. En concreto, se lograron las eliminaciones más eficientes al trabajar con una electrólisis de 10 min y una densidad de corriente de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , lo que resultó en una eliminación del 56,5% de la DQO. Al extender el tiempo de electrólisis a 15 min, se obtuvo una remoción de DQO del 52,1%. Sin embargo, cuando se aumentó aún más el tiempo de electrólisis, a 20 min, la eliminación de DQO descendió al 46,9%. Estos resultados son coherentes con investigaciones previas que indican que la eliminación de contaminantes en el proceso de EC tiende a alcanzar un valor constante o disminuye levemente después de un cierto tiempo, lo que implica que existe un tiempo específico en el que el proceso es más efectivo [94]. Cabe señalar que esta disminución se debe a la redispersión entre las partículas, reduciendo la eficacia de los coagulantes.

En relación con la densidad de corriente, se observa que al aumentar su valor de  $15 \text{ mA/cm}^2$  a  $25 \text{ mA/cm}^2$ , la remoción de DQO disminuye. Investigaciones similares respaldan estos resultados, como el estudio realizado por el grupo liderado por Simón [129], donde se investigó el impacto de este parámetro operativo en la eliminación de la DQO utilizando densidades de corriente de 15, 30 y  $45 \text{ mA/cm}^2$ . Sus resultados indicaron que al trabajar con una densidad de corriente de  $15 \text{ mA/cm}^2$  se logra una remoción del 22%, mientras que al aumentarla a  $30 \text{ mA/cm}^2$ , la eliminación de la DQO se elevó al 27%. Sin embargo, al trabajar con  $45 \text{ mA/cm}^2$ , la eliminación de DQO disminuyó al 23%. Hallazgos similares se encuentran en otras investigaciones, como la de Dan et al. [83], quienes reportaron que al utilizar una



densidad de corriente de  $35 \text{ mA/cm}^2$  se logra una remoción del 34% de la DQO, mientras que al utilizar una densidad de corriente de  $42 \text{ mA/cm}^2$ , la disminución de la DQO es del 32%. En resumen, aumentar la densidad de corriente más allá de las condiciones más favorable para cada caso de estudio resultará en una sobredosis de iones metálicos, lo que causa una alteración de la carga de las partículas, generando su reincorporación a la solución, por tanto, disminuye la eficiencia del tratamiento. Además, provocaría un aumento considerable del consumo energético.

En general, se destaca que en todos los escenarios analizados durante el tratamiento electroquímico, el electrodo con una menor concentración de magnesio en su composición química (94Al-6Mg) permite lograr una mayor remoción de DQO cuando se opera a una densidad de corriente de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , durante 10 min de tratamiento y a un pH de 4,5. Estos resultados indican que posiblemente los iones de magnesio o los hidróxidos de magnesio generan una interferencia leve en el proceso de eliminación de la DQO. Esta observación se sustenta en la mayor fuerza iónica de los iones de aluminio o los hidróxidos de aluminio, en comparación con los iones de magnesio o sus hidróxidos. En efecto, los hidróxidos de aluminio provocan una cinética de desestabilización más eficiente del contaminante, lo que se traduce en una eliminación más efectiva y rápida con las especies de aluminio[45]. En contraste, en la sección anterior (3.2.1) se buscó aumentar la concentración de magnesio en la solución después del tratamiento de EC, lo cual se logró utilizando la aleación 88Al-12Mg. Esto resultó en una concentración de  $164,4 \text{ mg/L}$  al trabajar a una densidad de corriente de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , durante 15 min de electrólisis y a un pH de 5,0. Por lo tanto, dado que el objetivo principal es reducir el SP para poder reutilizar el agua tratada en aplicaciones agrícolas, se decidió utilizar el material anódico 88Al-12Mg para abordar esta problemática específica, independiente que se analicen otras variables de interés en la siguiente sección, con el fin de corroborar esta decisión y, por supuesto, entender mejor el sistema en estudio.

A continuación, se lleva a cabo una comparación detallada del rendimiento entre el material anódico de aluminio puro, comúnmente utilizado en sistemas de EC, y los ánodos a base de aluminio-magnesio. Con el propósito de evaluar la efectividad de

estos ánodos, se han considerado varios indicadores de respuesta que analizan la calidad del agua tratada. Todas estas evaluaciones se realizaron bajo las condiciones más favorables previamente descritas para cada caso, proporcionando así una comparativa integral del desempeño de los diferentes materiales anódicos.

### 3.2.3 Determinación de parámetros operacionales para valorización del lixiviado

La eficacia de los ánodos, tanto de aluminio como de aluminio-magnesio, fue evaluada a través de las variables respuesta que incluyeron el sodio porcentual, turbidez, color y concentración de aluminio. Esta comparación se llevó a cabo mediante las condiciones operacionales más favorables, las cuales se describen en la Tabla 11.

**Tabla 11. Materiales anódicos y condiciones de trabajo para el sistema de EC.**

Aleación	pH	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (min)
Aluminio	4,5	15	10
Aluminio	5,0	15	15
94Al-6Mg	4,5	15	10
94Al-6Mg	5,0	15	15
91Al-9Mg	4,5	15	10
91Al-9Mg	5,0	15	15
88Al-12Mg	4,5	15	10
88Al-12Mg	5,0	15	15

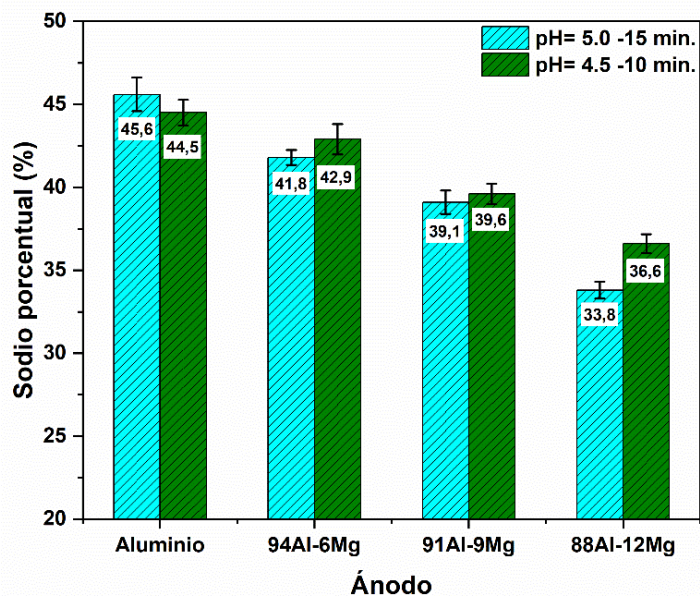
La valorización del lixiviado de vertedero para su uso como agua de riego enfrenta diversos desafíos, siendo uno de los más significativos el elevado contenido del SP, el cual persiste en el lixiviado después de someterse a los procesos convencionales de tratamiento. Este indicador tiene un impacto directo en el crecimiento y rendimiento de los cultivos. Un alto contenido de sodio en el suelo, es decir, un aumento en la sodicidad, conlleva a un deterioro en sus propiedades hidráulicas,

como la velocidad de flujo del agua y el control de la retención del agua, lo que a su vez afecta la absorción de agua y el desarrollo de los cultivos [29, 30].

La norma NCh 1333, titulada "Requisitos de calidad del agua para diferentes usos", establece criterios de calidad del agua en función de diversos requisitos relacionados con aspectos físicos, químicos y biológicos según el uso previsto, ya sea para consumo humano, ganadería, actividades recreativas, preservación de la vida acuática o riego. Entre otras cosas, esta norma proporciona la metodología para calcular el SP (ecuación (23)) y establece que, para ser considerada apta en el riego agrícola, el agua no debe exceder el 35% de SP. Las concentraciones de sodio, magnesio y calcio se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica Agilent Technologies modelo 204 AA con ionización de llama.

$$Na\% = \frac{Na}{Na+Ca+Mg+K} \times 100 \quad (23)$$

En la Fig. 12 se presenta el porcentaje de SP obtenido en cada una de las muestras de lixiviado tratadas. Es posible observar que a medida que aumenta la concentración de magnesio en los ánodos utilizados, el valor de SP disminuye gradualmente, llegando a un 33,8%. Este resultado es especialmente relevante ya que se encuentra por debajo del límite máximo permitido según la norma NCh 1333. Dicho valor se obtuvo utilizando únicamente el material 88Al-12Mg en condiciones de operación de 15 min de electrólisis y un pH igual a 5,0. Lamentablemente, en todos los demás experimentos realizados el porcentaje de SP superó el límite máximo permitido, llegando a valores por encima del 40%. Estos resultados indican que la utilización del material anódico 88Al-12Mg puede ser un candidato ideal para lograr la reutilización del lixiviado. Además, el uso de este ánodo garantiza una microestructura uniforme, lo que contribuye a mitigar posibles efectos corrosivos puntuales que podrían afectar al material.

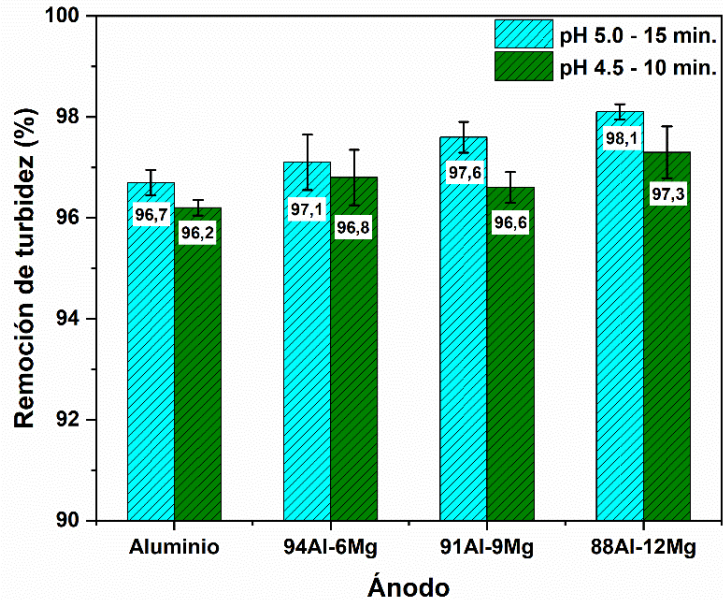


**Fig. 12. Gráfico de barras que muestran el porcentaje de disminución del SP en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo.**

En la Fig. 13 se observa el efecto de los diferentes ánodos y las respectivas condiciones de trabajo sobre la eliminación de la turbidez, la cual fue evaluada mediante un turbidímetro HANNA HI-98703, con un rango de medida de 0 a 1000 NTU, utilizando el procedimiento USEPA 180.1 según las normas EPA. Uno de los problemas fundamentales asociados al agua con alta turbidez radica en su impacto negativo en el crecimiento de los cultivos. Uno de los efectos más perjudiciales es la acumulación de sólidos en la zona radicular de las plantas [130]. Esta acumulación puede obstruir las raíces y, como resultado, restringir el suministro eficiente de oxígeno. Esta limitación genera estrés en los cultivos, lo que disminuye su resistencia a enfermedades y puede causar problemas graves en su producción [131].

Del gráfico de barras presentado en la Fig. 13 se desprende que, para un tiempo de electrólisis de 15 min y un pH de 5,0 (representado por las barras de color celeste), la eliminación de turbidez aumenta a medida que se incrementa la concentración de magnesio en los ánodos utilizados. En este contexto, el ánodo 88Al-12Mg logra la eliminación más alta, con un valor de 98.1%, lo que equivale a reducir la turbidez de 18,3 unidades de turbidez nefelométrica (NTU) a 0,35 NTU. Por otro lado, el ánodo

de aluminio puro obtiene la eliminación más baja en este escenario, con una remoción de la turbidez del 94,7%, equivalente a reducir la turbidez de 28,3 NTU a 0,97 NTU.



**Fig. 13. Gráfico de barras que muestran el porcentaje de remoción de la turbidez en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo.**

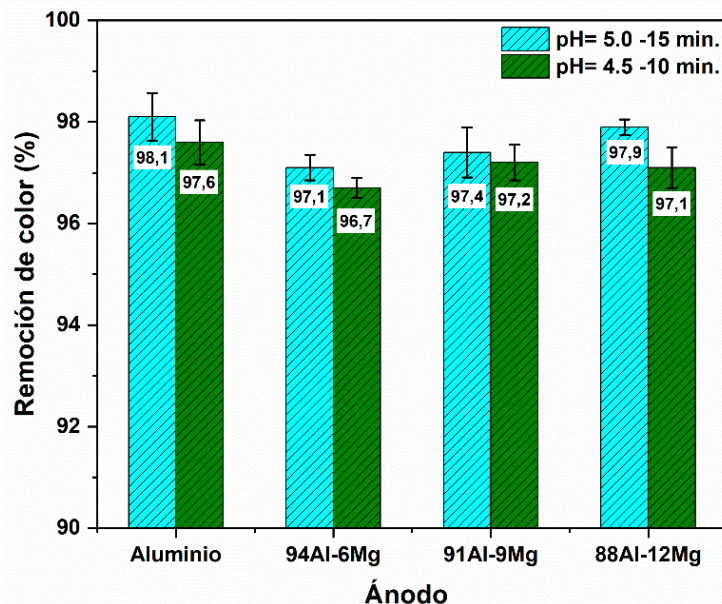
En contraste, al reducir el tiempo de operación a 10 min y ajustar el pH a 4.5 (representado por las barras de color verde), se observa que la máxima remoción de la turbidez se logra nuevamente con el electrodo 88Al-12Mg, alcanzando una eliminación del 97,3%, lo que significa disminuir la turbidez inicial de 18,3 NTU en el lixiviado a tan solo 0,49 NTU. Por otro lado, el aluminio puro logra una remoción de solo 96,2%. Estos resultados destacan la eficacia del ánodo 88Al-12Mg en la eliminación de turbidez en ambos pH y tiempos de operación, por ende, a medida que aumenta el contenido de Mg en el ánodo la remoción de turbidez también aumenta. La eficiencia de remoción de la turbidez a partir de la utilización de magnesio también fue reportada por el equipo de trabajo liderado por Zaldivar-Díaz [132].

En investigaciones previas se ha abordado la eliminación de la turbidez mediante el proceso de EC en situaciones similares. Por ejemplo, el grupo de Mohamad et al. [69] logró una reducción del 77% en la turbidez utilizando un tiempo de electrólisis

de 20 min y una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>. Ricordel et al. [78] exploraron el impacto de diferentes densidades de corriente y observaron que a medida que esta aumenta, también lo hace la remoción de turbidez, alcanzando un 74,1% de eliminación utilizando 210 min de tratamiento. Mahmad et al. [50] investigaron cómo diferentes potenciales eléctricos afectan la remoción y lograron un 89% de remoción en 60 min. Del mismo modo, el equipo liderado por Shivayogimath [133] informó una eliminación del 97% utilizando un tiempo de operación de 35 min. Estos estudios anteriores resaltan la variabilidad en las condiciones operativas para eliminar la turbidez en lixiviados de vertedero.

Los electrodos de aluminio-magnesio demuestran una clara superioridad en la eliminación de la turbidez en comparación con las investigaciones previamente discutidas. Estos resultados se atribuyen a la sinergia que surge de la incorporación de magnesio al material anódico de aluminio para su aplicación en procesos de EC. En este contexto, no solo se generan hidróxidos de aluminio, sino que también una fracción de magnesio en solución contribuye en la eliminación, ya sea formando hidróxidos metálicos o actuando en su forma de catión. Por consiguiente, la combinación de las condiciones operativas y los ánodos de aluminio-magnesio no solo favorecería remociones eficientes, sino que también se estima que se reducirá el consumo energético asociado al proceso. Debido al menor tiempo de tratamiento.

Continuando con la discusión sobre los diferentes parámetros que evalúan la calidad de agua luego del tratamiento, es relevante analizar el color como un parámetro independiente de la turbidez, a pesar de que la turbidez incluye componentes relacionados con la falta de transparencia del agua. Esto se debe a que el color y la turbidez son aspectos diferentes de la calidad del agua que tienen implicaciones distintas. Es ampliamente conocido que el color influye en la estética del agua y su aceptación en la comunidad, especialmente en aplicaciones recreativas y agrícolas. Por lo tanto, evaluar y controlar el color del agua es esencial para garantizar su aplicabilidad en diversos usos. El color se midió en la escala de platino-cobalto utilizando un espectrofotómetro Merck Spectroquant NOVA 60. Los resultados de remoción del color se muestran en la Fig. 14.



**Fig. 14. Gráfico de barras que muestran el porcentaje de remoción del color en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo.**

En el gráfico de la Fig. 14 se puede observar que, en los ensayos realizados con un tiempo de 10 min y un pH de 4,5, la eliminación del color alcanza un máximo del 97,6%. Esto significa que la concentración inicial del color se redujo de 1441 Pt/Co a 34,6 Pt/Co cuando se utilizó el ánodo de aluminio. Al realizar el tratamiento por 15 min a pH 5,0, la reducción del color alcanzó un valor de 98,1% utilizando nuevamente el ánodo de aluminio. Estos resultados son consistentes con investigaciones previas. Por ejemplo, Niza et al. [63] lograron una eliminación del color del 98% utilizando un tiempo de 35 min y una densidad de corriente de 41,6 mA/cm<sup>2</sup>. Soomro et al. [58] obtuvieron una reducción del color del 91% trabajando con un tiempo de operación de 120 min y una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup>. En la misma línea, Mahmad et al.[50] reportaron una eliminación del color del 98%. Estos resultados demuestran que la EC es eficaz en la remoción del color en una variabilidad de condiciones operacionales.

A pesar de la eficiencia demostrada con los resultados obtenidos, se observa que al aumentar la concentración de magnesio en el material anódico, se produce una ligera disminución en los porcentajes de eliminación del color en comparación con

el aluminio puro, aun considerando el error asociado a las mediciones. Es importante destacar que las altas concentraciones de materia orgánica, que incluyen ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y la fracción hidrófila, son las responsables del color marrón oscuro presente en los lixiviados [134, 135]. En este contexto, se plantea que los iones de magnesio afectan levemente en la eliminación de esta materia orgánica, lo que resulta en una menor eliminación del color. Estos hallazgos están respaldados por los resultados en la sección de DQO, donde se observó una menor eliminación de DQO cuando se trabajó con ánodos con mayores concentraciones de magnesio.

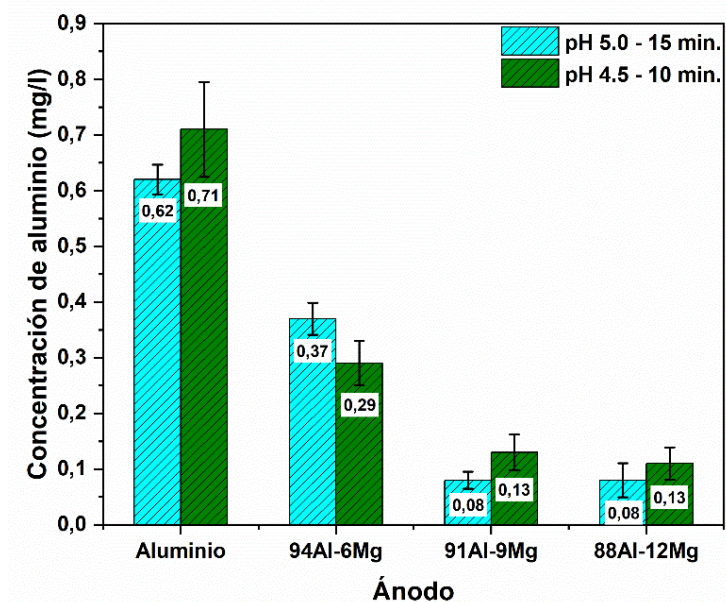
Finalmente, se analizó la concentración de aluminio en el agua tratada en cada uno de los ensayos realizados, utilizando la técnica de absorción atómica. Los resultados se presentan en el gráfico de barras de la Fig. 15, donde se observa claramente que la concentración de aluminio aumenta a medida que disminuye la concentración de magnesio en el ánodo. Es relevante destacar que la concentración inicial de aluminio en las aguas de lixiviado de vertedero es de 0,05 mg/L.

Los resultados de los experimentos mostraron un aumento en la concentración de aluminio en el agua tratada en comparación con los valores iniciales en todos los casos. Las concentraciones más altas de aluminio se observaron cuando se utilizó un ánodo de aluminio puro durante un tiempo de electrólisis de 10 min a un pH de 4,5, lo que resultó en una concentración de 0,71 mg/L de aluminio en el agua tratada. Por otro lado, las concentraciones más bajas de aluminio se obtuvieron al utilizar ánodos 91Al-9Mg y 88Al-12Mg, logrando en ambos casos una concentración de 0,08 mg/L cuando se utilizó un tiempo de tratamiento de 15 min a un pH de 4,5.

A pesar del aumento en la concentración de aluminio en el agua tratada en todos los casos, los niveles de aluminio se mantuvieron por debajo de los límites establecidos por la norma chilena, que establece un máximo de 5 mg/L de aluminio. Esto indica que las condiciones específicas utilizadas en el proceso de EC, como la densidad de corriente, el tiempo de electrólisis y el pH, permitieron un control efectivo de la concentración de este metal en el agua, lo que garantiza que el agua tratada no represente un peligro para su reutilización. Es relevante destacar que los resultados obtenidos utilizando los electrodos 91Al-9Mg y 88Al-12Mg mostraron



concentraciones de aluminio en el agua tratada incluso por debajo de los estándares para agua potable establecidos por la OMS, que oscilan entre 0,1 y 0,2 mg/L de aluminio [136].



**Fig. 15. Gráficos de columnas de barra que muestran la concentración de aluminio en la solución final en función de los distintos materiales anódicos a diferentes condiciones de trabajo.**

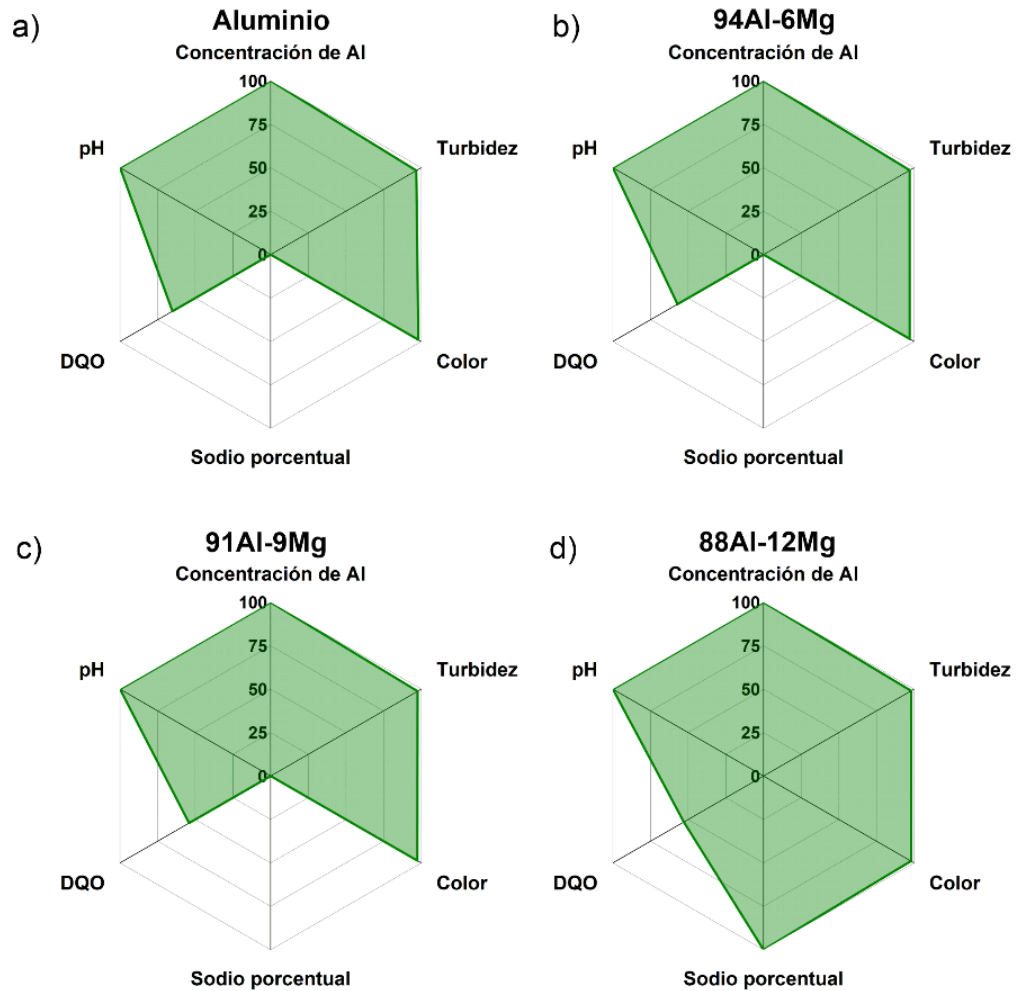
Los resultados obtenidos en este estudio son favorables cuando son comparados con investigaciones previas que han utilizado aluminio como ánodo en el sistema de EC. En muchos de estos estudios se han reportado concentraciones de aluminio en el agua tratada que oscilan entre 3,14 y 6,87 mg/L [137, 138], lo que resalta aún más la eficacia de las condiciones de operación seleccionadas en esta tesis.

Con el fin de brindar una representación más clara de la eficacia de los electrodos en la eliminación de contaminantes, se crearon gráficos radiales (Ver Fig. 16) exclusivamente para la condición óptima del sistema de EC: densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo de electrólisis de 15 min y pH 5,0. Estos gráficos proporcionan una visión general de la eficiencia de cada electrodo en estas condiciones operacionales. El gráfico radial representa un hexágono, donde cada arista del hexágono corresponde a una de las variables de respuesta discutidas a lo largo de este capítulo. Se añade la variable pH, ya que, de acuerdo con la normativa chilena,

para que el agua tratada sea apta para su reutilización en riego, debe mantenerse en un rango entre 6,0 y 9,0.

En la Fig. 16, cada arista del polígono representa el 100% de remoción para los casos de DQO, color y turbidez. Esto significa que cuando el sistema logra eliminar completamente estos contaminantes, el vértice del polígono se alcanza en la respectiva arista. Para el caso del pH, el vértice perfecto se encuentra dentro del rango establecido (6,0 a 9,0). En cuanto al SP y la concentración de aluminio, se considera un cumplimiento del 100% para los valores que estén por debajo de los límites establecidos por la normativa. Finalmente, se debe tener presente que la norma de regadío nada establece respecto del límite máximo aceptado para la DQO. Por lo tanto, la idea de los gráficos radiales es completar el polígono cuando se cumplan todos los requerimientos establecidos, es decir completar el polígono representa el material ideal para ser utilizado en el tratamiento de EC.

Se observa con claridad que para los diferentes ánodos utilizados en el sistema de EC se lograron adecuadas remociones de DQO, si bien como se mencionó en el primer capítulo esta variable respuesta es el indicador universal para evaluar la eficiencia de los tratamientos de purificación de agua, la máxima remoción alcanzada para este caso de estudio es de 60,3%, valor que a medida que se incrementa la concentración de magnesio en el ánodo disminuye. No obstante, cuando se requiere el uso del agua con fines más específicos, entran en juego variables de respuesta más restrictivas, como el SP y la concentración de aluminio. En este contexto, la aplicación de los ánodos de aluminio-magnesio, especialmente el 88Al-12Mg, presenta una ligera variación en la remoción de DQO, alcanzando el 54,2%. Aunque pueda dar la impresión de que el tratamiento está perdiendo efectividad, es importante destacar que este ánodo es el único que posibilita la reducción del SP (33,8%), variable respuesta fundamental cuando el objetivo del agua tratada es su reutilización como agua de riego



**Fig. 16. Gráficos radiales que comparan la eficiencia de los diferentes materiales anódicos sobre la disminución de DQO, color, SP, pH, turbidez y concentración de aluminio.**

### 3.2.4 Caracterización de los electrodos

Hasta este punto, se ha investigado la eficacia de los ánodos producidos en términos de su capacidad para eliminar DQO, SP, turbidez y color, además de controlar las concentraciones de aluminio en el agua tratada. Sin embargo, también es importante evaluar las condiciones de los electrodos después de cada tratamiento. En este sentido, se utilizó la microscopía electrónica de barrido para examinar la superficie de los diferentes ánodos, ya que es fundamental determinar si han experimentado desgaste o corrosión preferencial en ciertas zonas, u otros efectos adversos durante el tratamiento del agua. Identificar cualquier deterioro en la integridad de los ánodos

es crucial para garantizar su rendimiento en un eventual proceso continuo. Además, este análisis permitirá comprender mejor la durabilidad de los ánodos. La Fig. 17 muestra resultados para los dos conjuntos de condiciones: pH 4,5 y 10 min de tratamiento, y pH 5,0 y 15 min. En ambas condiciones, se utilizó una densidad de corriente constante de 15 mA/cm<sup>2</sup>. Posterior al tratamiento de EC, las muestras se secaron en una estufa a temperatura de 30°C durante 3 horas, para evitar humedad.

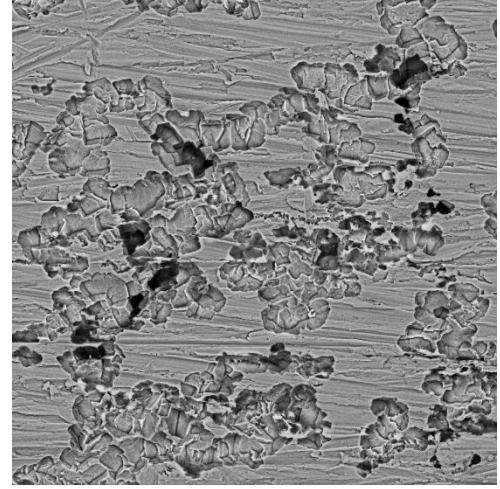
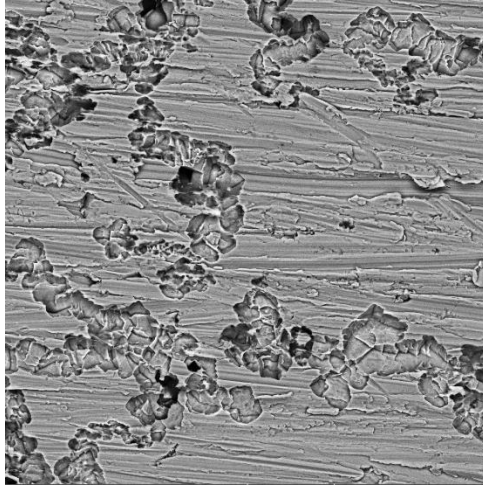
Las imágenes de la Fig. 17 muestran de manera evidente el desgaste superficial presente en los diferentes materiales anódicos utilizados. En todos los casos, se observa una oxidación superficial que se incrementa a medida que se prolonga el tiempo de operación, manteniendo constante la densidad de corriente. Estos resultados están respaldados por la Ley de Faraday, que establece una relación directa entre la cantidad de iones metálicos generados y el tiempo de electrólisis, así como con la corriente aplicada [14, 139]. Por lo tanto, al aumentar estos parámetros, se incrementa la disolución del material anódico y, en consecuencia, su deterioro superficial. Este fenómeno también ha sido corroborado en investigaciones previas que respaldan lo observado en este trabajo [118, 140, 141].

Por otro lado, según la literatura científica, tanto la disolución anódica como la formación de grietas en la superficie de los ánodos son el resultado de la combinación de la disolución electroquímica del material y diversas reacciones químicas que ocurren en la superficie [142]. Es sabido que este fenómeno se origina debido a las diferencias de potencial que existen entre la matriz del material y las zonas con mayor energía, como los límites de grano y/o los constituyentes de hierro en este caso. Por lo tanto, se postula que estos procesos aceleran la pérdida de masa en los materiales anódicos durante el proceso de EC. Además, es importante destacar que la presencia de iones cloruro en los lixiviados aumenta este efecto, ya que se sabe que la agresividad de estos aniones reduce la estabilidad del metal [143].

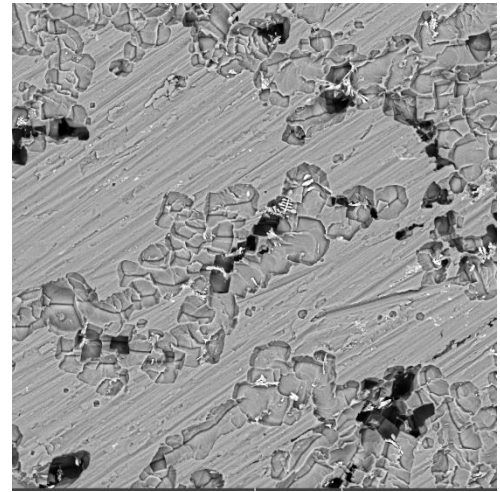
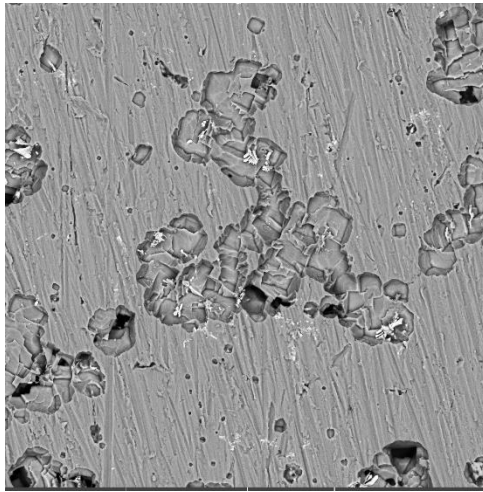
**pH 4.5 - tiempo 10 min**

**pH 5.0 - tiempo 15 min**

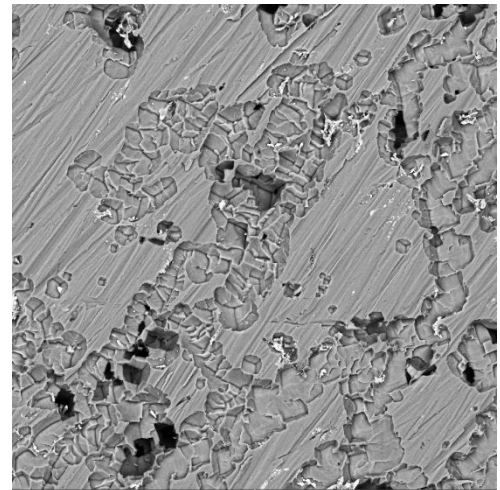
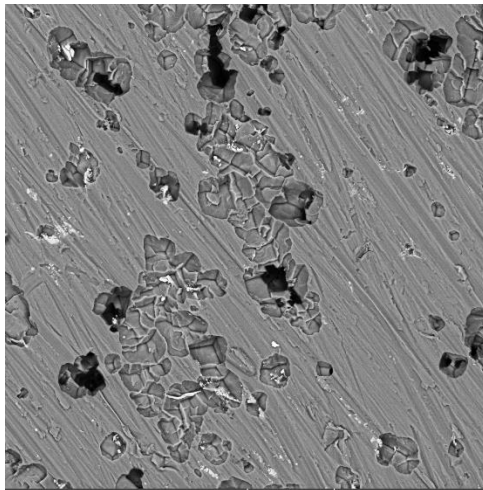
**Aluminio**



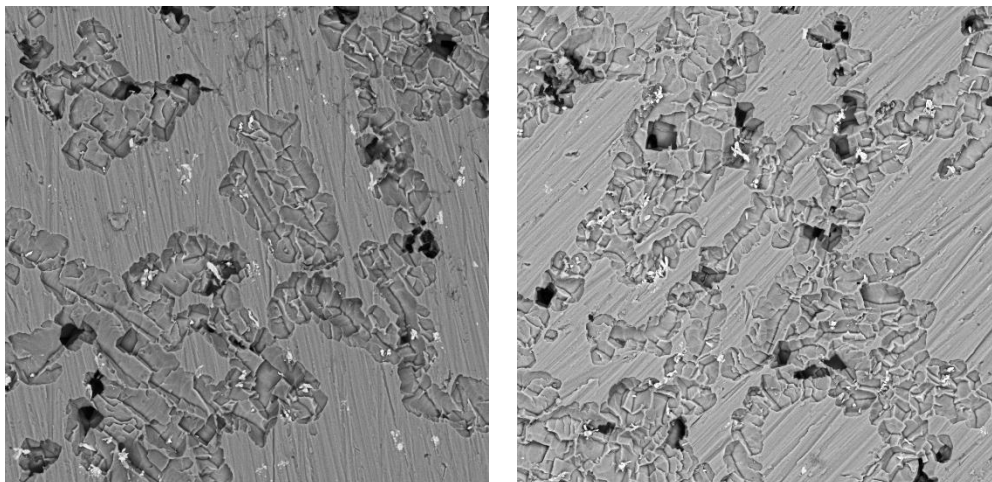
**94Al-6Mg**



**91Al-9Mg**



88Al-12Mg



**Fig. 17. Imágenes MEB (electrones retrodispersados) de los diferentes materiales anódicos utilizados a distintas condiciones de trabajo.**

Al comparar las condiciones operativas de densidad de corriente y tiempo de electrólisis bajo las mismas circunstancias, se observa que la ausencia de magnesio en la composición del electrodo conduce a un deterioro más localizado (es decir, se concentra en zonas de la superficie más puntuales) en comparación con las aleaciones aluminio-magnesio, que presentan una disolución por oxidación más uniforme. Esto se debe a que la presencia de magnesio permite una mayor resistencia a la corrosión [144]. Estos resultados también encuentran respaldo en los datos de pérdida de masa observados en la Fig. 18. Aunque los gráficos en general sugieren que no hay diferencias significativas en la pérdida de masa, resaltan una tendencia clara: al aumentar el porcentaje de magnesio en el material base de aluminio, la pérdida de magnesio tiende a disminuir.

La adición de magnesio a los ánodos de aluminio no solo mejora la eficiencia en la remoción de contaminantes, sino que también proporciona una mayor resistencia a la degradación electroquímica. Esto hace que los ánodos de aluminio-magnesio sean una opción prometedora para ser utilizados como materiales anódicos en el sistema de EC, talque permita la reutilización del agua tratada.

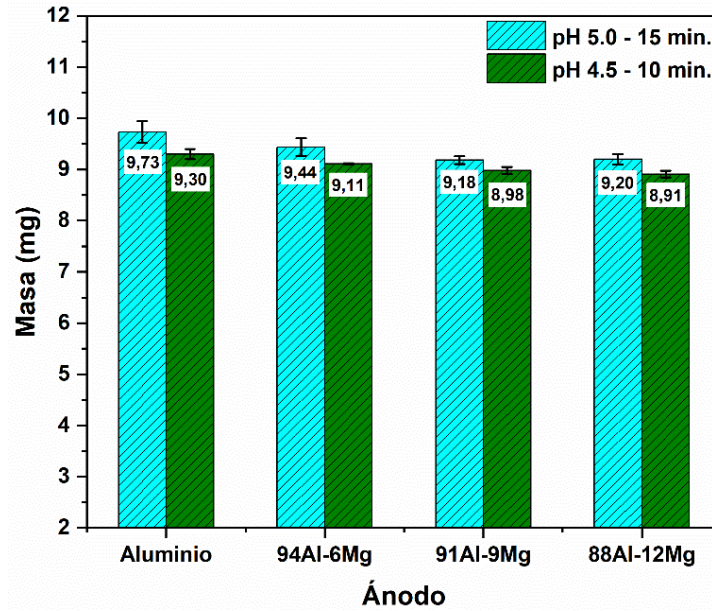


Fig. 18. Gráfico de barras que muestran la pérdida de masa de los diferentes materiales anódicos utilizados.

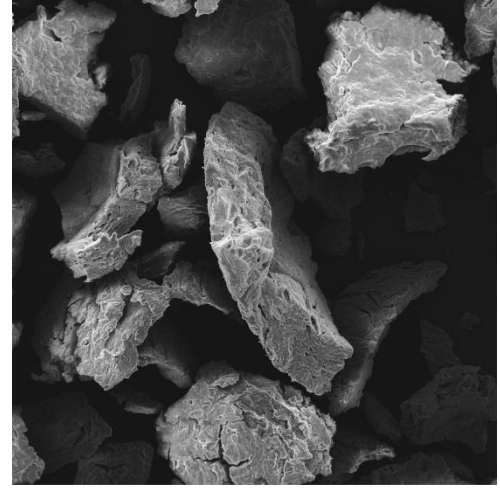
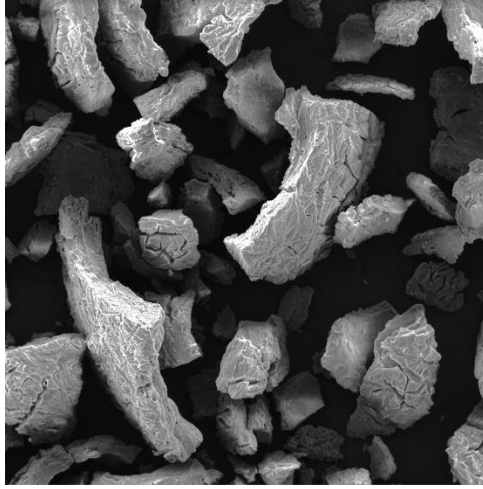
### 3.2.5 Caracterización de los lodos

Es ampliamente conocido que el sistema de EC implica la disolución anódica del material, lo que da lugar a la generación *in situ* de coagulantes. Estos interactúan con los contaminantes presentes en el lixiviado, desestabilizándolos y facilitando la formación de flóculos. A medida que los flóculos crecen, comienzan a precipitar y, como resultado, generalmente se depositan en el fondo del reactor en forma de lodo [145]. Los lodos generados en el tratamiento de lixiviado se sometieron a un proceso de secado en un horno a 105°C durante 12 horas, proceso habitual previo a su análisis [146]. Para analizar los desechos sólidos generados se utilizó el MEB para estudiar la morfología y el tamaño de las partículas, y análisis de EDS con el fin de identificar la composición química elemental cuasi-cuantitativa de estos subproductos. Para analizar los sólidos generados mediante MEB, estos fueron recubiertos con oro.

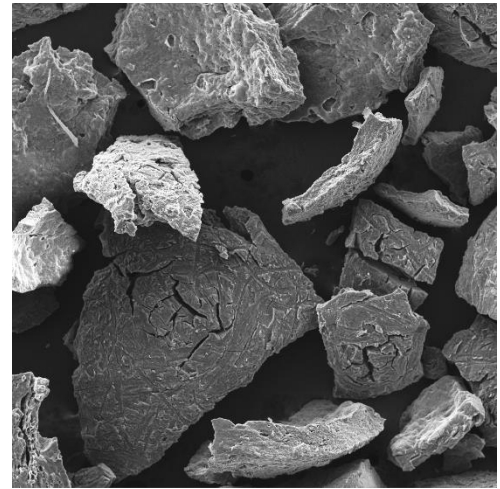
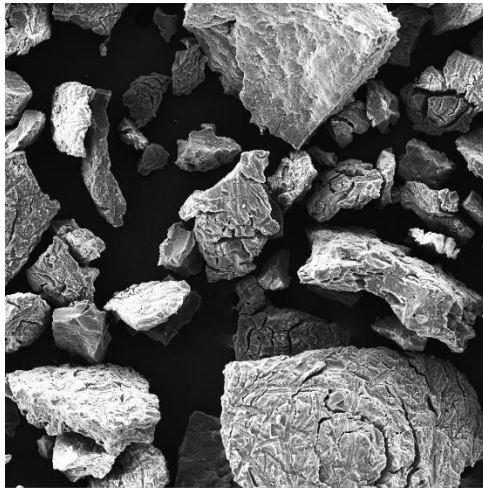
pH 4.5 - tiempo 10 min

pH 5.0 - tiempo 15 min

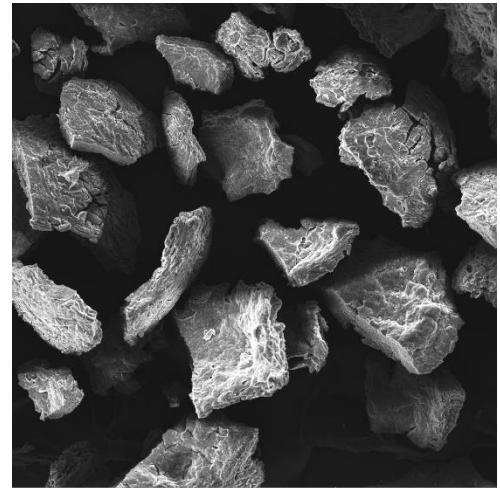
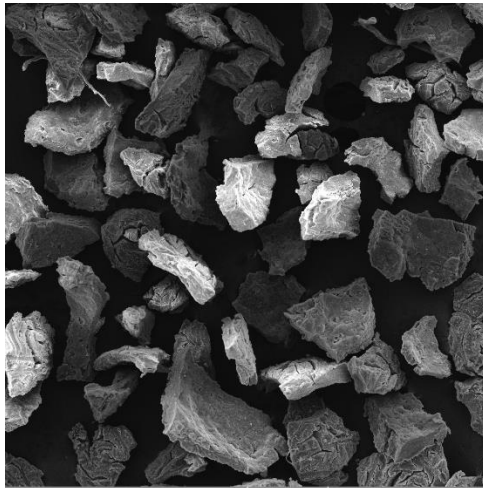
Aluminio



94Al-6Mg

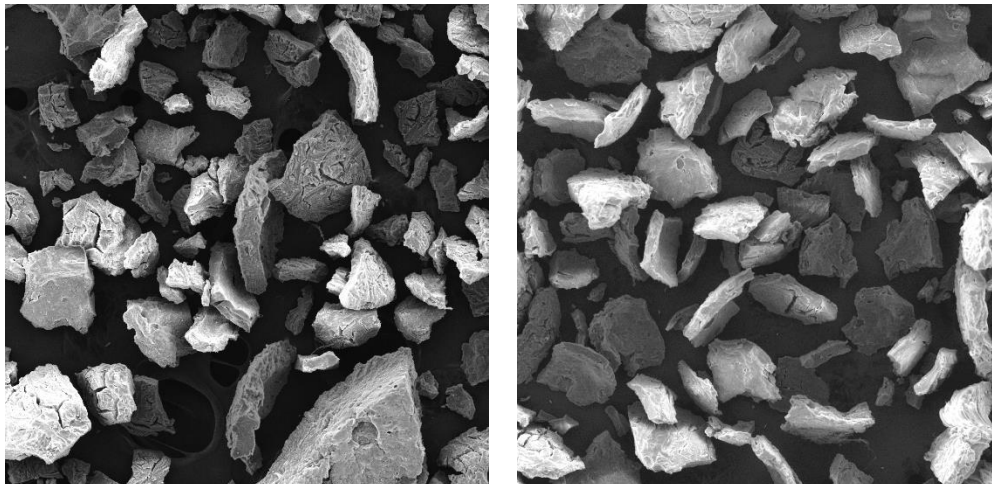


91Al-9Mg





88Al-12Mg

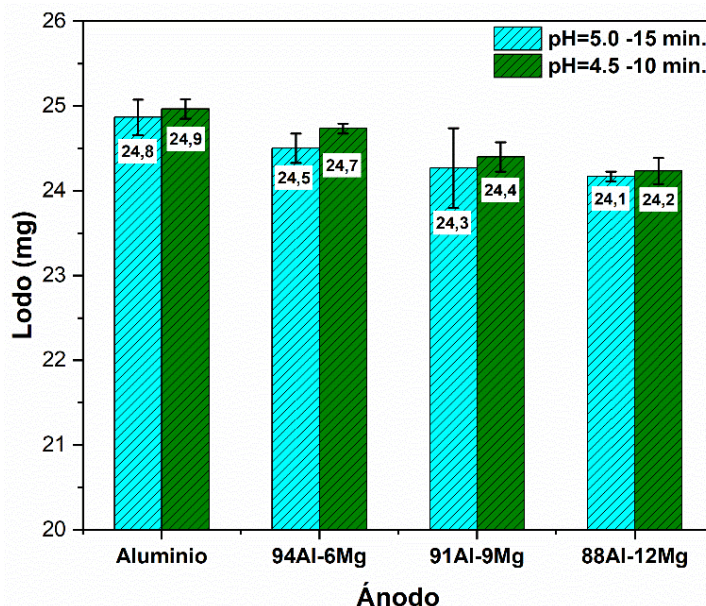


**Fig. 19. Imágenes MEB (electrones retrodispersados) de los lodos generados con los distintos materiales anódicos utilizados a diferentes condiciones de trabajo.**

A partir de la Fig. 19 se observa que en todos los casos los lodos muestran una mezcla de partículas bien definidas, aunque de forma y tamaño irregulares, lo que coincide con investigaciones previas que también han caracterizado los residuos sólidos generados después del tratamiento por EC [147-149]. Las partículas sólidas muestran una estructura compacta, lo que sugiere que los contaminantes presentes en el lixiviado se agrupan densamente durante el proceso de EC [142]. Además, se aprecia que los tamaños de las partículas son variables y pueden oscilar entre 120  $\mu\text{m}$  y 400  $\mu\text{m}$ . No obstante, es evidente que su tamaño tiende a disminuir a medida que se incrementa la cantidad de magnesio en el ánodo. Investigaciones previas [150, 151], han señalado que las partículas sólidas que conforman el lodo, al utilizar un material anódico de aluminio, tienden a ser más grandes en comparación con otros materiales anódicos como Fe y Zn. Esta mayor dimensión se atribuye a la capacidad de los hidróxidos de aluminio para adherir en su superficie una mayor cantidad de partículas contaminantes. Con esta premisa, se sugiere que esta tendencia también se manifiesta en este caso particular al incluir magnesio en los ánodos.

Por otro lado, se cuantificó la cantidad de lodo generado durante el sistema de EC. En la Fig. 20 se observa que la cantidad de lodo generado no varía significativamente para todos los casos. Es importante señalar que el ligero aumento

en la cantidad de lodo al utilizar un tiempo de 10 min en comparación con un tiempo de electrólisis de 15 min se atribuye a que, a menores tiempos, se logra una mayor eliminación de la DQO, lo que posiblemente indica una mayor concentración de partículas sólidas. Estos resultados concuerdan con los hallados en la sección donde se analizó la remoción de la DQO (sección 3.2.2).



**Fig. 20. Gráfico de barras que muestran la concentración de lodo generado para cada material anódico.**

Los resultados del análisis a través del EDS (Ver anexo 1) revelaron la presencia de una diversidad de elementos, incluyendo aluminio, oxígeno, magnesio, carbono, hierro, potasio y calcio, lo que concuerda con los hallazgos previamente informados en otras investigaciones [150-152]. Con base en los resultados del EDS, se crearon gráficos que representan el porcentaje en peso del carbono, aluminio y magnesio, como se ilustra en la Fig. 21. Estos elementos desempeñan un papel fundamental en la evaluación de la eficacia del sistema de EC con los electrodos utilizados, en línea con los objetivos planteados en esta tesis.

La cantidad de carbono presente en los lodos de alguna manera refleja la eliminación de compuestos orgánicos durante el proceso de EC, como se ha señalado previamente en la literatura [137]. Es relevante destacar que al emplear un tiempo

de tratamiento de 10 min se obtiene una mayor concentración de carbono en los lodos. Estos resultados son coherentes con los resultados de la sección 3.2.2 sobre la eliminación de DQO, que demostró su máxima eliminación en este tiempo de EC. Esto demuestra una vez más que existe un intervalo de tiempo más favorable para lograr las remociones máximas, después del cual la eliminación se mantiene constante o disminuye ligeramente debido a la redispersión de las partículas [47].

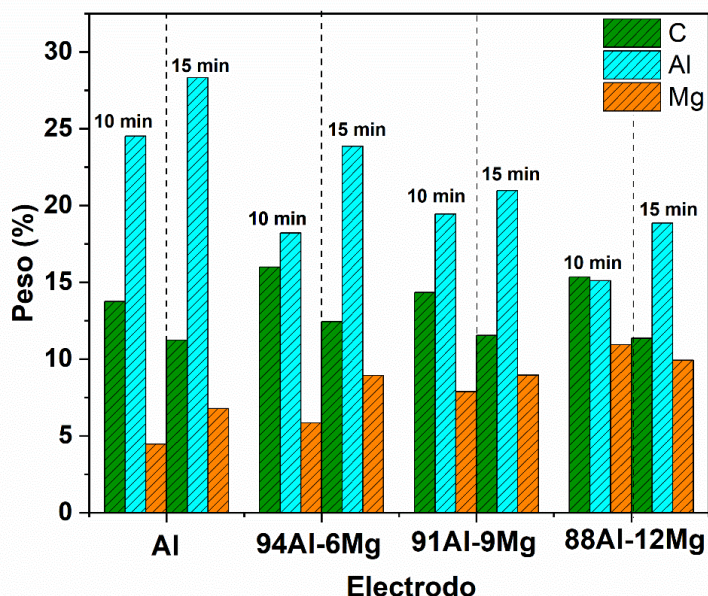


Fig. 21. Gráfico de barras que representan el porcentaje en peso de carbono, aluminio y magnesio en el lodo para los diferentes materiales anódicos, basados en el análisis de EDS.

Por otro lado, se observa una concentración significativa de aluminio en los residuos sólidos, lo que corresponde a la precipitación de hidróxidos metálicos, responsables de la reducción de los contaminantes presentes en el lixiviado [153]. No obstante, la concentración de aluminio experimenta una reducción proporcional al aumento de la cantidad de magnesio en el material anódico. Estos resultados concuerdan con la disminución observada en la concentración de aluminio en el agua tratada, consecuencia de la presencia de una mayor concentración de iones magnesio. Además, se evidencia un aumento en la cantidad de magnesio presente en los lodos

a medida que se incrementa la proporción de este elemento en los materiales anódicos.

La concentración inicial de magnesio en el lixiviado (132,9 mg/L) precipita durante el tratamiento, lo cual es coherente con la cantidad de este metal presente en el lodo cuando se utilizó aluminio puro como material anódico. Estos resultados no favorecieron la reducción del SP, como se discutió en detalle en el capítulo anterior. A medida que aumenta la concentración de magnesio en el material anódico, su presencia en los lodos también se incrementa, ya que una parte del magnesio permaneció en solución mientras que la otra precipitó. Estos resultados respaldan lo discutido en la sección sobre el SP, ya que se observó que al utilizar el ánodo 88Al-12Mg se logró un valor de 33,8% para el SP, con una concentración de 164,4 mg/L de magnesio en el lixiviado tratado.

### 3.3 Conclusiones capítulo 3

La síntesis de un material anódico a base de aluminio-magnesio a través de fundición y su aplicación en el sistema de EC para tratar las aguas de lixiviado de vertedero permitió obtener las siguientes conclusiones:

- La evaluación de la eficacia de los diversos materiales anódicos de aluminio-magnesio, a través de la medición de la concentración de magnesio en la solución y la eliminación de la DQO, reveló que la aleación 88Al-12Mg permite alcanzar una concentración de magnesio de 164,4 mg/L en solución y una eliminación del 54,2% para la DQO. Sin embargo, la máxima remoción se logró para Al94-6Mg con un 60,3%, sin embargo, la concentración de magnesio estuvo por debajo del valor inicial presente en el lixiviado (132,9 mg/L).
- Se logró determinar los parámetros operacionales más favorables para el proceso de EC sobre las aguas de lixiviado estudiadas, tal que maximizaron las eficiencias de las variables de respuestas. Dichas condiciones son una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo de electrólisis de 15 min y pH igual a 5,0.
- La reducción del SP solo se logró al emplear el material anódico 88Al-12Mg, alcanzando un valor del 33,8%. Este resultado abre la posibilidad de considerar el agua tratada como una fuente potencial para riego.
- Se lograron remociones eficientes de turbidez y color, alcanzando un 98,1% de eliminación en la turbidez y un 97,9% de remoción de color para la aleación 88Al-12Mg. Estos valores son ligeramente superiores a los obtenidos con otros materiales anódicos de aluminio-magnesio. Este resultado indica la existencia de una sinergia entre el magnesio y el aluminio, lo que facilita un aumento en la eliminación de estos contaminantes.
- La concentración inicial de aluminio en el lixiviado (0,05 mg/L) experimentó un aumento de 0,03 mg/L al utilizar el ánodo 88Al-12Mg, mientras que con

aluminio puro fue de 0,62 mg/L. Esto señala que la combinación de condiciones más favorables y la elección de la aleación 88Al-12Mg permite reducir la concentración de aluminio en la solución, atribuible a la mayor presencia de iones de magnesio.

- Los resultados del análisis de superficie de los ánodos revelaron que la adición de magnesio al material base de aluminio facilita una disolución más homogénea en toda la superficie, en comparación con el aluminio puro, donde la disolución es más localizada.
- En conclusión, se postula que la incorporación de magnesio en el material base de aluminio, en particular la aleación 88Al-12Mg, genera una sinergia que favorece la remoción de contaminantes, ya sea mediante la formación de hidróxidos de magnesio o en forma de catión. Además, logra reducir variables respuesta más restrictivas, como el SP. Este ánodo se presenta como el candidato ideal para tratar el lixiviado de vertedero estudiado en esta tesis cuando el objetivo es su uso en el riego de cultivos.

# ***Capítulo 4***

## ***Reúso sostenible***

Es cierto que la creciente crisis hídrica global es motivo de gran preocupación, y Chile no es la excepción. La proyección de un aumento del 30% en la demanda de agua para 2050 plantea desafíos significativos en un país que ya enfrenta un déficit de agua importante. El hecho de que el sector agrícola sea el mayor consumidor de agua en Chile, utilizando aproximadamente el 73% de los recursos disponibles, destaca la importancia de encontrar soluciones sostenibles para la gestión del agua. La reutilización de los lixiviados de vertedero es una de esas soluciones, ya que puede ayudar a reducir la presión sobre las fuentes de agua dulce y disminuir la demanda de agua fresca para riego agrícola y otros usos. Como ya se ha mencionado a lo largo de los capítulos anteriores, la EC es una tecnología eco-amigable interesante que puede contribuir significativamente a abordar los desafíos relacionados con el agua.

La problemática de la contaminación producida por los lixiviados es sumamente compleja, involucrando factores biológicos, físicos y químicos. En este contexto, los metales pesados se destacan como una preocupación significativa debido a sus efectos perjudiciales tanto para la salud humana como para el medio ambiente [135, 136]. La presencia de estos metales en el agua proviene de diversas fuentes, que van desde la aplicación de fertilizantes sintéticos en áreas agrícolas hasta la liberación de aguas residuales industriales sin un tratamiento adecuado [137]. Por lo tanto, resulta esencial llevar a cabo análisis detallados de la concentración de metales en el agua tratada, especialmente cuando se considera su uso en la irrigación de cultivos.

Llevar a cabo bioensayos de fitotoxicidad para evaluar el nivel de toxicidad presente en las aguas tratadas es un factor relevante. En el caso particular de esta tesis, esto es esencial para determinar si el proceso de EC con ánodos 88Al-12Mg permite la reutilización segura del agua tratada. En este capítulo se examinan las regulaciones internacionales y nacionales relacionadas con los requisitos para utilizar estas aguas tratadas en riego, además de llevar a cabo ensayos biológicos para evaluar la toxicidad y el impacto en el crecimiento de los cultivos.



#### 4.1 Regulaciones internacionales y nacionales

En la Tabla 12 se presenta un listado de las concentraciones máximas de los metales permitidos en las aguas de regadío según la legislación vigente en varios países, incluyendo Estados Unidos, China, Italia y Chile. Esta tabla también muestra las cantidades de estos metales tanto en el lixiviado de vertedero inicial como en el lixiviado tratado con el sistema de EC. Cabe señalar que estas concentraciones se determinaron mediante un análisis de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés). Esta información permite comparar los resultados obtenidos durante el tratamiento de EC utilizando un material anódico de 88Al-12Mg y las regulaciones vigentes en diferentes regiones.

En términos generales, las concentraciones de metales en el lixiviado de vertedero, se encuentran por debajo de los límites establecidos por normativas internacionales y nacionales. Sin embargo, existen diferencias significativas entre las normativas de distintos países. Por ejemplo, en China, las concentraciones máximas permitidas de Co, Cu y Mo son de 1,0 mg/L, 1,0 mg/L y 0,5 mg/L, respectivamente, mientras que, en Estados Unidos los límites son más estrictos, con valores máximos permitidos de 0,05 mg/L, 0,2 mg/L y 0,01 mg/L para Co, Cu y Mo, respectivamente. En este sentido es alentador destacar que los resultados del tratamiento con el ánodo de aluminio-magnesio (88Al-12Mg) muestra concentraciones muy por debajo de ambas normativas. Específicamente, se registran concentraciones de 0,011 mg/L para Co, 0,014 mg/L para Cu y 0,003 mg/L para Mo, aunque las concentraciones ya estaban por debajo de los límites normativos previos al tratamiento, este ha propiciado una disminución aún más significativa. Por lo tanto, los resultados son relevantes cuando el objetivo es lograr el reusó con fines en la agricultura[154].

Es evidente que las normativas para cada país difieren en cuanto a las concentraciones máximas permitidas de los metales. Sin embargo, la OMS destaca que algunos metales, como el arsénico, plomo, cadmio, cromo, cobalto, uranio, entre otros, presentan cierto potencial cancerígeno [155]. Por lo tanto, resulta crucial caracterizar cualquier tipo de agua antes y después de someterse a un tratamiento de purificación.

**Tabla 12. Comparación de los niveles permitidos de metales en el agua de riego de acuerdo con la normativa de tres países. Se incluyen valores iniciales del lixiviado y del agua tratada.**

País	Ref.	Parámetros (mg/L)														
		As	Hg	Cr	Ni	Pb	Cd	Zn	Fe	Cu	Mn	Mo	V	Be	Co	Ba
<b>USA</b>	[156]	0,1	-	0,1	0,2	5,0	0,01	2,0	5,0	0,2	0,2	0,01	0,1	0,1	0,05	-
<b>China</b>	[157]	0,05	0,001	0,1	0,1	0,2	0,01	2,0	2,5	1,0	0,3	0,5	0,1	0,002	1,0	-
<b>Italia</b>	[155]	0,02	0,001	0,1	0,2	0,1	0,005	0,5	2,0	1,0	0,2	-	0,1	0,1	0,05	10,0
<b>Chile</b>		0,1	0,001	0,1	0,2	5,0	0,01	2,0	5,0	0,2	0,2	0,01	0,1	0,1	0,05	4,0
<b>Lixiviado Estudiado</b>																
		As	Hg	Cr	Ni	Pb	Cd	Zn	Fe	Cu	Mn	Mo	V	Be	Co	Ba
Lixiviado Inicial		0,074	<0,001	0,052	0,049	<0,019	<0,001	0,106	0,357	0,037	0,002	0,005	0,064	<0,001	0,041	0,007
Agua Tratada		0,001	<0,001	0,003	0,009	<0,019	<0,001	0,025	<0,002	0,014	0,002	0,003	<0,002	<0,001	0,011	0,004

Es evidente que las concentraciones de metales en el lixiviado disminuyen considerablemente al ser sometido al tratamiento de EC utilizando como material anódico aluminio-magnesio. Resultados similares se han reportado en investigaciones previas. Por ejemplo, el estudio del grupo científico liderado por Akbal [158] demostró que mediante el uso de un sistema de EC se logró eliminar el níquel en un 98%, el cobre y el cromo en un 100%, dichos resultados se obtuvieron al trabajar con un tiempo de electrólisis de 20 min, una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> y un pH igual a 3,0. Al comparar los resultados obtenidos en este estudio, se observa que las remociones de níquel alcanzaron un 81,6%, el cobre se redujo en un 62,2% mientras que el cromo experimentó una disminución del 94,2%. Aunque las tasas de eliminación informadas por Akbal et al. [158] son superiores, las condiciones operativas en el sistema estudiado en esta tesis son más favorables debido al papel crucial que desempeña el pH en la presencia de otros contaminantes (pH inicial igual a 5.0). Es esencial tener en cuenta que el pH del agua tratada, si se considera su reutilización como fuente de riego, debe mantenerse en un rango de 6 a 9. Por tanto, iniciar con un pH igual a 3.0 implicaría la necesidad de incorporar reactivos químicos para elevar el pH, lo que conlleva a un aumento en el consumo económico y obliga al manejo de reactivos químicos adicionales.

Otros estudios han informado remociones de zinc sobre el 97% [159], cuando se opera el sistema de EC a una densidad de corriente de 4,0 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo de operación de 45 min y un pH de 9,56. En contraste, la disminución de este metal para el caso en estudio logró un 76,4%. Aunque los resultados reportados por Al-Shannag et al. [159] indican una eliminación más significativa, es relevante destacar que el tiempo requerido en su sistema de electrocoagulación es considerablemente extenso, lo que podría implicar un mayor consumo energético aún a la baja densidad de corriente aplicada. Además, el pH utilizado en su estudio es notablemente alto en comparación con los estándares establecidos para la descarga de aguas o para su reutilización. Por lo tanto, es crucial recordar que la viabilidad económica y ambiental de cualquier sistema de tratamiento está estrechamente vinculada a consideraciones como estas, resaltando la importancia

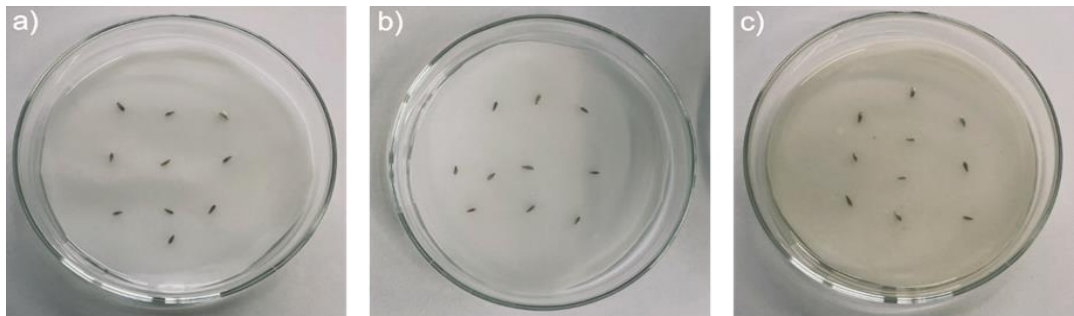
de optimizar las condiciones operacionales para lograr tanta eficiencia como sostenibilidad.

Finalmente, los resultados del tratamiento del lixiviado de vertedero mediante el ánodo de aluminio-magnesio (88Al-12Mg) indican que es factible cumplir con las regulaciones relacionadas con la presencia de diversos metales, lo que abre la puerta a la posibilidad de utilizar el agua tratada en actividades de riego. En este camino, resulta esencial llevar a cabo estudios sobre los efectos fitotoxicológicos del agua tratada, ya que estas investigaciones contribuirán a determinar los posibles impactos negativos del agua en los cultivos. Es importante destacar que, aunque el lixiviado sin tratar pueda tener aspectos visuales desfavorables, como una alta cantidad de sólidos suspendidos y color marrón característico, cumple al menos con los estándares establecidos para los metales pesados. No obstante, se reconoce que la percepción pública y la estética del agua también son aspectos cruciales para brindar a la población no solo seguridad, sino también la sensación de confianza en su condición. Por este motivo, se realizaron bioensayos para evaluar de manera integral la calidad del agua tratada.

#### **4.2 Ensayos fitotoxicológicos y crecimiento vegetal**

Más allá de solo los metales previamente considerados, la presencia de sustancias tóxicas en el agua podría tener consecuencias negativas en el desarrollo de los cultivos, ya que podrían inhibir la germinación de las semillas o su crecimiento. Por lo tanto, resulta fundamental analizar los posibles efectos perjudiciales de las aguas destinadas al riego. Una práctica común para evaluar estos efectos es llevar a cabo un análisis de fitotoxicidad como prueba biológica [160, 161], evaluando la germinación de semillas específicas altamente sensibles a la toxicidad [162]. La incorporación de este tipo de bioensayo en el proceso de análisis de aguas residuales permitirá determinar la presencia o ausencia de toxicidad para el material vegetal a nivel laboratorio.

El análisis de fitotoxicidad se realizó siguiendo el procedimiento sugerido en la investigación de Kwarciak-Kozłowska et al. [163], en donde se describe que se deben introducir 10 semillas en una placa Petri y agregar 5 mL de solución, como se muestra en la Fig. 22. Para este caso en particular, se utilizaron tres soluciones: agua potable (como referencia), lixiviado de vertedero sin tratamiento y agua tratada. Posterior a ello, las placas Petri, una vez tapadas, se colocaron en una estufa a 25 °C en condiciones de oscuridad y se mantuvieron durante 72 horas. En este caso de estudio se eligió la planta *Lactuca sativa* (lechuga) como organismo de prueba debido a que los ensayos de fitotoxicidad con semillas de lechuga son sencillos, rápidos, fiables y económicos [164].



**Fig. 22. Montaje de las semillas de lechuga en placas Petri con diferentes soluciones. a) Agua potable como referencia. b) Agua tratada. c) Agua de lixiviado de vertedero.**

Todos los ensayos de toxicidad se realizaron en triplicado. Tras el periodo de incubación, se procedió a analizar el índice de germinación mediante las siguientes ecuaciones [163]:

- Germinación radicular relativa (GRR)

$$GRR = \frac{R_E}{R_K} \times 100 \quad (24)$$

- Germinación relativa de semillas (GRS)

$$GRS = \frac{S_E}{S_K} \times 100 \quad (25)$$

- Índice de germinación (IG)

$$IG = \frac{GRR * GRS}{100} \quad (26)$$

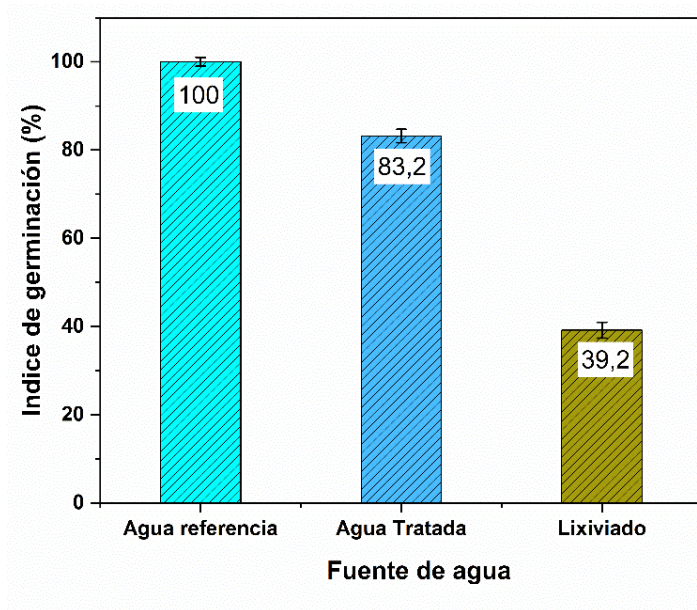
Donde,

- $R_E$  es la longitud de la raíz del brote en la muestra de ensayo.
- $R_K$  es la longitud de la raíz del brote en agua potable.
- $S_E$  corresponde a la cantidad de semillas que han germinado en la muestra.
- $S_K$  es la cantidad de semillas germinadas en el agua de referencia.

En la Tabla 13 se presenta el promedio de la longitud de la raíz del brote de cada semilla utilizada en las diferentes muestras. A partir de estas mediciones se calculó la GRR para las distintas fuentes de agua. Los resultados revelan solo una ligera diferencia en las longitudes obtenidas al usar agua potable en comparación con el agua tratada. Sin embargo, se observa una notoria disminución en el crecimiento radicular para las semillas germinadas en lixiviado, lo que podría indicar que el lixiviado sin tratamiento presenta cierta toxicidad y plantea dudas sobre su idoneidad para su uso en riego. Para una evaluación precisa de la toxicidad del agua se debe recurrir al índice de germinación, el que se presenta en la Fig. 23.

**Tabla 13. Promedio de la longitud de la raíz del brote de cada semilla utilizada en los diferentes ensayos, a partir de los datos se calcula índice GRR y GRS respectivamente.**

	Agua referencia	Lixiviado	Agua tratada
$R_{E1} (mm)$	1,5	0,6	1,2
$R_{E2} (mm)$	1,5	0,3	1,1
$R_{E3} (mm)$	1,4	0,6	1,1
$R_{E4} (mm)$	1,4	0,7	1,2
$R_{E5} (mm)$	1,5	0,6	1,1
$R_{E6} (mm)$	1,3	0,4	1,3
$R_{E7} (mm)$	1,3	0,6	1,2
$R_{E8} (mm)$	1,5	0,7	1,1
$R_{E9} (mm)$	1,2	0,6	1,0
$R_{E10} (mm)$	1,1	0,3	1,1
%GRR	-	39,4 ± 0,3	83,2 ± 0,4
%GRS	100%	100%	100%



**Fig. 23. Gráfico de barras que indican el índice de germinación de las semillas al utilizar agua potable como referencia, lixiviado de vertedero y agua tratada.**

La Fig. 23 muestra que el índice de germinación del lixiviado de vertedero en su estado inicial es solo del 39,2%. Este valor se sitúa por debajo de los umbrales recomendados para su uso en riego. Según lo reportado en la literatura los valores de IG por debajo del 50% sugieren una alta fitotoxicidad, valores de IG por debajo del 50% sugieren una alta fitotoxicidad; valores entre el 50% y el 80% indican una fitotoxicidad moderada, mientras que valores por encima del 80% implican que existe fitotoxicidad [165]. Por lo tanto, en el caso de las semillas de lechuga utilizadas en esta tesis, se considera que el lixiviado es fitotóxico, aunque este es un hecho que ha sido reportado innumerables ocasiones en la literatura, es más, se considera un residuo altamente tóxico [166].

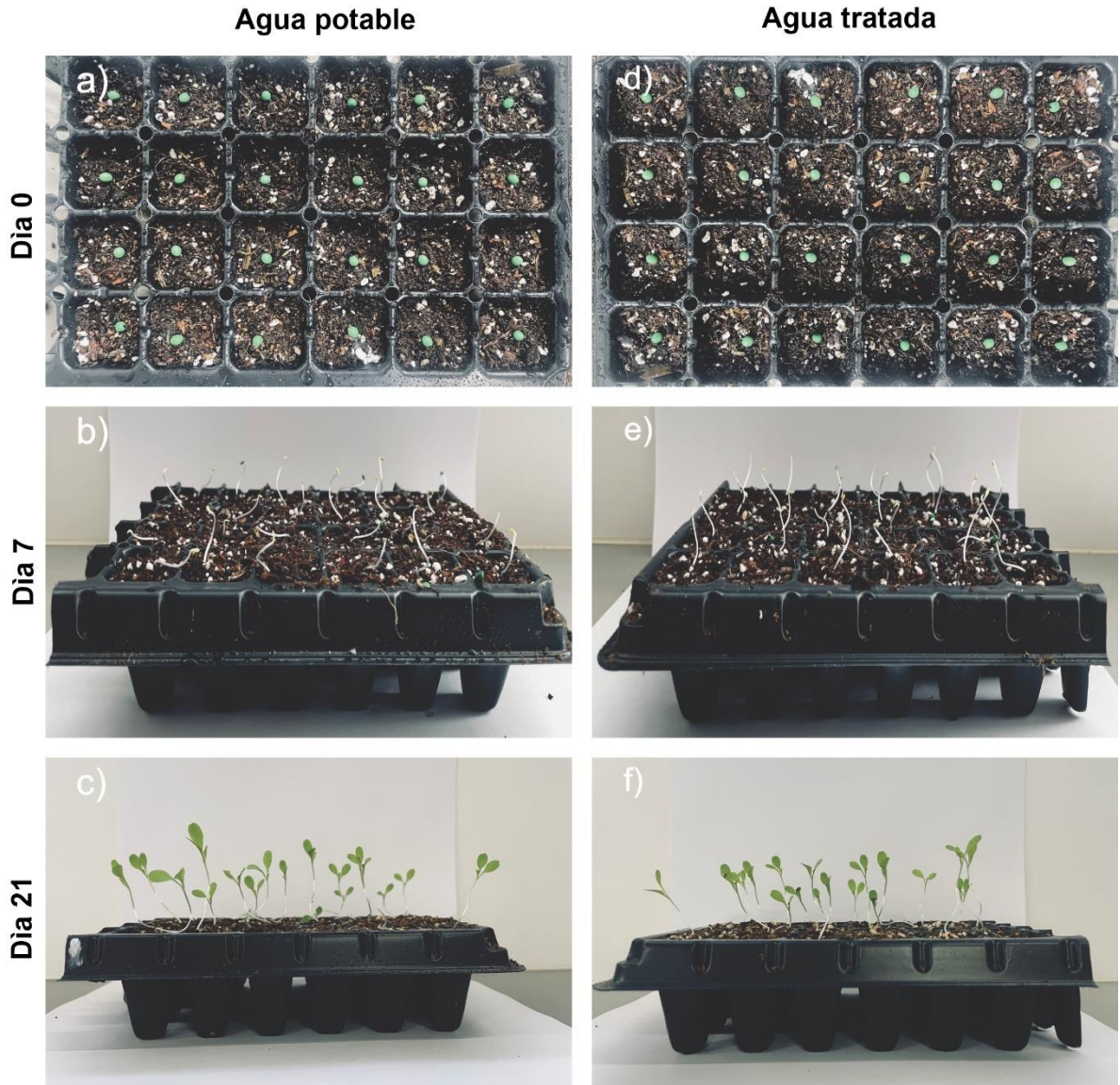
El agua tratada presenta un IG del 83,2%, lo que indica que el proceso de EC utilizando ánodos de aluminio-magnesio, específicamente 88Al-12Mg, logra reducir la toxicidad presente en el lixiviado inicial. Este valor obtenido se sitúa dentro del rango permitido para su uso como agua de riego [165]. Por lo que se puede afirmar con certeza que el efluente final es un líquido no fitotóxico y puede utilizarse para el

riego en el ámbito de la reutilización de agua en la agricultura. Los resultados demuestran que el lixiviado de vertedero, como efluente originalmente fitotóxico, se desintoxica de manera efectiva mediante este proceso.

El ensayo de fitotoxicidad proporciona información sobre el nivel de toxicidad, pero no identifica específicamente el elemento o compuesto responsable de su efecto tóxico. Esto es particularmente relevante dado que el lixiviado de vertedero tiene una composición variable y compleja. Según algunas investigaciones, la presencia de hidrocarburos y sus diversas formas alotrópicas puede inhibir la germinación de las semillas al obstruir los poros de las raíces, lo que resulta en daño a las estructuras de la pared interna y afecta la permeabilidad de la membrana celular, impactando tanto la absorción como la conducción de agua [167]. Estudios reportados por Rede et al. [168] y Gao et al. [169] han señalado que los xenobióticos, que incluyen microcontaminantes, pueden inhibir la germinación de las semillas y causar daños morfológicos, fisiológicos y moleculares en las plantas. Asimismo, es sabido que una elevada conductividad en las aguas podría afectar tanto la germinación o crecimientos de las semillas.

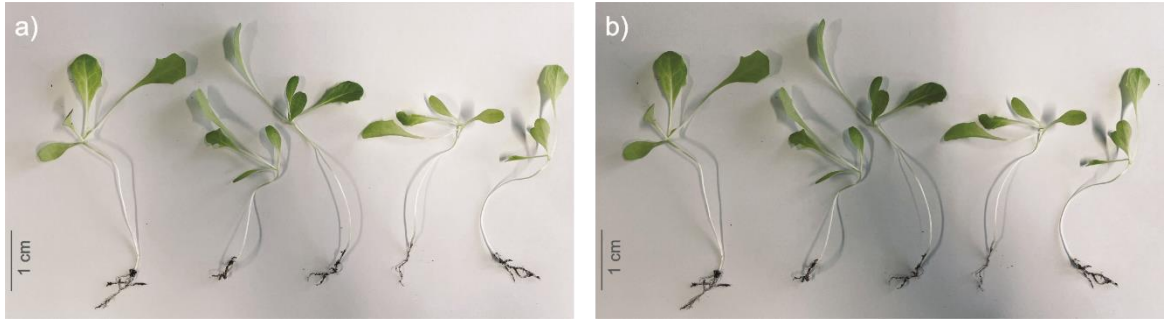
Para evaluar y asegurar aún más la eficiencia del sistema propuesto en el tratamiento del lixiviado y su potencial uso como fuente de agua para riego, se realizó un análisis de crecimiento de las plantas de lechuga durante un período de 21 días, siguiendo la metodología previamente reportada por Niu et al. [161]. Se sembraron 24 semillas en dos grupos separados, como se muestra en la Fig. 24 a) y 24 b). El primer grupo se regó con agua potable cada dos días, mientras que el segundo grupo se regó con agua tratada con la misma frecuencia e igual volumen. En ambos ensayos se logró una tasa de germinación del 95,8%, lo que equivale a 23 plántulas de lechuga germinadas, como se muestra en la figura 24 c) y 24 f). Estos resultados iniciales respaldan los hallazgos anteriores de los ensayos de fitotoxicidad, lo que demuestra que el agua tratada no retrasa la germinación de las semillas ni el crecimiento de las plántulas en su primera etapa de desarrollo que, cabe mencionar, es su estado más vulnerable.





**Fig. 24. Evolución del crecimiento de las plántulas por periodo de 21 días. a) y c) Distribución semillas, b) y e) Germinación, c) y f) crecimiento.**

La Fig. 25 a) y 25 b) muestran el crecimiento de las lechugas el día 21. En ambos casos no se aprecian diferencias significativas; en ambas muestras las plantas tienen entre 3-4 hojas primarias, los tallos de las plántulas son similares, lo que sugiere preliminarmente que no hay una variación de crecimiento discernible a simple vista entre ellas.



**Fig. 25. Extracción de las plántulas del almácigo posterior al periodo de 21 días de crecimiento. a) plántulas regadas con agua potable, b) plántulas regadas con agua tratada.**

Para llevar a cabo un análisis exhaustivo se realizaron dos mediciones esenciales. La primera consistió en determinar el peso fresco de las plántulas, mientras que la segunda implicó calcular su peso en seco. Para el segundo procedimiento, las muestras se colocaron en un horno a una temperatura de 80°C durante 72 horas, hasta que se alcanzó un peso constante, como se describe en la literatura [170]. Ambos pesos, tanto fresco como en seco, se obtuvieron para todas las plántulas.

Las plántulas regadas con agua potable mostraron un peso fresco de 0,543 gramos y un peso en seco de 0,089 gramos. En contraste, las plántulas regadas con agua tratada presentaron un peso fresco de 0,485 gramos y un peso en seco de 0,065 gramos. Estos resultados señalan que las plántulas regadas con agua tratada presentan una menor masa vegetal fresca en comparación con aquellas regadas con agua potable. Se postula que esta diferencia se atribuye al hecho de que el agua tratada posee una elevada conductividad eléctrica, con un valor de 7,8 mS/cm, en contraste con el agua potable cuya conductividad oscila entre 0,2 mS/cm y 0,8 mS/cm. La literatura sugiere que una alta conductividad crea una barrera que dificulta la absorción de agua y nutrientes, lo que a su vez afecta el crecimiento de las plantas [171]. Cabe señalar que a pesar de que este efecto se conocía desde antes de realizar el ensayo, se decidió no modificar la conductividad eléctrica del lixiviado de vertedero tratado para evaluar el uso de este RIL sin la necesidad de diluirlo y/o de modificar los resultados del tratamiento agregando sustancias químicas adicionales.

En resumen, se demuestra que el sistema de EC utilizando un material anódico 88Al-12Mg es una opción efectiva para el tratamiento de aguas de lixiviado de vertedero. Este proceso permite reducir tanto los contenidos de metales pesados presentes en el lixiviado como su fitotoxicidad. Por lo tanto, el agua tratada se perfila como un candidato potencial para su uso como agua de riego.

Finalmente, se sugiere que en futuros estudios se evalúe el impacto del agua de lixiviado tratado en las propiedades del suelo, proporcionando así una mejor comprensión de los fenómenos de intercambio de nutrientes y flujo de agua entre las plántulas y el suelo. Además, es crucial destacar que, a pesar de la alta conductividad presente en el agua tratada, estos hallazgos son fundamentales cuando se busca su reutilización. También sería viable considerar la dilución de un cierto porcentaje del agua tratada con agua actualmente utilizada para regadío, buscando alcanzar valores de conductividad más bajos. Esta medida resultaría beneficiosa, ya que contribuiría significativamente al aumento del recurso hídrico utilizable para agricultura pues los volúmenes se verían incrementados al incluir agua de lixiviado de vertedero tratada.

### 4.3 Conclusiones capítulo 4

El análisis entre distintas normativas internacionales y nacionales, junto con el estudio del nivel de toxicidad del agua tratada y su efecto en la etapa de germinación y crecimiento de las plántulas, ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- La aplicación del material anódico 88Al-12Mg demuestra ser eficaz para reducir la presencia de metales pesados. Después del proceso, se obtiene una concentración de aluminio de tan solo 0,08 mg/L, lo cual está muy por debajo de los límites establecidos por las normativas relacionadas con el uso del agua de riego, e incluso como fuente de agua potable.
- El lixiviado de vertedero sin tratamiento muestra una alta fitotoxicidad, con un índice de germinación de solo 39,2%. Sin embargo, tras realizar el tratamiento correspondiente, se logró elevar el IG a un valor del 83,2%, lo que indica que el agua tratada ya no presenta toxicidad perjudicial que pueda obstaculizar el proceso de germinación de las plántulas de *Lactuca sativa*.
- El examen del peso en fresco de las plántulas reveló una ligera diferencia entre las lechugas regadas con agua potable y aquellas regadas con agua tratada. Se observó una disminución de solo 10,7% en el peso fresco de las plántulas que recibieron agua tratada. Esta variación podría atribuirse presumiblemente al impacto de la conductividad eléctrica del agua. Estos hallazgos indican que, aunque el agua tratada parece ser adecuada para el riego y no presenta toxicidad perjudicial, la alta conductividad podría tener un impacto sutil en el crecimiento de las plántulas de lechuga.

***Capítulo 5***  
***Conclusiones***  
***generales***

## 5.1 Conclusiones

El trabajo realizado durante esta tesis de doctorado, cuyo objetivo general fue desarrollar ánodos de Al-Mg de manera que su uso en el tratamiento de EC de lixiviados de rellenos sanitarios permita la remoción de contaminantes tal que el agua tratada pueda ser utilizada como agua de riego permitió las siguientes conclusiones y sugerencias:

- El análisis de los datos reportados en la literatura durante las últimas décadas evidencia la dispersión en las condiciones de trabajo utilizadas para el tratamiento de lixiviado de vertedero. A la luz de estos resultados es evidente la necesidad de alinear los esfuerzos entre grupos de investigadores de manera de contribuir efectivamente al tratamiento de estos residuos líquidos.
- Según los resultados reportados para el tratamiento de lixiviado de vertedero se desarrolló un modelo predictivo para la remoción de la DQO, el que considera las cinco variables relevantes en el proceso de EC. Para lograr la máxima predicción del modelo y considerando la variabilidad de los datos, se introdujo el factor J, que relaciona la cantidad de hidróxidos formados durante la EC en relación con la concentración inicial de la DQO. Se lograron coeficientes de determinación,  $R^2$ , de 0,96 cuando se utilizan ánodos de aluminio y 0,94 utilizando ánodos de hierro. Estos modelos son de utilidad para el diseño de plantas de EC, a la vez que permiten una primera estimación de los gastos energéticos asociados.
- Se diseñaron y produjeron ánodos de aluminio-magnesio, con concentraciones de magnesio entre 6 y 12% en peso, encontrándose que, si bien todas ellas remueven una gran proporción de los contaminantes presentes en los lixiviados, solo la aleación 88Al-12Mg permitió controlar el sodio porcentual en el agua tratada. Las condiciones operacionales para el éxito del tratamiento fueron una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup>, un tiempo de 15 min y un pH de 5,0, alcanzándose remociones del 52,9% en

DQO, 98,1% en turbidez y 97,9% en color, a la vez que el sodio porcentual alcanzó un 33,8%.

- Al tratar el lixiviado de vertedero con un ánodo 88Al-12Mg y las condiciones operacionales adecuadas se demostró que, contrario al agua sin tratar, este no es fitotóxico, permitiendo la germinación y crecimiento de *Lactuca sativa*, vegetal ampliamente utilizado para determinar la calidad biológica del agua.

## 5.2 Sugerencias

En virtud de continuar con el trabajo desarrollado en esta tesis y con la perspectiva de llevarlo a futuro a nivel industrial, se sugiere:

- Diseñar y evaluar un sistema de electrocoagulación continuo, a nivel piloto, utilizando ánodos 88Al-12Mg, para el tratamiento de lixiviados de vertedero. Esto permitirá, además de conocer los factores de escalamiento, determinar la necesidad (o no) del actual tratamiento biológico previo al tratamiento mediante EC.
- La gestión de los lodos generados constituye uno de los desafíos principales en los procesos de EC. En ese contexto, se sugiere que futuros trabajos investiguen la posibilidad de añadir valor agregado a los lodos resultantes, dado que, según lo analizado en esta tesis, representan una fuente atractiva para su uso como fertilizante o incluso en la producción de materiales de construcción. Esta perspectiva ofrece una oportunidad interesante para abordar de manera más sostenible la gestión de residuos y aprovecharlos de manera beneficiosa en otros sectores.
- El análisis del peso en fresco y seco de las plántulas reveló una leve diferencia entre las lechugas regadas con agua potable y aquellas regadas con agua tratada, sugiriendo posiblemente la influencia de la alta conductividad eléctrica del agua tratada. Estos resultados señalan que, aunque el agua tratada parece ser adecuada para el riego y no muestra

signos de toxicidad, su elevada conductividad podría impactar negativamente en el crecimiento de las plántulas. En consecuencia, futuras investigaciones deberían enfocarse en examinar cómo la conductividad del agua tratada afecta el desarrollo de los cultivos y su posible influencia en las propiedades hidráulicas del suelo.

- Finalmente, con el trabajo realizado se abre la posibilidad de incorporar agua de lixiviado de vertedero tratada en distintos sectores productivos, ya sea en estado puro o diluida con agua de mayor pureza. Futuras investigaciones deberán abordar estas posibilidades para continuar creando valor a los que, hasta hoy, se consideran residuos líquidos.



***Capítulo 6***  
***Resultados de***  
***producción***

## 6.1 Resultados de producción

Publicaciones durante el doctorado:

- Operational variable effect on the COD removal efficiency using electrocoagulation in landfill leachate treatment". **Núñez, J.**, Larral, J., Roeckel, M., Fernández, K., Maril, M., Tobosque, P., Carrasco, C. Environmental Science Water Research & Technology (2023).
- Effect of the supporting electrolyte on the one-step electrodeposited CuInS<sub>2</sub> film for ZnS/CIS solar cells applications. C, Rodríguez., A, Delgadillo., **J, Nuñez.**, G, Cabello-Guzmán., A, Mera., Marie-Paule, Delplancke., M, Villacampa., C, Carrasco. Journal of Solid State Electrochemistry, (2020).
- Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry". **J, Núñez.**, M, Yeber., N, Cisternas., R, Thibaut., P, Medina., C, Carrasco. Journal of Hazardous Materials, 371 (2019), 705-711.
- Synthesis and structural analysis of electrodeposited Pb-Co films for oxygen evolution applications" de los autores M, Maril., P, Tobosque., **J, Núñez.**, C.A, Rodriguez., M.P, Delplancke., J.L, Delplancke., M, Yacaman., M. Josefina Arellano-Jimenez., F, Soldera., & C, Carrasco. Materials Characterization, 148 (2019) 3, 23-29.

Participación en eventos científicos:

- Diseño e implementación de un método para la fabricación de tubos de un Al-MMC obtenidos mediante rheocasting y extrusión inversa en caliente. Autores: G. Inzunza, J. Núñez, A. Candia, R. Navalon, C. Camurri, C. Carrasco. Congreso internacional de Metalurgia y Materiales 19° SAMCONAMET, Valdivia, Chile. 1 al 5 de octubre del 2018.

- Cold Rolling with rough rolls: A posible technique to obtain superficial nanograins”. Autores: C. Camurri, C. Carrasco, J. Maril, J. Núñez. Congreso internacional de Metalurgia y Materiales 19° SAMCONAMET, Valdivia, Chile. 1 al 5 de octubre del 2018.
- Synthesis of copper thin films by free-toxic chemical bath deposition”. Autores: P.Tobosque, J.Nuñez, P.Padilla, N.Cisternas, M. Maril, R.Navalón, C.Carrasco. EUROMAT 2019, Estocolmo, Suecia. 1 al 5 de septiembre del 2019.
- Obtaining tubes with high mechanical properties from used aluminium beverages cans”. Autores M.Maril, R.Navalón, N.Cisternas, C.Carrasco, P.Tobosque y J.Nuñez. EUROMAT 2019, Estocolmo, Suecia. 1 al 5 de septiembre del 2019.
- Síntesis de películas delgadas de cobre mediante CBD libre de tóxicos”. Autores P.Tobosque, J.Nuñez, P.Padilla, N.Cisternas, M. Maril, R.Navalón, C.Carrasco. Congreso internacional de Metalurgia y Materiales 19° SAMCONAMET, Valdivia, Chile. 3 al 7 de noviembre del 2019.
- Obtención de tubos para uso estructural a partir de latas de bebida de aluminio”. Autores R. Navalón, J. Núñez, C. Lara, P. Tobosque, M. Maril, C. Carrasco. Congreso internacional de Metalurgia y Materiales 19° SAMCONAMET, Valdivia, Chile. 3 al 7 de noviembre del 2019.
- Obtaining tubes with high mechanical properties from used aluminum beverage cans”. Autores R. Navalón, J. Núñez, C. Lara, C. Carrasco. Materials Science and Engineering (MSE), Darmstadt, Alemania. 22-25 de septiembre del 2020.
- Study of soiling on different photovoltaic glasses exposed in Atacama Desert”. Autores: P. Tobosque, M. Maril, J. Nuñez, C. Carrasco. Materials Science and Engineering (MSE), Darmstadt, Alemania. 22-25 de septiembre del 2020.

- Electrochemical oxidation of Mn-Mo-Fe anodes for use in seawater electrolysis”. Autores: M. Maril, P. Tobosque, J. Nuñez, J.L. Delplancke C. Carrasco, C. Salvo. Materials Science and Engineering (MSE), Darmstadt, Alemania. 22-25 de septiembre del 2020.
- Heating pre-treatment of copper ores and its effects on the bond work index. Autores: N. Cisternas, J. Núñez, P. Tobosque, C. Carrasco. EUROMAT 2021 Virtual, 13 al 17 de septiembre del 2021.
- Relation of soiling figures and environmental parameters: effects on optical properties of solar glasses exposed in arid zones. Autores: P. Tobosque, J. Núñez, P. Arriagada, G. Cabello-Guzmán, L. Morán, C. Carrasco. EUROMAT 2021 Virtual, 13 al 17 de septiembre del 2021.
- Surface modification of solar glass as a method of passive soiling mitigation. Autores: J. Núñez, P. Tobosque, A. Elgueta, M. Maril, C. Carrasco. EUROMAT 2021 Virtual, 13 al 17 de septiembre del 2021.
- Implementation of a lithium ion battery charge-discharge system and analysis of the effect of microstructural degradation. Autores: C. Lara, P. Tobosque, J. Núñez, M. Maril, C. Carrasco. EUROMAT 2021 Virtual, 13 al 17 de septiembre del 2021.
- Estudio del comportamiento y degradación de baterías de iones de litio en condiciones de operación asociadas al Desierto de Atacama. C. Lara, I. Vargas, P. Tobosque, J. Núñez, M. Maril, C. Carrasco. 20° SAMCONAMET, Mar del Plata, Argentina, 2022.
- Valorización de lixiviado de vertedero mediante aleaciones Al-Mg. J. Núñez, C. Carrasco, M. Yeber. 21° CONAMET-SAM, Viña del mar, Chile, 2023.

# ***Capítulo 7***

## ***Anexos***

## 7.1 Anexos análisis EDS.

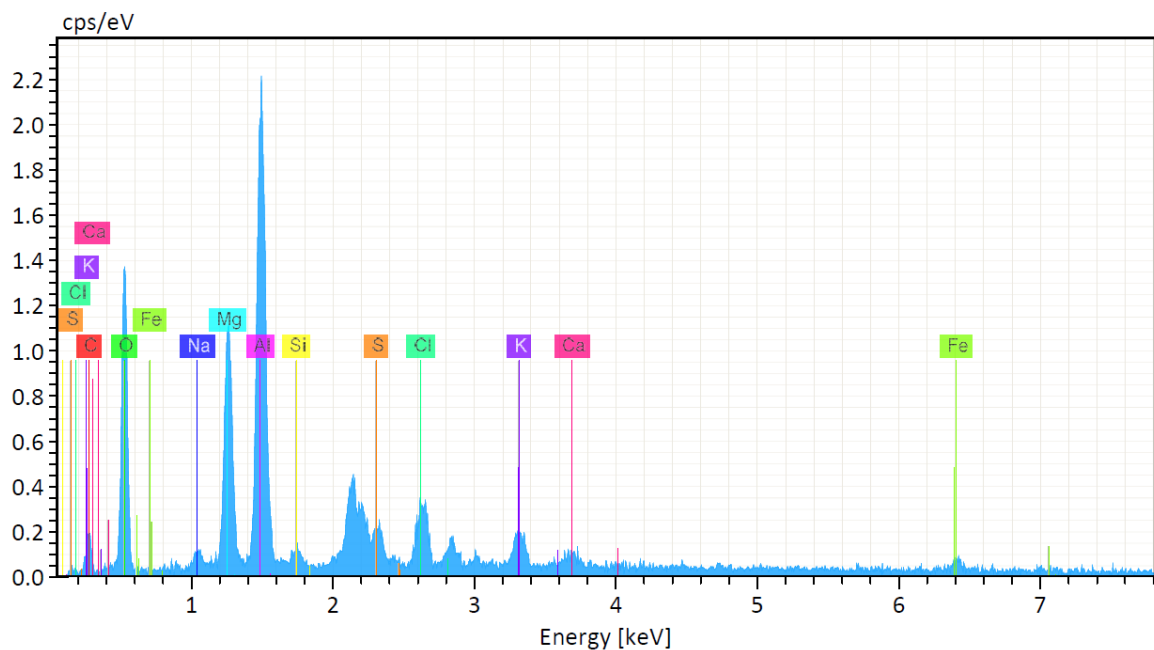


Fig. 26. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo Aluminio en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis.

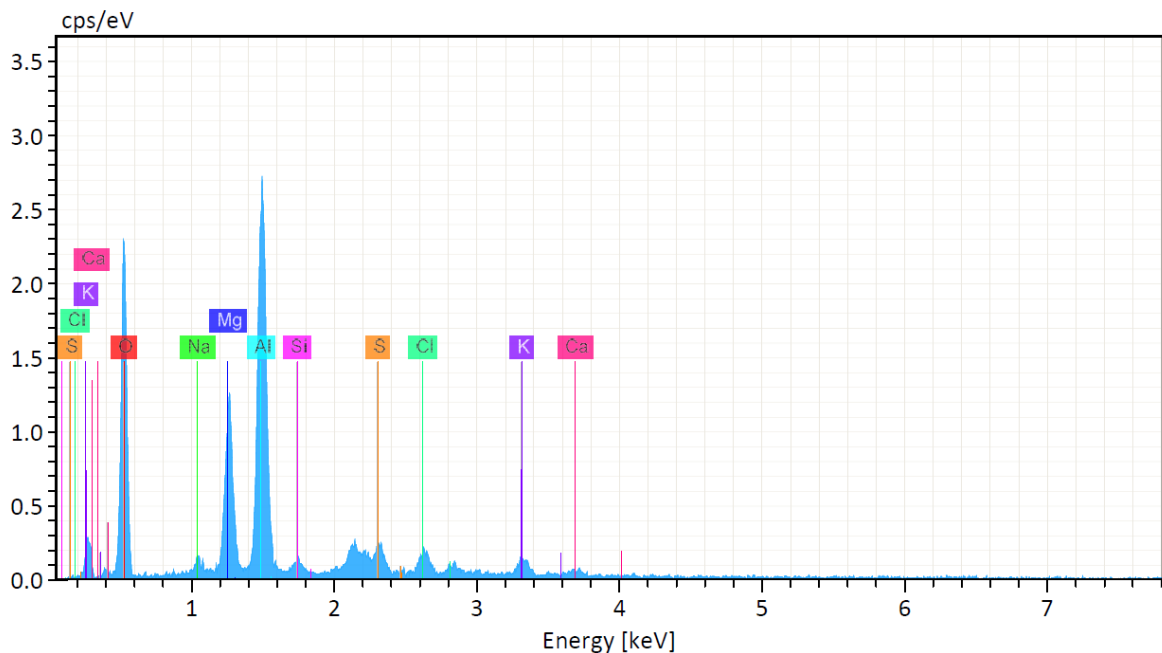
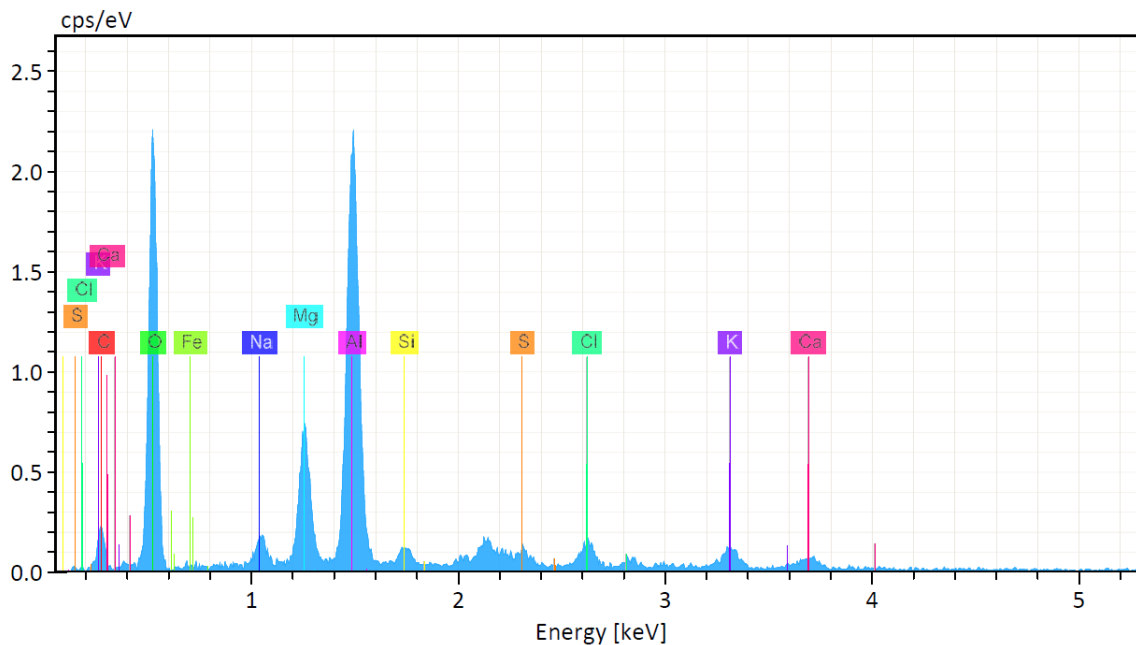
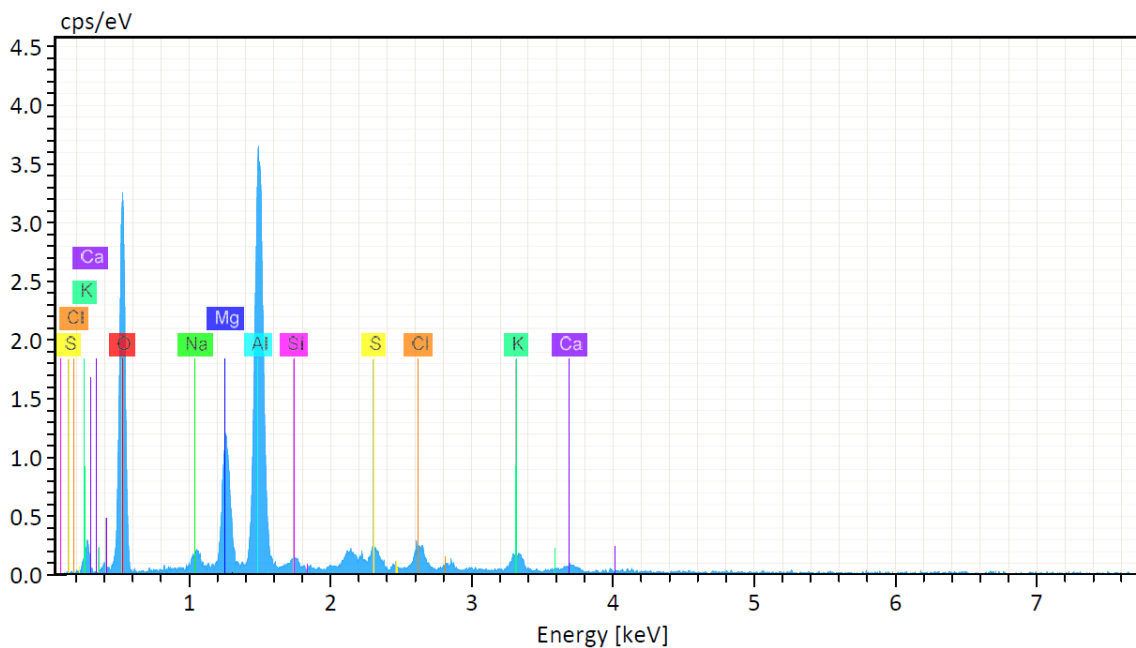


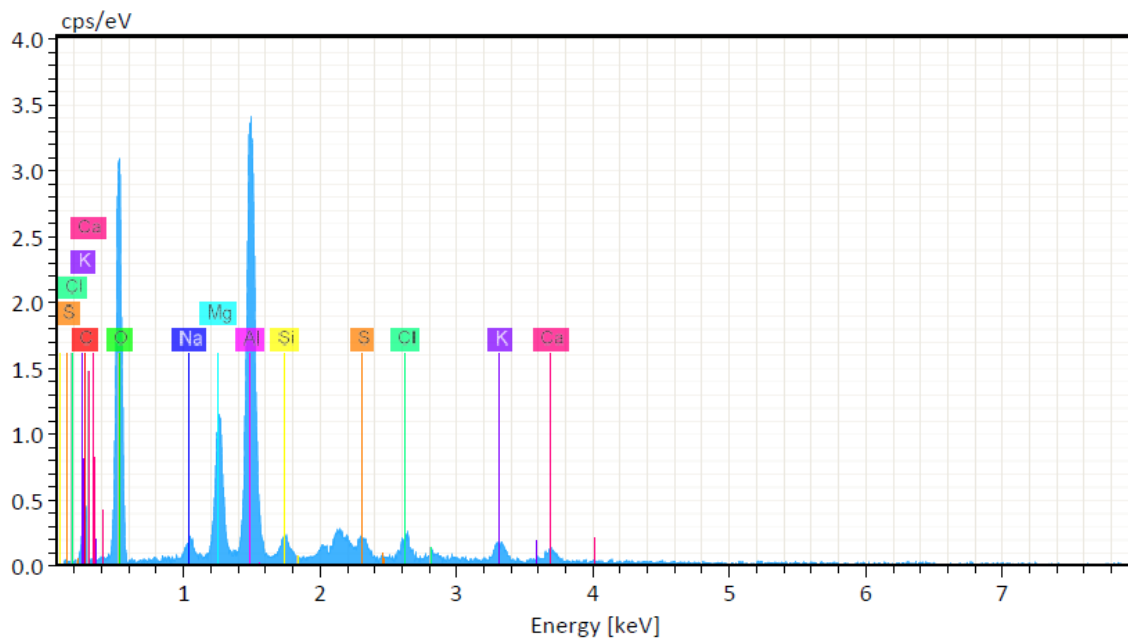
Fig. 27. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo Aluminio en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis.



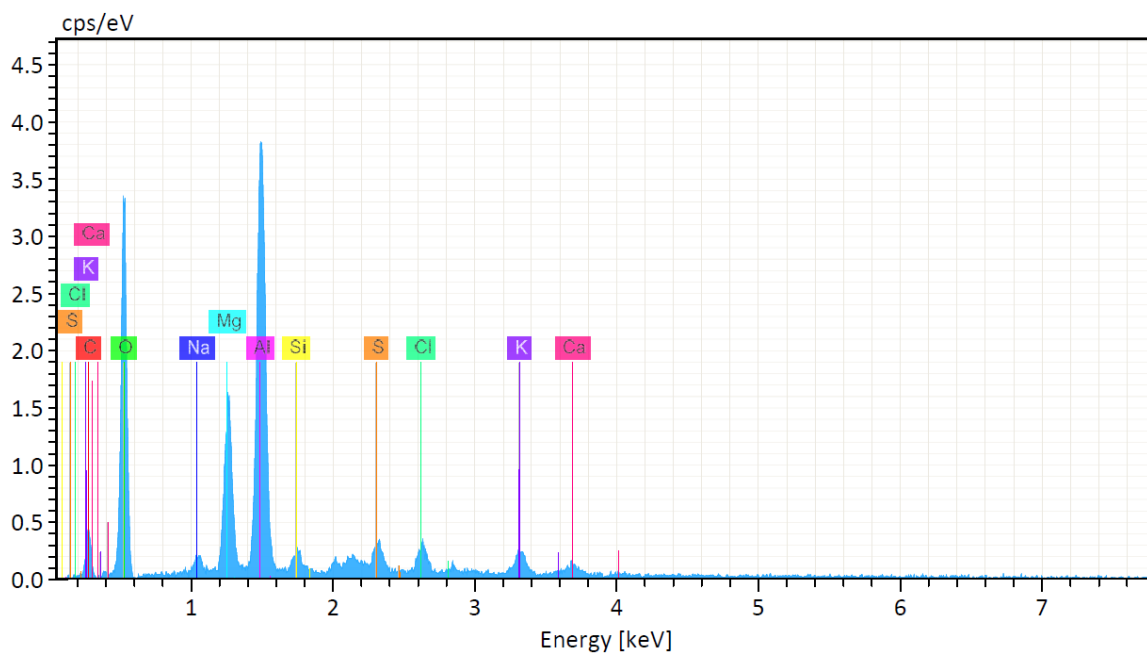
**Fig. 28. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 94Al-6Mg en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis.**



**Fig. 29. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 94Al-6Mg en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis.**

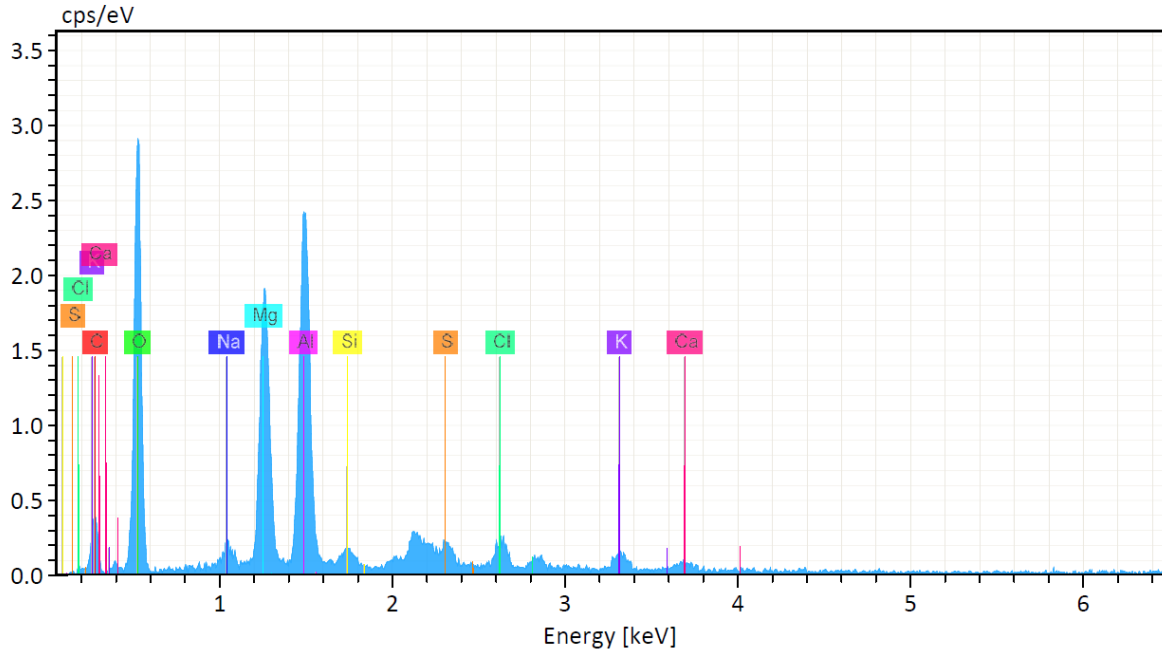


**Fig. 30. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 91Al-9Mg en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis.**

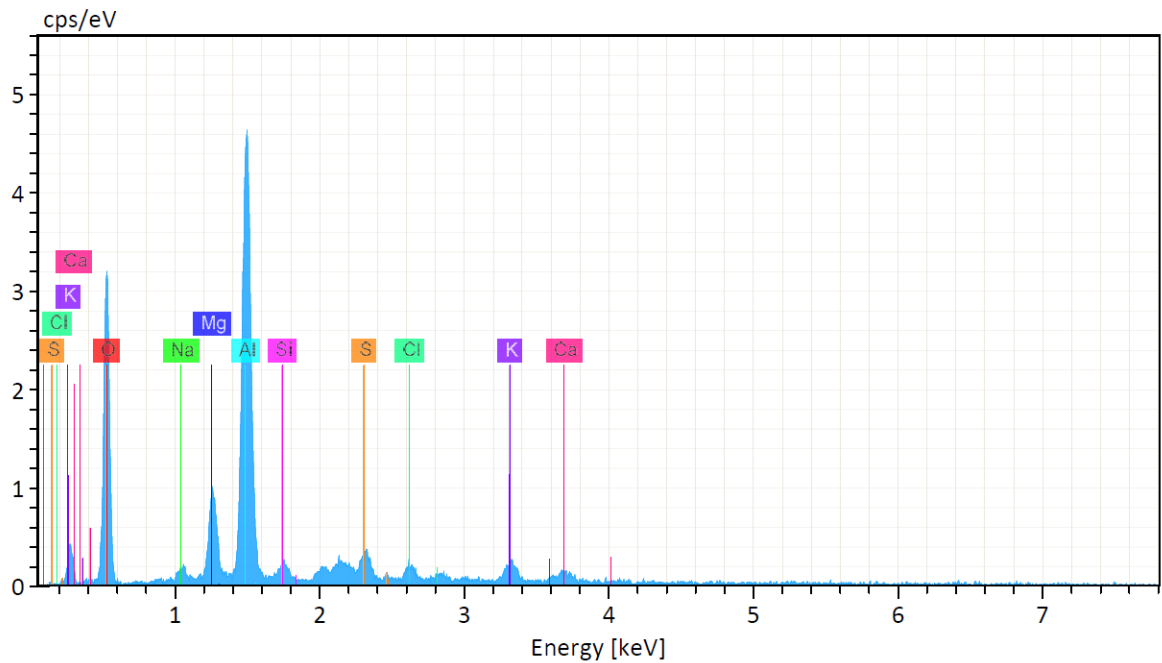


**Fig. 31. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 91Al-9Mg en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis.**





**Fig. 32. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 88Al-9Mg en condiciones de pH 4.5 y 10 min de electrólisis.**



**Fig. 33. Análisis EDS de lodos, correspondiente al utilizar el ánodo 88Al-9Mg en condiciones de pH 5.0 y 15 min de electrólisis.**

**Tabla 14. Composición química semi-cuantitativa mediante EDS de los lodos generados en el sistema de EC, utilizando pH 4.5 y 10 min para los diferentes ánodos.**

Elemento	Al Puro	94Al-6MG	91Al-9Mg	88Al-12Mg
Carbono	13,76	16,00	14,35	15,35
Oxígeno	50,29	52,01	50,11	51,19
Sodio	0,92	1,09	1,07	0,95
Magnesio	4,48	5,85	7,89	10,94
Aluminio	24,53	18,22	19,46	15,11
Silicio	0,81	0,94	0,91	0,78
Azufre	1,01	1,05	1,30	1,05
Cloro	1,06	1,13	1,18	1,24
Potasio	1,23	1,52	1,78	1,31
Calcio	0,81	1,18	0,89	0,89
Hierro	1,10	1,02	1,07	1,20

**Tabla 15. Composición química semi-cuantitativa mediante EDS de los lodos generados en el sistema de EC, utilizando pH 5.0 y 15 min para los diferentes ánodos.**

Elemento	Al Puro	94Al-6MG	91Al-9Mg	88Al-12Mg
Carbono	11,23	12,45	11,54	11,37
Oxígeno	45,29	44,38	49,63	51,42
Sodio	0,92	0,93	1,23	1,65
Magnesio	6,78	8,93	8,95	9,94
Aluminio	28,33	23,87	20,97	18,87
Silicio	0,90	0,84	0,79	0,80
Azufre	1,12	1,46	1,35	0,81
Cloro	1,45	2,75	2,32	1,41
Potasio	1,82	2,17	1,88	1,83
Calcio	0,98	1,03	1,02	1,38
Hierro	1,12	1,20	0,32	0,52

# ***Capítulo 8***

## ***Referencias***

## 8.1 Referencias

1. Yang, N., et al., *Environmental impact assessment on the construction and operation of municipal solid waste sanitary landfills in developing countries: China case study*. Waste Management, 2014. **34**(5): p. 929-937.
2. Kaza, S., et al., *What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050*. 2018: World Bank Publications.
3. CEPAL, N., *Evaluaciones del desempeño ambiental: Chile 2016*. 2016.
4. Fernandes, A., et al., *Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **176**: p. 183-200.
5. Burek, P., et al., *Water futures and solution-fast track initiative*. 2016.
6. Hídricos, E., *Radiografía del agua: brecha y riesgo hídrico en Chile*. 2018.
7. Renou, S., et al., *Landfill leachate treatment: Review and opportunity*. Journal of hazardous materials, 2008. **150**(3): p. 468-493.
8. Nabi, M., et al., *Landfill leachate treatment by graphite engineered anaerobic membrane bioreactor: Performance enhancement and membrane fouling mitigation*. Environmental Research, 2022. **214**: p. 114010.
9. Ren, Y., et al., *Comparing young landfill leachate treatment efficiency and process stability using aerobic granular sludge and suspended growth activated sludge*. Journal of Water Process Engineering, 2017. **17**: p. 161-167.
10. Mehmood, M., et al., *In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons*. Bioresource technology, 2009. **100**(10): p. 2741-2744.
11. Nhat, P.T., et al., *Stability of partial nitrification in a sequencing batch reactor fed with high ammonium strength old urban landfill leachate*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017. **124**: p. 56-61.
12. Torretta, V., et al., *Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: a review*. Sustain 9. 2017.
13. Ennil Bektaş, T., *Reduction dye in paint and construction chemicals wastewater by improved coagulation–flocculation process*. Water Science and Technology, 2017. **76**(10): p. 2816-2820.
14. Moussa, D.T., et al., *A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges*. Journal of environmental management, 2017. **186**: p. 24-41.
15. Matilainen, A., M. Vepsäläinen, and M. Sillanpää, *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review*. Advances in colloid and interface science, 2010. **159**(2): p. 189-197.
16. Verma, A.K., R.R. Dash, and P. Bhunia, *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*. Journal of environmental management, 2012. **93**(1): p. 154-168.
17. Kurniawan, T.A., W.-h. Lo, and G.Y. Chan, *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*. Journal of hazardous materials, 2006. **129**(1-3): p. 80-100.
18. Verma, A.K., *Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode*. Journal of Water Process Engineering, 2017. **20**: p. 168-172.
19. Zaroual, Z., et al., *Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent*. Journal of hazardous materials, 2006. **131**(1-3): p. 73-78.
20. Reilly, M., et al., *Electrocoagulation treatment of dairy processing and slaughterhouse wastewaters*. Energy Procedia, 2019. **161**: p. 343-351.
21. Bayar, S., et al., *The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method*. Desalination, 2011. **280**(1-3): p. 103-107.

22. Asaithambi, P., et al., *Performance evaluation of hybrid electrocoagulation process parameters for the treatment of distillery industrial effluent*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016. **104**: p. 406-412.
23. Bhagawan, D., et al., *Industrial solid waste landfill leachate treatment using electrocoagulation and biological methods*. *Desalin Water Treat*, 2017. **68**: p. 137-142.
24. Pérez, L.S., et al., *Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes*. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2016. **91**: p. 53-60.
25. Chen, L., et al., *Membrane distillation combined with electrocoagulation and electrooxidation for the treatment of landfill leachate concentrate*. *Separation and Purification Technology*, 2022. **291**: p. 120936.
26. De, S., T. Hazra, and A. Dutta, *Application of integrated sequence of air stripping, coagulation flocculation, electrocoagulation and adsorption for sustainable treatment of municipal landfill leachate*. *Cleaner Waste Systems*, 2022. **3**: p. 100033.
27. Hassani, G., et al., *Optimization of landfill leachate treatment process by electrocoagulation, electroflotation and sedimentation sequential method*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016. **11**(8): p. 6705-6718.
28. Top, S., et al., *Characterization and electrocaogulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant*. *Desalination*, 2011. **268**(1-3): p. 158-162.
29. Qadir, M., et al., *Reassessing irrigation water quality guidelines for sodicity hazard*. *Agricultural Water Management*, 2021. **255**: p. 107054.
30. Khong, L.X., et al., *Evaluation on groundwater quality of limestone aquifer in Kinta Valley, Perak for the use as irrigation water*. *Materials Today: Proceedings*, 2022. **66**: p. 3040-3043.
31. Peng, Y., *Perspectives on technology for landfill leachate treatment*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. **10**: p. S2567-S2574.
32. Dia, O., et al., *Strategical approach to prevent ammonia formation during electrocoagulation of landfill leachate obtained from a biofiltration process*. *Separation and Purification Technology*, 2017. **189**: p. 253-259.
33. Deng, Y. and J.D. Englehardt, *Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment*. *Waste management*, 2007. **27**(3): p. 380-388.
34. Foo, K. and B. Hameed, *An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process*. *Journal of hazardous materials*, 2009. **171**(1-3): p. 54-60.
35. Saleem, M., et al., *Assessment of dynamic membrane filtration for biological treatment of old landfill leachate*. *Journal of environmental management*, 2018. **213**: p. 27-35.
36. Moreno-Casillas, H.A., et al., *Electrocoagulation mechanism for COD removal*. *Separation and purification Technology*, 2007. **56**(2): p. 204-211.
37. Sanej, E. and N. Mokhtarani, *Leachate post-treatment by electrocoagulation process: Effect of polarity switching and anode-to-cathode surface area*. *Journal of Environmental Management*, 2022. **319**: p. 115733.
38. Gautam, P., et al., *Synergistic optimization of electrocoagulation process parameters using response surface methodology for treatment of hazardous waste landfill leachate*. *Chemosphere*, 2022. **290**: p. 133255.
39. Gautam, P. and S. Kumar, *Reduction of chemical oxygen demand through electrocoagulation: an exclusive study for hazardous waste landfill leachate*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022: p. 1-12.
40. Canizares, P., et al., *Modelling of wastewater electrocoagulation processes: Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters*. *Separation and Purification Technology*, 2008. **60**(2): p. 155-161.

41. Khandegar, V. and A.K. Saroha, *Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review*. Journal of environmental management, 2013. **128**: p. 949-963.
42. Linares-Hernández, I., et al., *A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater*. Journal of hazardous materials, 2010. **175**(1-3): p. 688-694.
43. Amokrane, A., C. Comel, and J. Veron, *Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation*. Water research, 1997. **31**(11): p. 2775-2782.
44. Garg, K.K. and B. Prasad, *Treatment of multicomponent aqueous solution of purified terephthalic acid wastewater by electrocoagulation process: optimization of process and analysis of sludge*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **60**: p. 383-393.
45. Das, P.P., M. Sharma, and M.K. Purkait, *Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: A review*. Separation and Purification Technology, 2022. **292**: p. 121058.
46. Garcia-Segura, S., et al., *Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **801**: p. 267-299.
47. Hakizimana, J.N., et al., *Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches*. Desalination, 2017. **404**: p. 1-21.
48. Daneshvar, N., et al., *Decolorization of CI Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)*. Journal of hazardous materials, 2007. **148**(3): p. 566-572.
49. Akyol, A., *Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation*. Desalination, 2012. **285**: p. 91-99.
50. Mahmad, M.K.N., et al., *Electrocoagulation process by using aluminium and stainless steel electrodes to treat total chromium, colour and turbidity*. Procedia Chemistry, 2016. **19**: p. 681-686.
51. Tang, C., et al., *Mechanism investigation on the enhanced photocatalytic oxidation of nonylphenol on hydrophobic TiO<sub>2</sub> nanotubes*. Journal of hazardous materials, 2020. **382**: p. 121017.
52. Poveda, M., Q. Yuan, and J. Oleszkiewicz, *The effectiveness of pretreatment methods on COD and ammonia removal from landfill leachate*. International journal of environmental Science and Development, 2016. **7**(4): p. 257.
53. Rabahi, A., E. Benchikh, and S. Arris, *Treatment of landfill leachate effluent by chemical coagulation and electrocoagulation: without correction of pH*. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2017. **3**(2).
54. Dia, O., et al., *Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials*. Chemosphere, 2017. **168**: p. 1136-1141.
55. Dia, O., et al., *Hybrid process, electrocoagulation-biofiltration for landfill leachate treatment*. Waste Management, 2018. **75**: p. 391-399.
56. Afsharnia, M., et al., *Sono-electrocoagulation of fresh leachate from municipal solid waste; simultaneous applying of iron and copper electrodes*. Int. J. Electrochem. Sci, 2018. **13**: p. 472-484.
57. Malinovic, B., T. Djuricic, and D. Bjelic, *Selection and consumption of electrode material for electrocoagulation of landfill leachate*. Journal of Environmental Protection and Ecology, 2017. **18**(1): p. 313-322.
58. Soomro, G.S., et al., *Efficient removal of refractory organics in landfill leachate concentrates by electrocoagulation in tandem with simultaneous electro-oxidation and in-situ peroxone*. Environmental research, 2020. **183**: p. 109249.
59. Guvenc, S.Y., K. Dincer, and G. Varank, *Performance of electrocoagulation and electro-Fenton processes for treatment of nanofiltration concentrate of biologically stabilized landfill leachate*. Journal of Water Process Engineering, 2019. **31**: p. 100863.

60. Kasmuri, N. and N.A.A. Tarmizi, *The treatment of landfill leachate by electrocoagulation to reduce heavy metals and ammonia-nitrogen*. International journal of engineering and technology, 2018. **7**: p. 109-112.
61. Djelal, H., Y. Lelievre, and C. Ricordel, *Combination of Electro-Coagulation and biological treatment by bioaugmentation for landfill leachate*. Desalination and Water Treatment, 2015. **54**(11): p. 2986-2993.
62. Mariam, T. and L.D. Nghiem, *Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes*. Desalination, 2010. **250**(2): p. 677-681.
63. Niza, N.M., et al., *Performance of batch electrocoagulation with vibration-induced electrode plates for landfill leachate treatment*. Journal of Water Process Engineering, 2020. **36**: p. 101282.
64. Alver, A. and L. Altaş, *Characterization and electrocoagulative treatment of landfill leachates: A statistical approach*. Process safety and environmental protection, 2017. **111**: p. 102-111.
65. de Pauli, A.R., et al., *New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(6): p. 5448-5459.
66. Gautam, P., S. Kumar, and S. Lokhandwala, *Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review*. Journal of Cleaner Production, 2019. **237**: p. 117639.
67. Huda, N., et al., *Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: effects of process parameters and optimization*. Journal of environmental management, 2017. **204**: p. 75-81.
68. Meidinariasty, A., et al. *Treatment of Leachate from Garbage using Electrocoagulation Type MP-P (MonoPolar-Paralel) Methode*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
69. Zailani, L.M., N.M. Amdan, and N. Zin. *Removal efficiency of electrocoagulation treatment using aluminium electrode for stabilized leachate*. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018. IOP Publishing.
70. Rusdianasari, R., et al. *Treatment of landfill leachate by electrocoagulation using aluminum electrodes*. in *MATEC web of conferences*. 2017. EDP Sciences.
71. Xu, B., S.M. Iskander, and Z. He, *Dominant formation of unregulated disinfection by-products during electrocoagulation treatment of landfill leachate*. Environmental research, 2020. **182**: p. 109006.
72. Tanyol, M., A. Ogedey, and E. Oguz, *COD removal from leachate by electrocoagulation process: treatment with monopolar electrodes in parallel connection*. Water science and technology, 2018. **77**(1): p. 177-186.
73. Malinovic, B., et al., *Treatment of Leachate by Electrocoagulation Using Iron Electrode*. Journal of Hazardous Materials, 2016. **154**(1-3).
74. Li, X., et al., *Landfill leachate treatment using electrocoagulation*. Procedia Environmental Sciences, 2011. **10**: p. 1159-1164.
75. İlhan, F., et al., *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*. Journal of hazardous materials, 2008. **154**(1-3): p. 381-389.
76. Fernandes, A., et al., *Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **144**: p. 514-520.
77. Bouhezila, F., et al., *Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor*. Desalination, 2011. **280**(1-3): p. 347-353.
78. Ricordel, C. and H. Djelal, *Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(3): p. 1551-1557.
79. Orkun, M.O. and A. Kuleyin, *Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012. **31**(1): p. 59-67.

80. Pirsahab, M., et al., *Evaluating the efficiency of electrochemical process in removing COD and NH<sub>4</sub>-N from landfill leachate*. Desalination and water treatment, 2016. **57**(15): p. 6644-6651.
81. Kabuk, H.A., et al., *Investigation of leachate treatment with electrocoagulation and optimization by response surface methodology*. CLEAN–Soil, Air, Water, 2014. **42**(5): p. 571-577.
82. MoayeriKashani, M., S.M. Soltani, and S. Sobri, *Treatment of a Malaysian leachate sample using electrocoagulation*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2012. **3**(1): p. 63.
83. Dan, N.H. and T. Le Luu, *Continuous flow sequencing bed biofilm reactor bio-digested landfill leachate treatment using electrocoagulation-persulfate*. Journal of Environmental Management, 2021. **297**: p. 113409.
84. Fu, S., et al., *Fe-C micro-electrolysis-electrocoagulation based on BFDA in the pre-treatment of landfill leachate: enhanced mechanism and electrode decay monitoring*. Science of The Total Environment, 2021. **781**: p. 146797.
85. Le, T.S., N.M. Dang, and D.T. Tran, *Performance of coupling electrocoagulation and biofiltration processes for the treatment of leachate from the largest landfill in Hanoi, Vietnam: Impact of operating conditions*. Separation and Purification Technology, 2021. **255**: p. 117677.
86. Abd Hamid, M.A., et al., *A continuous clinoptilolite augmented SBR-electrocoagulation process to remove concentrated ammonia and colour in landfill leachate*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **23**: p. 101575.
87. Tejera, J., et al., *Treatment of mature landfill leachate by electrocoagulation followed by Fenton or UVA-LED photo-Fenton processes*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. **119**: p. 33-44.
88. Sediqi, S., A. Bazargan, and S.A. Mirbagheri, *Consuming the least amount of energy and resources in landfill leachate electrocoagulation*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **22**: p. 101454.
89. Niza, N.M., et al., *Removal of ammoniacal nitrogen from old leachate using batch electrocoagulation with vibration-induced electrode plate*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(2): p. 105064.
90. Rahman, N.A., et al., *Experimental studies on continuous electrocoagulation treatment of peat water in Sarawak with copper electrodes*. International Journal of Integrated Engineering, 2021. **13**(2): p. 168-176.
91. Kamaraj, R. and S. Vasudevan, *Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution*. Chemical engineering research and design, 2015. **93**: p. 522-530.
92. Chen, G., *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Separation and purification Technology, 2004. **38**(1): p. 11-41.
93. Mouedhen, G., et al., *Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process*. Journal of hazardous materials, 2008. **150**(1): p. 124-135.
94. Kobya, M., O.T. Can, and M. Bayramoglu, *Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes*. Journal of hazardous materials, 2003. **100**(1-3): p. 163-178.
95. Mameri, N., et al., *Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes*. Water research, 1998. **32**(5): p. 1604-1612.
96. Merma, A.G., et al., *Treatment of oily wastewater from mining industry using electrocoagulation: fundamentals and process optimization*. Journal of Materials Research and Technology, 2020. **9**(6): p. 15164-15176.
97. Pulkka, S., et al., *Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water—a review*. Separation and Purification Technology, 2014. **132**: p. 252-271.
98. Galvão, N., J.B. de Souza, and C.M. de Sousa Vidal, *Landfill leachate treatment by electrocoagulation: Effects of current density and electrolysis time*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(5): p. 104368.



99. Sasson, M.B., W. Calmano, and A. Adin, *Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **171**(1-3): p. 704-709.
100. Núñez, J., et al., *Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry*. Journal of hazardous materials, 2019. **371**: p. 705-711.
101. Martinez-Villafane, J., C. Montero-Ocampo, and A. García-Lara, *Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water*. Journal of hazardous materials, 2009. **172**(2-3): p. 1617-1622.
102. Özyonar, F., Ö. Gökkuş, and M. Sabuni, *Removal of disperse and reactive dyes from aqueous solutions using ultrasound-assisted electrocoagulation*. Chemosphere, 2020. **258**: p. 127325.
103. Darvishi Cheshmeh Soltani, R., et al., *Electrocoagulation of textile wastewater in the presence of electro-synthesized magnetite nanoparticles: simultaneous peroxi-and ultrasonic-electrocoagulation*. Separation Science and Technology, 2020. **55**(5): p. 945-954.
104. He, C.-C., C.-Y. Hu, and S.-L. Lo, *Integrating chloride addition and ultrasonic processing with electrocoagulation to remove passivation layers and enhance phosphate removal*. Separation and Purification Technology, 2018. **201**: p. 148-155.
105. Asaithambi, P., et al., *Sono assisted electrocoagulation process for the removal of pollutant from pulp and paper industry effluent*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**: p. 5168-5178.
106. Zhang, H., et al., *Removal of tetracycline from livestock wastewater by positive single pulse current electrocoagulation: Mechanism, toxicity assessment and cost evaluation*. Science of the Total Environment, 2022. **810**: p. 151955.
107. Omwene, P. and M. Kobya, *Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: a comparative study*. Process Safety and Environmental Protection, 2018. **116**: p. 34-51.
108. Mussi, A., *Affinage de la microstructure et amélioration des propriétés mécaniques d'un alliage de magnésium par hyper-déformations*. 2003, Grenoble INPG.
109. Carrasco, C., et al., *Optimization of mechanical properties of Al-metal matrix composite produced by direct fusion of beverage cans*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **617**: p. 146-155.
110. Dalvand, A., et al., *Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **404**: p. 179-189.
111. Pankaj, B., et al., *Electrochemical treatment of aquaculture wastewater effluent and optimization of the parameters using response surface methodology*. Environmental Pollution, 2023: p. 121864.
112. Fseha, Y.H., J. Shaheen, and B. Sizirici, *Phenol contaminated municipal wastewater treatment using date palm frond biochar: Optimization using response surface methodology*. Emerging Contaminants, 2023: p. 100202.
113. Lozada, G.S.L., et al., *On the modeling and optimization of two-phase olive-oil washing wastewater treatment and polyphenols recovery by ceramic tubular microfiltration membranes*. Journal of Environmental Management, 2022. **316**: p. 115227.
114. Oumar, D., et al., *Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate*. Journal of environmental management, 2016. **181**: p. 477-483.
115. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. 2004: CRC press.
116. Tardy, Y. and K.M. Garrels, *A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974. **38**(7): p. 1101-1116.
117. Orozco, A. and S.P. Castro, *Remoción de color en aguas residuales del proceso de tinturado de una curtiembre mediante electrocoagulación*. Ingenium, 2012. **6**(12): p. 51-58.

118. Jafari, E., et al., *Impact of operating parameters of electrocoagulation-flotation on the removal of turbidity from synthetic wastewater using aluminium electrodes*. Minerals Engineering, 2023. **193**: p. 108007.
119. Nasrullah, M., et al., *Electrocoagulation treatment of raw palm oil mill effluent: Effect of operating parameters on floc growth and structure*. Journal of Water Process Engineering, 2020. **33**: p. 101114.
120. Zhang, J., et al., *Characterization and mechanism of p-nitrophenol removal based on modified nanoscale zero-valent iron electrocoagulation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023: p. 132520.
121. Biswas, B. and S. Goel, *Electrocoagulation and electrooxidation technologies for pesticide removal from water or wastewater: A review*. Chemosphere, 2022. **302**: p. 134709.
122. Suen, N.-T., et al., *Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(2): p. 337-365.
123. Devlin, T.R., et al., *Electrocoagulation of wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes*. Journal of hazardous materials, 2019. **368**: p. 862-868.
124. Carmona-Carmona, P.F., et al., *Industrial wastewater treatment using magnesium electrocoagulation in batch and continuous mode*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2020. **56**(3): p. 269-288.
125. Harif, T., M. Khai, and A. Adin, *Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics*. Water Research, 2012. **46**(10): p. 3177-3188.
126. An, C., et al., *Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review*. Science of the Total Environment, 2017. **579**: p. 537-556.
127. Kashani, M.R.K., et al., *Sequential treatment of landfill leachate by electrocoagulation/aeration, PMS/ZVI/UV and electro-Fenton: Performance, biodegradability and toxicity studies*. Journal of Environmental Management, 2023. **338**: p. 117781.
128. Hanay, Ö. and H. Hasar, *Effect of anions on removing Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in electrocoagulation process using aluminum electrodes*. Journal of hazardous materials, 2011. **189**(1-2): p. 572-576.
129. Simon, S., B.K. Suresh, and T. Anantha-Singh, *A sequential aerated electrocoagulation and peroxicoagulation process for the treatment of municipal stabilized landfill leachate by iron and graphite electrodes*. Chemosphere, 2023. **339**: p. 139692.
130. Rakocy, J.E., M.P. Masser, and T.M. Losordo, *Recirculating aquaculture tank production systems: aquaponics-integrating fish and plant culture*. 2016, Oklahoma Cooperative Extension Service.
131. Khiari, Z., et al., *Integration of biochar filtration into aquaponics: effects on particle size distribution and turbidity removal*. Agricultural Water Management, 2020. **229**: p. 105874.
132. Zaldivar-Díaz, J.M., et al., *Synergistic electrocoagulation-precipitation process using magnesium electrodes for denim wastewater treatment: Bifunctional support electrolyte effect*. Journal of Water Process Engineering, 2023. **51**: p. 103369.
133. Shivayogimath, C. and C. Watawati, *Treatment of solid waste leachate by electrocoagulation technology*. Int J Res Eng Technol, 2013. **2**: p. 266-269.
134. Vedrenne, M., et al., *Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment*. Journal of hazardous materials, 2012. **205**: p. 208-215.
135. Long, Y., et al., *Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation*. Chemosphere, 2017. **167**: p. 512-519.
136. Organization, W.H., *Guidelines for drinking-water quality*. Vol. 1. 2004: World Health Organization.
137. Garcia-Orozco, V.M., et al., *Solar-photovoltaic electrocoagulation of wastewater from a chocolate manufacturing industry: Anodic material effect (aluminium, copper and zinc) and life cycle assessment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(3): p. 107969.

138. Salinas-Echeverría, D.D., et al., *Evaluation of a continuous flow electrocoagulation reactor for turbidity removal from surface water*. Chemical Engineering Research and Design, 2023.
139. Igwegbe, C.A., et al., *Electrocoagulation-flocculation of aquaculture effluent using hybrid iron and aluminium electrodes: A comparative study*. Chemical Engineering Journal Advances, 2021. **6**: p. 100107.
140. Medvidović, N.V., et al., *Electrocoagulation treatment of compost leachate using aluminium alloy, carbon steel and zinc anode*. Applied Surface Science Advances, 2023. **15**: p. 100404.
141. Gamage, N.P. and S. Chellam, *Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration*. Journal of Membrane Science, 2011. **379**(1-2): p. 97-105.
142. Patel, P., S. Gupta, and P. Mondal, *Electrocoagulation process for greywater treatment: Statistical modeling, optimization, cost analysis and sludge management*. Separation and Purification Technology, 2022. **296**: p. 121327.
143. Khaled, B., et al., *Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(8): p. 1848-1859.
144. Que, Z., et al., *Effects of Mg addition on the Al<sub>6</sub> (Fe, Mn) intermetallic compounds and the grain refinement of  $\alpha$ -Al in Al-Fe-Mn alloys*. Materials Characterization, 2021. **171**: p. 110758.
145. Syam Babu, D., et al., *Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process*. Separation Science and Technology, 2020. **55**(17): p. 3195-3227.
146. Bener, S., et al., *Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study*. Process Safety and Environmental Protection, 2019. **129**: p. 47-54.
147. Kobya, M., et al., *Phosphorous removal from anaerobically digested municipal sludge centrate by an electrocoagulation reactor using metal (Al, Fe and Al-Fe) scrap anodes*. Process Safety and Environmental Protection, 2021. **152**: p. 188-200.
148. Kalia, S., et al., *Hybrid electrocoagulation and laccase mediated treatment for efficient decolorization of effluent generated from textile industries*. Environmental Research, 2023. **228**: p. 115868.
149. Kumar, D. and C. Sharma, *Paper industry wastewater treatment by electrocoagulation and aspect of sludge management*. Journal of Cleaner Production, 2022. **360**: p. 131970.
150. Hafez, O.M., et al., *Removal of scale forming species from cooling tower blowdown water by electrocoagulation using different electrodes*. Chemical Engineering Research and Design, 2018. **136**: p. 347-357.
151. Nasrullah, M., et al., *Electrode design for electrochemical cell to treat palm oil mill effluent by electrocoagulation process*. Environmental Technology & Innovation, 2018. **9**: p. 323-341.
152. Elazzouzi, M., et al., *A novel electrocoagulation process using insulated edges of Al electrodes for enhancement of urban wastewater treatment: techno-economic study*. Process Safety and Environmental Protection, 2018. **116**: p. 506-515.
153. Wellner, D.B., S.J. Couperthwaite, and G.J. Millar, *Influence of operating parameters during electrocoagulation of sodium chloride and sodium bicarbonate solutions using aluminium electrodes*. Journal of Water Process Engineering, 2018. **22**: p. 13-26.
154. Ayers, R.S. and D.W. Westcot, *Water quality for agriculture*. Vol. 29. 1985: Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome.
155. Zhao, P., et al., *Comparison of international standards for irrigation with reclaimed water*. Agricultural Water Management, 2022. **274**: p. 107974.
156. EPA, U., *Guidelines for water reuse*. Washington, DC, 2004. **450**.
157. AQSIO, S., *GB 20922-2007 The Reuse of Urban Recycling Water—Quality of Farmland Irrigation Water*. 2007.

158. Akbal, F. and S. Camci, *Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation*. Desalination, 2011. **269**(1-3): p. 214-222.
159. Al-Shannag, M., et al., *Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance*. Chemical Engineering Journal, 2015. **260**: p. 749-756.
160. Zhang, Z., et al., *A new strategy for evaluating the improvement effectiveness of degraded soil based on the synergy and diversity of microbial ecological function*. Ecological Indicators, 2021. **120**: p. 106917.
161. Niu, Z., et al., *Phytotoxicity and nutrition behavior of process water obtained from the hydrothermal carbonization of poultry litter and its effect on lettuce germination and growth*. Environmental Science and Pollution Research, 2021. **28**: p. 58123-58134.
162. Varnero, M.T., C. Rojas, and R. Orellana, *Índices de fitotoxicidad en residuos orgánicos durante el compostaje*. Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal, 2007. **7**(1): p. 28-37.
163. Kwarciak-Kozłowska, A. and K.L. Fijałkowski, *Efficiency assessment of municipal landfill leachate treatment during advanced oxidation process (AOP) with biochar adsorption (BC)*. Journal of Environmental Management, 2021. **287**: p. 112309.
164. Lyu, J., et al., *Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in Lactuca sativa L.* Ecotoxicology and environmental safety, 2018. **149**: p. 225-232.
165. Devesa-Rey, R., et al., *Toxicity of Anllóns River sediment extracts using microtox and the zucconi phytotoxicity test*. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2008. **80**: p. 225-230.
166. Anand, N. and S.G. Palani, *A comprehensive investigation of toxicity and pollution potential of municipal solid waste landfill leachate*. Science of The Total Environment, 2022. **838**: p. 155891.
167. Reyes-Calderón, A., et al., *Analytical and regulatory considerations to mitigate highly hazardous toxins from environmental matrices*. Journal of Hazardous Materials, 2022. **423**: p. 127031.
168. Rede, D., et al., *Ecotoxicological impact of two soil remediation treatments in Lactuca sativa seeds*. Chemosphere, 2016. **159**: p. 193-198.
169. Gao, M., et al., *Growth and antioxidant defense responses of wheat seedlings to di-n-butyl phthalate and di (2-ethylhexyl) phthalate stress*. Chemosphere, 2017. **172**: p. 418-428.
170. Nektarios, P.A., et al., *Impact of substrate depth and fertilizer type on growth, production, quality characteristics and heavy metal contamination of tomato and lettuce grown on urban green roofs*. Scientia Horticulturae, 2022. **305**: p. 111318.
171. Kong, Y., et al., *Multi-omics analysis provides insight into the phytotoxicity of chicken manure and cornstalk on seed germination*. Science of The Total Environment, 2023. **861**: p. 160611.